



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΝΑΝΟΎΛΙΚΩΝ ΒΙΟΜΙΜΗΤΙΚΑ  
ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΜΕΣΩ ΜΗΤΡΑΣ ΥΠΕΡΔΙΑΚΛΑΔΙΣΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΤΗΣ  
ΜΙΧΑΕΛΑΣ ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ**

**ΧΗΜΙΚΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ, 2023**

Ανάπτυξη και Εφαρμογές Υβριδικών Κεραμικών Νανοϋλικών Βιομημητικά Παραγόμενων μέσω  
Μήτρας Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΝΑΝΟΎΛΙΚΩΝ ΒΙΟΜΙΜΗΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΜΕΣΩ ΜΗΤΡΑΣ ΥΠΕΡΔΙΑΚΛΑΔΙΣΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΤΗΣ ΜΙΧΑΕΛΑΣ ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΤΣΕΤΣΕΚΟΥ ΑΘΗΝΑ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ (ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ)

ΚΟΡΔΑΤΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΠΑΝΙΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Τσετσέκου Αθηνά, καθηγήτρια της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών  
Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Κορδάτος Κωνσταντίνος, καθηγητής της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού  
Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Πάνιας Δημήτριος, καθηγητής της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών  
Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Χαλικιά Ηλιάνα, καθηγήτρια της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών  
του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Παπαπαρασκευάς Ιωσήφ, καθηγητής της Ιατρικής Σχολής Αθηνών του Εθνικού και  
Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών

Αγαθόπουλος Συμεών, καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του  
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Καρακασίδης Μιχαήλ, καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του  
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων



Η ερευνητική εργασία υποστηρίχτηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.) στο πλαίσιο της Δράσης «Υποτροφίες ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. Υποψήφιων Διδασκόντων» (Αριθμός Υποτροφίας:1091)

(Υπογραφή)

.....

Μιχαέλα Παπαγεωργίου

Διδάκτωρ Μηχανικός ΕΜΠ

©2023 - All Rights Reserved

## Πρόλογος-Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. υπό την ακαδημαϊκή επίβλεψη της καθηγήτριας κ. Αθηνάς Τσετσέκου, καθηγήτριας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Μέρος των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Οργανωμένων Υπερμοριακών Νανοϋλικών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης & Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» και παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 5. Οι μελέτες αντιμικροβιακής δράσης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Μικροβιολογίας, της Ιατρικής Σχολής στο Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών (Ι. Παπαπαρασκευάς). Φτάνοντας στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τα άτομα τα οποία συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου, κ. Αθηνά Τσετσέκου, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, για την διαρκή παρουσία της κατά την εκπόνηση αυτής της διατριβής προσφέροντάς μου απλόχερα τις επιστημονικές της συμβουλές, λειτουργώντας ως πρότυπο για εμένα, αλλά και για την στήριξή της σε ακαδημαϊκό και προσωπικό επίπεδο, φωτίζοντας πάντα το δρόμο της επιστημονικής αναζήτησης πάντα με σεβασμό στην επιστημονική αλήθεια αλλά και στον άνθρωπο. Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής μου επιτροπής και πιο συγκεκριμένα τον κ. Πάνια Δημήτριο, καθηγητή της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και τον κ. Κορδάτο Κωνσταντίνο, καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της 7μελούς εξεταστικής επιτροπής, την καθηγήτρια της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Ηλιάνα Χαλικιά, τον καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Συμεών Αγαθόπουλο, τον καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Μιχαήλ Καρακασίδη αλλά και τον καθηγητή της Ιατρικής Σχολής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών Ιωσήφ Παπαπαρασκευά για την τιμή που μου έκαναν να αποτελέσουν μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής.

Θα ήθελα στο σημείο αυτό να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον κύριο Ιωσήφ Παπαπαρασκευά, καθώς η συμβολή του για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας ήταν καθοριστικής σημασίας. Επίσης θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου απέναντι στην Δρ. Κίτσου Ιωάννα για όλες τις απαντήσεις που μου έδινε στα ερωτήματά μου χωρίς να μου στερεί ποτέ το ταξίδι της μάθησης και για το ότι βρισκόταν πάντα στο πλευρό μου. Επίσης ευχαριστώ την Δρ. Ελένη Ρούση για την άψογη συνεργασία και επιστημονική καθοδήγηση, την Παρασκευή Γκομόζα για όλες τις στιγμές που περάσαμε μαζί, την Δρ. Παναγιώτα Αγγελοπούλου για τη στήριξή της και τη θετική της διάθεση βρίσκοντας σε όλα λύσεις, την Αναστασία Αλιβιζάτου, τη Βασιλική Παπαλουκά, το Γεώργιο Δημητρακόπουλο, τον Αλέξανδρο Κονταράτο, τον Δημήτριο Κοντοδίνα, τον Παναγιώτη Αλεξόπουλο, την Μαρία Κούτση αλλά και όλα τα μέλη του εργαστηρίου για το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας και δημιουργικότητας στο οποίο συνέβαλλαν. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ιωάννη Χαραλαμπίτα, μέλος ΕΤΕΠ, για την προθυμία του να επιλύει τα τεχνικά/ηλεκτρολογικά θέματα του εργαστηρίου εξασφαλίζοντας την ομαλή λειτουργία των εργαστηριακών συσκευών.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας για τη στήριξη της παρούσας διδακτορικής διατριβής μέσω της 2<sup>ης</sup> Προκήρυξης Υποτροφιών ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. για Υποψήφιους Διδάκτορες.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου, τους γονείς μου, την αδερφή μου και ιδιαίτερα το σύζυγό μου Κωστή για τη στήριξη και την αγάπη που έλαβα από αυτούς όλα αυτά τα χρόνια.

## Περίληψη

Ο στόχος της παρούσας διατριβής είναι η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός υβριδικών οργανικών/ανόργανων πολυλειτουργικών νανοϋλικών πυρήνα - κελύφους, τα οποία διαθέτουν καταλυτικές και αντιβακτηριακές ιδιότητες. Τα υλικά αυτά αποτελούνται από ένα μεταλλικό πυρήνα αργύρου και ένα περίβλημα πυριτίας ή από έναν αδρανή πυρήνα διοξειδίου του πυριτίου στον οποίο ενσωματώνονται νανοσωματίδια αργύρου ή νανοσωματίδια αργύρου - δημητριάς. Το υπόστρωμα αλλά και το κέλυφος των υλικών αυτών παράγονται βιομημητικά σε πολυμερική μήτρα, με κύριο πολυμερές την υπερδιακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη και εναλλακτικά την γραμμική πολυ(αιθυλενο)γλυκόλη. Ο χαρακτηρισμός των υλικών πραγματοποιήθηκε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης, φασματοσκοπίας ορατού – υπεριώδους, φασματοσκοπίας υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier, περίθλασης ακτίνων-Χ και το επιφανειακό φορτίο των υλικών εξετάστηκε μέσω ανάλυσης ζ-δυναμικού. Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται επίσης οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με στόχο την αξιολόγηση των καταλυτικών ιδιοτήτων για πρότυπες αντιδράσεις οργανικών ρύπων αλλά και των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων των υλικών αυτών είτε σε μορφή κόνεως είτε ως επικάλυψη σε πορώδη υποστρώματα όπως το χαρτί. Τα υλικά αυτά περιλαμβάνουν νανοκόνεις υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης – αργύρου- πυριτίας ( $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ ), νανοκόνεις πυρήνα – κελύφους υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης – πυριτίας αργύρου ( $\text{SiO}_2@\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ), αιωρήματα υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης – πυριτίας αργύρου ( $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ ) και αιωρήματα πολυ(αιθυλενο)γλυκόλης – πυριτίας αργύρου/δημητριάς ( $\text{SiO}_2@\text{Ag}/\text{CeO}_2$ ). Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης επιβεβαίωσαν τη σύνθεση αποδοτικών και επαναχρησιμοποιούμενων καταλυτών που οδηγούν στην ολοκλήρωση της αντίδρασης αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου σε λιγότερο από 1h. Τέλος, τα υλικά αυτά εμφανίζουν αντιμικροβιακή δράση έναντι Gram-αρνητικών βακτηρίων ή/και Gram-θετικών βακτηρίων ανάλογα με τη δομή και τη σύστασή τους.

## Abstract

The aim of this thesis is to synthesize and study well defined, hybrid, organic - inorganic, multifunctional core-shell nanomaterials that exhibit catalytic and antibacterial properties. These materials comprise a metallic nano-core, which is surrounded by a silica nano-shell, or a silica core decorated with silver and silver/cerium oxide nanoparticles. The biomimetic synthesis of the core and the shell is accomplished by employing a dendritic polymer, hyperbranched poly(ethylene)imine and a linear polymer poly(ethylene)glycol. The samples were examined by Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy, X-ray diffraction analysis, ζ-potential analysis, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Ultraviolet-visible Spectroscopy. The measurements that were conducted in order to assess the potential of these materials to act as catalytic compounds for moder reactions (nano-powders, coatings of porous substrates such as filter paper) of aqueous pollutants and as antibacterial agents are also presented. The samples included core-shell poly(ethylene)imine-silver- silica nano-powders ( $\text{Ag@SiO}_2$ ), a poly(ethylene)imine core - shell silica-silver colloid ( $\text{SiO}_2\text{@Ag}$ ), core-shell silica - silver nano-powders ( $\text{SiO}_2\text{@Ag/Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) and a poly(ethylene)glycol suspension of silica – silver-cerium oxide nanoparticles ( $\text{SiO}_2\text{@Ag/CeO}_2$ ). The results obtained by this analysis confirmed the synthesis of reusable catalytic compounds that allow the complete reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol with excess sodium borohydride within an hour. Moreover, these compounds exhibited antibacterial activity Gram-negative and/or Gram-positive bacteria based on their structure and composition.



## Κατάλογος Περιεχομένων

Κεφάλαιο 1. Νανοεπιστήμη και Νανοτεχνολογία .....	23
Κεφάλαιο 1.1. Εισαγωγή .....	23
Κεφάλαιο 1.2. Ιστορική Αναδρομή.....	24
Κεφάλαιο 1.3. Συμβολή Νανοτεχνολογίας στο Σύγχρονο Κόσμο.....	25
Κεφάλαιο 1.3.1. Εισαγωγή .....	25
Κεφάλαιο 1.3.2. Ιατρική .....	26
Κεφάλαιο 1.3.3. Ενέργεια – Περιβάλλον .....	28
Κεφάλαιο 1.3.4. Πληροφορική – Τηλεπικοινωνία.....	30
Κεφάλαιο 1.3.5. Βιομηχανία Τροφίμων.....	31
Κεφάλαιο 1.3.6. Βιομηχανία Καλλυντικών .....	33
Κεφάλαιο 1.4. Νανοδομές .....	35
Κεφάλαιο 1.4.1. Εισαγωγή .....	35
Κεφάλαιο 1.4.2. Ταξινόμηση βάσει διαστάσεων .....	37
Κεφάλαιο 1.4.3. Ταξινόμηση βάσει χημικής σύστασης .....	38
Κεφάλαιο 1.5. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου .....	42
Κεφάλαιο 2. Σχεδιασμός και Σύνθεση Νανοϋλικών .....	48
Κεφάλαιο 2.1. Εισαγωγή .....	48
Κεφάλαιο 2.1.1. Μέθοδος Sol-Gel .....	52
Κεφάλαιο 2.1.2. Μέθοδος Καταβύθισης.....	60
Κεφάλαιο 2.2. Βιομημητικές Μέθοδοι .....	67
Κεφάλαιο 2.3. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου .....	68
Κεφάλαιο 3. Νανοσωματίδια Πυρήνα – Κελύφους.....	71
Κεφάλαιο 3.1. Γενικά Χαρακτηριστικά Νανοσωματιδίων Πυρήνα – Κελύφους .	71
Κεφάλαιο 3.2. Νανοσωματίδια Πυρήνα – Κελύφους Πυριτίας-Αργύρου.....	79

Κεφάλαιο 3.2.1. Εισαγωγή .....	79
Κεφάλαιο 3.2.2. Βιοεφαρμογές Νανοσωματιδίων Πυρήνα – Κελύφους Πυριτίας – Αργύρου .....	79
Κεφάλαιο 3.3. Εφαρμογές Νανοσωματιδίων Πυρήνα – Κελύφους Πυριτίας-Αργύρου στη Διαχείριση της Περιβαλλοντικής Ρύπανσης .....	93
Κεφάλαιο 3.3.1. Εισαγωγή .....	93
Κεφάλαιο 3.4. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου .....	102
Κεφάλαιο 4. Χαρακτηρισμός Νανοσωματιδίων Πυρήνα – Κελύφους .....	113
Κεφάλαιο 4.1. Εισαγωγή .....	113
Κεφάλαιο 4.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης .....	114
Κεφάλαιο 4.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης.....	118
Κεφάλαιο 4.4. Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-Χ.....	120
Κεφάλαιο 4.5. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier.....	123
Κεφάλαιο 4.6. Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους .....	125
Κεφάλαιο 4.7. Ανάλυση ζ-Δυναμικού .....	127
Κεφάλαιο 4.8. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου .....	131
Κεφάλαιο 5. Σύνθεση καταλυτικών νανοδομών με πυρήνα υπερδιακλαδισμένης πολύ(αιθυλεν)ιμίνης – αργύρου και κέλυφος αργύρου (HBPEI-Ag@SiO <sub>2</sub> ).....	134
Κεφάλαιο 5.1. Σύνοψη εργασίας .....	134
Κεφάλαιο 5.2. Υλικά και Μέθοδοι .....	135
Κεφάλαιο 5.2.1. Υλικά .....	135
Κεφάλαιο 5.2.2. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Νανοδομών.....	135
Κεφάλαιο 5.2.3. Μέθοδοι Σύνθεσης Υβριδικών Υλικών .....	136
Κεφάλαιο 5.3. Αποτελέσματα και Συζήτηση .....	139
Κεφάλαιο 5.3.1. Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Ορατού-Υπεριώδους .....	139
Κεφάλαιο 5.3.2. Αποτελέσματα Ανάλυσης ζ-δυναμικού.....	142

Κεφάλαιο 5.3.3. Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier .....	145
Κεφάλαιο 5.3.4. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης-Στοιχειακής Ανάλυσης .....	147
Κεφάλαιο 5.3.5. Αξιολόγηση Καταλυτικών Ιδιοτήτων .....	149
Κεφάλαιο 5.3.6. Ανάκτηση και Επαναχρησιμοποίηση Καταλύτη .....	158
Κεφάλαιο 5.4. Συμπεράσματα .....	160
Κεφάλαιο 5.5. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου .....	160
Κεφάλαιο 6. Σύνθεση νανοδομών με πυρήνα υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης – πυριτίας και κέλυφος συμπλόκων αργύρου (HBPEI-SiO <sub>2</sub> @Ag) με καταλυτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες .....	163
Κεφάλαιο 6.1. Σύνοψη εργασίας .....	163
Κεφάλαιο 6.2. Εισαγωγή .....	164
Κεφάλαιο 6.3. Υλικά και Μέθοδοι .....	166
Κεφάλαιο 6.3.1. Υλικά .....	166
Κεφάλαιο 6.3.2. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Νανοδομών .....	167
Κεφάλαιο 6.3.3. Μέθοδοι Σύνθεσης Υβριδικών Υλικών .....	171
Κεφάλαιο 6.4. Αποτελέσματα και Συζήτηση .....	174
Κεφάλαιο 6.4.1. Σύνθεση νανοσφαιριδίων πυριτίας .....	174
Κεφάλαιο 6.4.2. Σύνθεση νανοσφαιριδίων πυριτίας-αργύρου με πρόσθετο αναγωγικό μέσο .....	177
Κεφάλαιο 6.4.3. Σύνθεση νανοσφαιριδίων πυριτίας-αργύρου με διπτανθρακικό νάτριο .....	181
Κεφάλαιο 6.4.4. Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier .....	184
Κεφάλαιο 6.4.5. Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ .....	185
Κεφάλαιο 6.4.6. Αξιολόγηση Καταλυτικών Ιδιοτήτων .....	186

Κεφάλαιο 6.4.7. Ανάκτηση και Επαναχρησιμοποίηση Καταλύτη .....	191
Κεφάλαιο 6.4.8. Αξιολόγηση Αντιμικροβιακών Ιδιοτήτων.....	196
Κεφάλαιο 6.5. Συμπεράσματα.....	211
Κεφάλαιο 6.6. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου .....	212
Κεφάλαιο 7. Σύνθεση αιωρημάτων νανοδομών πυρήνα - κελύφους με πυρήνα υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης – πυριτίας και κέλυφος συμπλόκων αργύρου (HBPEI-SiO <sub>2</sub> @Ag) με καταλυτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες.....	218
Κεφάλαιο 7.1. Σύνοψη εργασίας .....	218
Κεφάλαιο 7.2. Εισαγωγή .....	219
Κεφάλαιο 7.3. Υλικά και Μέθοδοι .....	221
Κεφάλαιο 7.3.1. Υλικά .....	221
Κεφάλαιο 7.3.2. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Νανοδομών.....	221
Κεφάλαιο 7.3.3. Μέθοδοι Σύνθεσης Υβριδικών Υλικών .....	224
Κεφάλαιο 7.4. Αποτελέσματα και Συζήτηση .....	227
Κεφάλαιο 7.4.1. Σύνθεση αιωρήματος πυριτίας-αργύρου.....	227
Κεφάλαιο 7.4.2. Αποτελέσματα Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης....	231
Κεφάλαιο 7.4.3. Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier .....	233
Κεφάλαιο 7.4.4. Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ.....	236
Κεφάλαιο 7.4.5. Ανάλυση ζ-δυναμικού .....	237
Κεφάλαιο 7.4.6. Αξιολόγηση Καταλυτικών Ιδιοτήτων.....	238
Κεφάλαιο 7.4.7. Ανάκτηση και Επαναχρησιμοποίηση Καταλύτη .....	242
Κεφάλαιο 7.4.8. Αξιολόγηση Αντιμικροβιακών Ιδιοτήτων.....	244
Κεφάλαιο 7.5. Συμπεράσματα.....	259
Κεφάλαιο 7.6. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου .....	260
Κεφάλαιο 8. Σύνθεση αιωρημάτων Πυριτίας – Αργύρου -Δημητριάς σε πολυμερική μήτρα πολυ(αιθυλενο)γλυκόλης .....	265

Κεφάλαιο 8.1.	Σύνοψη εργασίας .....	265
Κεφάλαιο 8.2.	Εισαγωγή .....	265
Κεφάλαιο 8.3.	Υλικά και Μέθοδοι .....	266
Κεφάλαιο 8.3.1.	Υλικά .....	266
Κεφάλαιο 8.3.2.	Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Δειγμάτων .....	266
Κεφάλαιο 8.3.3.	Μέθοδοι Σύνθεσης Δειγμάτων .....	268
Κεφάλαιο 8.4.	Αποτελέσματα και Συζήτηση .....	269
Κεφάλαιο 8.4.1.	Σύνθεση Αιωρήματος Πυριτίας - Δημητρίας - Αργύρου.....	269
Κεφάλαιο 8.4.2.	Αποτελέσματα Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Διέλευσης ...	270
Κεφάλαιο 8.4.3.	Ανάλυση ζ-δυναμικού .....	271
Κεφάλαιο 8.4.4.	Αξιολόγηση Καταλυτικών Ιδιοτήτων.....	272
Κεφάλαιο 8.4.5.	Ανάκτηση και Επαναχρησιμοποίηση Καταλύτη .....	273
Κεφάλαιο 8.4.6.	Αξιολόγηση Αντιμικροβιακών Ιδιοτήτων.....	274
Κεφάλαιο 8.5.	Συμπεράσματα.....	290
Κεφάλαιο 8.6.	Βιβλιογραφία .....	290
Κεφάλαιο 9.	Σύνοψη - Συμπεράσματα – Προτάσεις για Μελλοντική έρευνα .....	292
Κεφάλαιο 9.1.	Σύνοψη – Συμπεράσματα.....	292
Κεφάλαιο 9.2.	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....	295

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1. Εφαρμογές Νανοϋλικών στη ιατρική <sup>19</sup> .....	27
Εικόνα 1.2. Εφαρμογές Νανοτεχνολογίας στην προστασία του περιβάλλοντος <sup>20</sup> .....	29
Εικόνα 1.3. Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Οργανικών ρύπων παρουσία νανοϋλικών <sup>20</sup> . .....	30
Εικόνα 1.4. Πλακέτα Πυριτίου Photo by Laura Ockel on Unsplash. ....	31
Εικόνα 1.5. Εφαρμογές Νανοτεχνολογίας στη Βιομηχανία Τροφίμων <sup>31</sup> . ....	33
Εικόνα 1.6. Επιφανειακά τροποποιημένα νανοσωματίδια τιτανίας ως φίλτρα απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας σε αντηλιακά προϊόντα <sup>34</sup> . ....	34
Εικόνα 1.7. Κατηγοριοποίηση Νανοϋλικών βάσει προέλευσης, διαστάσεων, σύστασης και βαθμού διασποράς <sup>39</sup> .....	36
Εικόνα 1.8. Ταξινόμηση Νανοϋλικών βάσει διαστάσεων (Μηδενικής Διάστασης, Μονοδιάστατα, 2-Διαστάσεων, 3-Διαστάσεων. ....	38
Εικόνα 2.1. Κατηγοριοποίηση Νανοϋλικών βάσει μεθόδου σύνθεσης <sup>1</sup> . ....	49
Εικόνα 2.2. Πορεία Υδρόλυσης Τετρα(αιθοξυ)σιλανίου.....	55
Εικόνα 2.3. Υδατική Συμπύκνωση.....	56
Εικόνα 2.4. Αλκοολική Συμπύκνωση.....	56
Εικόνα 2.5. Διάγραμμα Ελεύθερης Ενέργειας κατά το στάδιο της πυρήνωσης και γραφική απεικόνιση της κρίσιμης ακτίνας και της κρίσιμης ελεύθερης ενέργειας. <sup>16</sup> ..	63
Εικόνα 2.6. Διάγραμμα Ελεύθερης Ενέργειας κατά το στάδιο της πυρήνωσης και γραφική απεικόνιση των σταδίων πυρήνωσης και ανάπτυξης όπως προτάθηκε από τους Lamer και Dinega <sup>1</sup> .....	64
Εικόνα 2.7. Σχηματική απεικόνιση ομογενούς(a) και ετερογενούς (b) πυρήνωσης και ανάπτυξης στερεών σωματιδίων σε συνάρτηση με το χρόνο <sup>1</sup> . ....	64
Εικόνα 3.1. Συνήθεις Δομές νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους : A) σφαιρική δομή μονοστρωματικού υλικού πυρήνα-κελύφους, B) σφαιρική δομή πυρήνα πολυστρωματικού κελύφους C) πολυγωνική δομή πυρήνα-κελύφους, D) επικάλυψη	

νανοδομημένου πυρήνα με νανοσωματίδια, Ε) δομή πυρήνα-κελύφους έπειτα από αφαίρεση του πυρήνα, F) πολυστρωματική δομή πυρήνα-κελύφους έπειτα από αφαίρεση του πυρήνα, G) δομή κινητού πυρήνα-κελύφους, Η) δομή πολλαπλών πυρήνα-κελύφους, Ι) νανοσωματίδια πυρήνα – κελύφους ακανόνιστου σχήματος, J) ραβδοειδής δομή πυρήνα- κελύφους. (Khatami, et al., 2018) <sup>2</sup> .....	72
Εικόνα 3.2. Κατηγοριοποίηση ημιαγωγίμων νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους βάσει ζωνών αγωγιμότητας. Τα άνω και κάτω άκρα των ορθογωνίων αντιστοιχούν στα άκρα των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους του πυρήνα (μπλε) και του κελύφους αντίστοιχα (κόκκινο). Πηγή:Akcook8, CC BY-SA3.0< <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0</a> >, via Wikimedia Commons. ....	76
Εικόνα 3.3. Καταγεγραμμένες απώλειες ζωής με άμεση ή έμμεση συσχέτιση με ανθεκτικά στελέχη μικροοργανισμών, 2019 <sup>20</sup> .....	81
Εικόνα 3.4. Καταγεγραμμένα ποσοστά θανάτων με άμεση (Α) ή έμμεση (Β) συσχέτιση με ανθεκτικά στελέχη βακτηρίων για τα 6 κυριότερα παθογόνα ανά περιοχή παγκόσμιου επιδημιολογικού φορτίου, 2019 <sup>20</sup> .....	82
Εικόνα 3.5. Δομή γραμμικής και διακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης <sup>49</sup> .....	89
Εικόνα 3.6. Συμπλοκοποίηση ιόντων αργύρου με της αμινο-ομάδες της υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης. ....	89
Εικόνα 3.7. Μέθοδοι Σύνθεσης Υβριδικών Νανοσωματιδίων Πυρήνα Κελύφους <sup>54</sup> ...	91
Εικόνα 3.8. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας <sup>74</sup> .....	97
Εικόνα 3.9. Πιθανές αλληλεπιδράσεις υποστρώματος - φωτοκαταλυτικού υλικού. 1)Αναγωγή, 2)Οξειδωση, 3)Οξειδοαναγωγή, 4)Καμία αντίδραση <sup>72</sup> .....	98
Εικόνα 4.1. Διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. Πηγή:(File:Schema MEB (it).svg: User:Steff, modified by User:ARTEderivative work MarcoTolo, CC BY-SA 1.0 <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0</a> .....	117
Εικόνα 4.2. Διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης. Πηγή: Eric Kvaalen, CC BY-SA 4.0 <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0</a> .....	119
Εικόνα 4.3. Συσχέτιση απόστασης κρυσταλλικών επιπέδων με τη γωνία περίθλασης ακτίνων-Χ <sup>9</sup> .....	121

Εικόνα 4.4. Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ Bruker D8 Focus της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών (Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο). .....	122
Εικόνα 4.5. Σχηματική απεικόνιση ιονικής συγκέντρωσης και διαφοράς δυναμικού σε συνάρτηση της απόστασης από την επιφάνεια φορτισμένου σωματιδίου το οποίο βρίσκεται διεσπαρμένο σε άλλη φάση. Πηγή: Modified and converted to SVG by Mjones1984. Original work by Larryisgood.....	129
Εικόνα 5.1. Πορεία βιομημητικής σύνθεσης νανοϋλικών με πυρήνα νανοσωματίδια αργύρου και κέλυφος πυριτίας σε μήτρα υπερδιακλαδισμένης πολύ(αιθυλεν)ιμίνης. ....	138
Εικόνα 5.2. Κινητική σχηματισμού νανοσωματιδίων αργύρου για πολύ(αιθυλεν)ιμίνη τεσσάρων μοριακών βαρών (2000, 5000, 25000, 750000).....	141
Εικόνα 5.3. Κινητική Σχηματισμού νανοσωματιδίων αργύρου σε υπερδιακλαδισμένη πολύ(αιθυλεν)ιμίνη μοριακού βάρους 2000, 5000, 25000 και 750000. ....	141
Εικόνα 5.4. Αποτελέσματα ζ-δυναμικού για τα υλικά πυριτίας -υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης, πυριτίας -υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης-αργύρου και πυριτίας- αργύρου έπειτα από αφαίρεση του πολυμερούς. <sup>7,8</sup> .....	143
Εικόνα 5.5. Φάσμα Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier για νανοσωματίδια πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης μοριακού βάρους 25000 για τα τρία ρυθμιστικά διαλύματα.....	147
Εικόνα 5.6. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Στοιχειακής ανάλυσης για τα νανοσωματίδια αργύρου-πυριτίας-υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης μοριακών βαρών 2000,5000, 2500 και 750000 από τα αριστερά προς τα δεξιά για συνθέσεις βασισμένες σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών.....	148
Εικόνα 5.7. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Στοιχειακής ανάλυσης για τα νανοσωματίδια αργύρου-πυριτίας-υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης μοριακών βαρών 2000,5000, 2500 και 750000 από τα αριστερά προς τα δεξιά για συνθέσεις βασισμένες σε ρυθμιστικό διάλυμα Hesper. ....	148
Εικόνα 5.8. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Στοιχειακής ανάλυσης για τα νανοσωματίδια αργύρου-πυριτίας-υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης μοριακών βαρών 2000,5000, 2500 και 750000 από τα αριστερά προς τα δεξιά για συνθέσεις βασισμένες σε ρυθμιστικό διάλυμα Trisma.....	149



Εικόνα 5.9. Φάσμα απορρόφησης κατά τη διάρκεια Αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροανιλίνη σε φαινυλδιαμίνη. <sup>7,8</sup> .....	153
Εικόνα 5.10. Φάσμα απορρόφησης κατά τη διάρκεια Αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη. <sup>7,8</sup> .....	153
Εικόνα 5.11. Μεταβολή των συγκεντρώσεων των ρύπων ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης συναρτήσει του χρόνου. <sup>7,8</sup> .....	154
Εικόνα 5.12. Επίδραση της ποσότητας αναγωγικού στην Κινητική Αναγωγής των ρύπων. <sup>7,8</sup> .....	155
Εικόνα 5.13. Λογαριθμική μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου 4-νιτροφαινόλης. <sup>7,8</sup> .....	156
Εικόνα 5.14. Λογαριθμική μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου 4-νιτροανιλίνη. <sup>7,8</sup> .....	156
Εικόνα 5.15. Λογαριθμική μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου 4-νιτροφαινόλης για τα δείγματα έπειτα από πύρωση. <sup>7,8</sup> .....	157
Εικόνα 5.16. Λογαριθμική μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου 4-νιτροανιλίνη έπειτα από πύρωση. <sup>7,8</sup> .....	158
Εικόνα 5.17. Φάσμα απορρόφησης κατά το δεύτερο καταλυτικό κύκλο. <sup>7,8</sup> .....	159
Εικόνα 5.18. Φάσμα απορρόφησης κατά τον τρίτο καταλυτικό κύκλο. <sup>7,8</sup> .....	159
Εικόνα 6.1. Μικρογραφίες δειγμάτων για συγκεντρώσεις φωσφορικών 0-100mM. ....	176
Εικόνα 6.2. Μικρογραφίες SEM, TEM για το πυριτίας – αργύρου στο οποίο η αναγωγή των ιόντων αργύρου σε μεταλλικό άργυρο υποβοηθήθηκε από NaBH <sub>4</sub> . ....	177
Εικόνα 6.3. Μικρογραφίες TEM για το πυριτίας – αργύρου στο οποίο η αναγωγή των ιόντων αργύρου σε μεταλλικό άργυρο υποβοηθήθηκε από ασκορβικό οξύ.....	178
Εικόνα 6.4. Πορεία Αναγωγής για διάστημα αναγωγής 0h, 1h, 2h, 3h. ....	179
Εικόνα 6.5. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Στοιχειακής Ανάλυσης.....	179
Εικόνα 6.6. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης.....	180
Εικόνα 6.7. Αποτελέσματα Στοιχειακής Ανάλυσης.....	180

Εικόνα 6.8. Μικρογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Στοιχειακή Ανάλυση Δείγματος. ....	182
Εικόνα 6.9. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης και στοιχειακής ανάλυσης. ....	183
Εικόνα 6.10. Φάσμα Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier για νανοσωματίδια πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης – αργύρου. ....	185
Εικόνα 6.11. Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ. ....	186
Εικόνα 6.12. Φάσμα Αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περίσσειας του βοροϋδριδίου του νατρίου απουσία καταλύτη. ....	188
Εικόνα 6.13. Φάσμα απορρόφησης κατά τη διάρκεια καταλυτικής Αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη υπό έκθεση σε ηλιακό φως. ....	189
Εικόνα 6.14. Συσχέτιση του χρόνου της αντίδρασης (s) με το λογαριθμικό λόγο απορρόφησης σε δεδομένη χρονική στιγμή προς την αρχική απορρόφηση $\ln(C/C_0)$ κατά τον πρώτο καταλυτικό κύκλο. ....	189
Εικόνα 6.15. Φάσμα απορρόφησης κατά τη διάρκεια Αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη υπό έκθεση σε ηλιακό φως με παράλληλη θέρμανση στους 40°C απουσία φωτοκαταλύτη. ....	190
Εικόνα 6.16. Φάσμα απορρόφησης κατά το δεύτερο καταλυτικό κύκλο. ....	191
Εικόνα 6.17. Συσχέτιση του χρόνου της αντίδρασης (s) με το λογαριθμικό λόγο απορρόφησης σε δεδομένη χρονική στιγμή προς την αρχική απορρόφηση $\ln(C/C_0)$ κατά τον δεύτερο καταλυτικό κύκλο. ....	192
Εικόνα 6.18. Φάσμα απορρόφησης κατά τον τρίτο καταλυτικό κύκλο. ....	193
Εικόνα 6.19. Συσχέτιση του χρόνου της αντίδρασης (s) με το λογαριθμικό λόγο απορρόφησης σε δεδομένη χρονική στιγμή προς την αρχική απορρόφηση $\ln(C/C_0)$ κατά τον τρίτο καταλυτικό κύκλο. ....	193
Εικόνα 6.20. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα $t=0h$ (αριστερά) και $t=22h$ . ....	196
Εικόνα 6.21. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα $t=0h$ (αριστερά) και $t=22h$ . ....	197
Εικόνα 6.22. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα $t=0h$ (αριστερά) και $t=22h$ . ....	198
Εικόνα 6.23. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα $t=0h$ (αριστερά) και $t=22h$ . ....	200

Εικόνα 6.24. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα $t=22h$ . .....	201
Εικόνα 6.25. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα $t=22h$ . .....	202
Εικόνα 6.26. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα $t=22h$ . .....	203
Εικόνα 6.27. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα $t=22h$ . .....	204
Εικόνα 6.28. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i> με θετικό δείγμα ελέγχου. ....	205
Εικόνα 6.29. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i> με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την πρώτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.....	207
Εικόνα 6.30. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i> με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την πρώτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.....	208
Εικόνα 6.31. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i> με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την πρώτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.....	209
Εικόνα 6.32. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i> με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την πρώτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.....	210
Εικόνα 6.33. Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων ανάλυσης διάχυσης δίσκων, υπολογισμού ζώνης αναστολής και ελάχιστης ανασταλτικής πυκνότητας από τα αριστερά προς τα δεξιά. ....	211
Εικόνα 7.1. Αιωρήματα πυριτίας – αργύρου έπειτα από φυγοκέντρηση μίας ώρας.226	
Εικόνα 7.2. Αιώρημα αργύρου (a), Αιώρημα πυριτίας - αργύρου (b), Αιώρημα πυριτίας - αργύρου σε διάστημα 12 μηνών από τη σύνθεση (c). ....	228
Εικόνα 7.3 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) και στοιχειακής ανάλυσης (EDS) για συγκεντρώσεις τετρααιθοξυσιλανίου 10mM .....	229
Εικόνα 7.4. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) και στοιχειακής ανάλυσης (EDS) για συγκεντρώσεις τετρααιθοξυσιλανίου 20mM. ....	230

Εικόνα 7.5. Όψη διηθητικού χαρτιού πριν από την εμβάπτιση στο κολλοειδές (a) και έπειτα από την εμβάπτιση και ξήρανσή του (b). .....	231
Εικόνα 7.6. Μικρογραφίες SEM και στοιχειακή ανάλυση για το μη επικαλυμμένο (a,b), και το επικαλυμμένο (c-e) διηθητικό χαρτί. ....	232
Εικόνα 7.7. Φάσμα Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier για το αιώρημα πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης -αργύρου. ....	234
Εικόνα 7.8. Φάσμα Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier για το μη επικαλυμμένο διηθητικό χαρτί.....	235
Εικόνα 7.9. Φάσμα Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier για το επικαλυμμένο διηθητικό χαρτί. ....	235
Εικόνα 7.10. Σύγκριση Φασμάτων Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier μεταξύ επικαλυμμένου διηθητικού χαρτιού και αιωρήματος πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης -αργύρου.....	236
Εικόνα 7.11. Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ. ....	237
Εικόνα 7.12. Αναλύσεις ζ-δυναμικού για το αιώρημα πυριτίας πολυ(αιθυλεν)ιμίνης. ....	238
Εικόνα 7.13. Φάσμα απορρόφησης κατά τη διάρκεια καταλυτικής Αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη. ....	240
Εικόνα 7.14. Συσχέτιση του χρόνου της αντίδρασης (s) με το λογαριθμικό λόγο απορρόφησης σε δεδομένη χρονική στιγμή προς την αρχική απορρόφηση $\ln(C/C_0)$ κατά τον πρώτο καταλυτικό κύκλο. ....	241
Εικόνα 7.15. Φάσμα απορρόφησης κατά τη διάρκεια Αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία μη επικαλυμμένου διηθητικού χαρτιού. ....	242
Εικόνα 7.16. Συσχέτιση του λόγου συγκέντρωσης σε δεδομένη χρονική προς την αρχική συγκέντρωση του ρύπου με το χρόνο. ....	243
Εικόνα 7.17. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα $t=0h$ (αριστερά) και $t=22h$ . ....	244
Εικόνα 7.18. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα $t=0h$ (αριστερά) και $t=22h$ . ....	246
Εικόνα 7.19. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα $t=0h$ (αριστερά) και $t=22h$ . ....	247

Εικόνα 7.20. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα $t=0h$ (αριστερά) και $t=22h$ .....	248
Εικόνα 7.21. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα $t=22h$ .....	249
Εικόνα 7.22. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα $t=22h$ .....	249
Εικόνα 7.23. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα $t=22h$ .....	250
Εικόνα 7.24. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα $t=22h$ .....	251
Εικόνα 7.25. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i> με θετικό δείγμα ελέγχου. ....	252
Εικόνα 7.26. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i> με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την πρώτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.....	254
Εικόνα 7.27. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i> με θετικό δείγμα ελέγχου κατά τη δεύτερη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.....	255
Εικόνα 7.28. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i> με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την τρίτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.....	256
Εικόνα 7.29. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i> με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την τέταρτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.....	257
Εικόνα 7.30. Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων ανάλυσης διάχυσης δίσκων, υπολογισμού ζώνης αναστολής και ελάχιστης ανασταλτικής πυκνότητας από τα αριστερά προς τα δεξιά. ....	258
Εικόνα 8.1. Αιώρημα Πυριτίας – Δημητριάς - Αργύρου.....	269
Εικόνα 8.2. Μικρογραφίες Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Διέλευσης αιωρήματος Πυριτίας – Δημητριάς – Αργύρου.....	270
Εικόνα 8.3. Αποτελέσματα Στοιχειακής Ανάλυσης αιωρήματος Πυριτίας – Δημητριάς - Αργύρου.....	271
Εικόνα 8.4. Αποτελέσματα ανάλυσης ζ-δυναμικού αιωρήματος Πυριτίας – Δημητριάς – Αργύρου.....	272

Εικόνα 8.5. Αποτελέσματα ανάλυσης ζ-δυναμικού αιωρήματος Δημητριάς. ....	272
Εικόνα 8.6. Φάσμα απορρόφησης κατά τη διάρκεια καταλυτικής Αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη υπό έκθεση σε ηλιακό φως. ....	273
Εικόνα 8.7. Φάσμα απορρόφησης κατά το δεύτερο καταλυτικό κύκλο. ....	274
Εικόνα 8.8. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα $t=0h$ (αριστερά) και $t=22h$ . ....	275
Εικόνα 8.9. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα $t=0h$ (αριστερά) και $t=22h$ . ....	277
Εικόνα 8.10. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα $t=0h$ (αριστερά) και $t=22h$ . ....	278
Εικόνα 8.11. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα $t=0h$ (αριστερά) και $t=22h$ . ....	279
Εικόνα 8.12. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα $t=22h$ . ....	280
Εικόνα 8.13. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα $t=22h$ . ....	281
Εικόνα 8.14. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα $t=22h$ . ....	282
Εικόνα 8.15. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα $t=22h$ . ....	283
Εικόνα 8.16. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i> με θετικό δείγμα ελέγχου. ....	284
Εικόνα 8.17. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i> με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την πρώτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h. ....	286
Εικόνα 8.18. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i> με θετικό δείγμα ελέγχου κατά τη δεύτερη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h. ....	287
Εικόνα 8.19. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i> με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την τρίτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h. ....	288
Εικόνα 8.20. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών <i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i> με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την τέταρτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h. ....	289
Εικόνα 8.21. Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων ανάλυσης διάχυσης δίσκων, υπολογισμού ζώνης αναστολής και ελάχιστης ανασταλτικής πυκνότητας από τα αριστερά προς τα δεξιά. ....	290



## Κεφάλαιο 1. Νανοεπιστήμη και Νανοτεχνολογία

### Κεφάλαιο 1.1. Εισαγωγή

Ο όρος νανοτεχνολογία εισήχθη για πρώτη φορά το 1959 με την ομιλία του βραβευμένου με Νόμπελ φυσικού Richard Feynman «Υπάρχει αρκετός χώρος χαμηλότερα - There is plenty of room at the bottom»<sup>1</sup> Μέσα από την ομιλία αυτή τέθηκε για πρώτη φορά το ερώτημα για το τι θα συνέβαινε εάν μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε υλικά στη νανοκλίμακα για να επέμβουμε στη μοριακή δομή ελέγχοντας κατά αυτό τον τρόπο τις ιδιότητες των μικροσκοπικών η μακροσκοπικών υλικών. Τόλμησε να οραματιστεί ένα σύνολο μικροεργαλείων τα οποία θα προέκυπταν από τον κατακερματισμό μεγαλύτερων εργαλείων και θα αξιοποιούσαν έναν «αόρατο» στο γυμνό μάτι «μικροκαμβά» προκειμένου να χαράξουν σε αυτόν μικροσκοπικά υλικά με ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των αντίστοιχων στη μακροκλίμακα. Περιέγραψε τα αναρίθμητα πλεονεκτήματα τα οποία θα προέκυπταν από μία τέτοια κίνηση χωρίς όμως να προτείνει κάποια μέθοδο προκειμένου να επιτευχθεί αυτό. Ακολούθησε μετά από 15 χρόνια η ομιλία του Norio Taniguchi<sup>2</sup>, ο οποίος χρησιμοποίησε τον ορισμό της νανοτεχνολογίας για να περιγράψει την κατασκευή ενός ημιαγωγού ως τη διαδικασία κατάτμησης, σύζευξης και τροποποίησης της ύλης επεμβαίνοντας σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο. Έκτοτε ο ορισμός της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας, η διάκριση των οποίων θα εξηγηθεί σε επόμενη ενότητα, έχει τροποποιηθεί αρκετές φορές καθώς προκύπτει η ανάγκη οι ορισμοί αυτοί να συμπεριλάβουν νέες έννοιες και διαρκώς αναπτυσσόμενες τεχνολογίες. Σύμφωνα με ένα γενικό ορισμό, ως νανοτεχνολογία περιγράφονται οι πρακτικές εφαρμογές που προκύπτουν από τον χειρισμό της ύλης, η οποία διαθέτει τουλάχιστον μία διάσταση στη νανοκλίμακα (1-100 nm)<sup>3,4</sup>.

Φυσικά, όπως συμβαίνει συχνά με ιδέες οι οποίες αποκτούν ένα σαφή ορισμό, οι πρακτικές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας προηγήθηκαν της επιστημονικής παρατήρησης και οριοθέτησής της σε ένα αυστηρό πλαίσιο. Ένα μέρος των



εφαρμογών αυτών αλλά και η πορεία της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας στο χρόνο αναλύονται στις παρακάτω ενότητες αυτού του κεφαλαίου.

## Κεφάλαιο 1.2. Ιστορική Αναδρομή

Ξεκινώντας με μία σύντομη ιστορική αναδρομή, ο πρώτος που προσπάθησε να αναφερθεί στον κατακερματισμό της ύλης ήταν ο Δημόκριτος τον 5<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ. με τη θεώρησή του περί ατόμων, δηλαδή την υπόθεση της ύπαρξης ενός κάτω ορίου στο δυνητικό μέγεθος ενός υλικού πέραν του οποίου δεν είναι εφικτή η περαιτέρω κατάτμηση (ά-τομο)<sup>5</sup>. Όσον αφορά στη νανοτεχνολογία, τις εφαρμογές δηλαδή της νανοεπιστήμης, χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι ερυθρόμορφοι ύαλοι της Αρχαίας Αιγύπτου και Αρχαίας Ρώμης όπως το περίφημο δίχρωμο κύπελλο του Λυκούργου, το οποίο περιέχει νανοσωματίδια μετάλλων χρυσού και αργύρου. Λόγω των νανοσωματιδίων αυτών, το παρατηρούμενο χρώμα του αλλάζει από ερυθρό στην περίπτωση κατά την οποία φως διέρχεται μέσα από αυτό, σε πρασινοκίτρινο όταν ανακλά το φως, ανάλογα δηλαδή με τον τρόπο έκθεσής του σε φωτεινή πηγή ακτινοβολίας<sup>6,7</sup>. Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων αργύρου και χρυσού στο γυαλί χρησιμοποιήθηκε ευρέως και στη μεσαιωνική εκκλησιαστική υαλογραφία,<sup>8</sup> ενώ από τον 9<sup>ο</sup> αιώνα μ.Χ. νανοσωματίδια αργύρου και χαλκού χρησιμοποιήθηκαν σε κεραμικά σκεύη προσδίδοντάς τους μία ιριδίζουσα όψη<sup>9</sup>. Ακόμη, αξίζει να αναφερθεί η παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα στο «ατσάλι Δαμασκού» προσδίδοντάς του εξαιρετικές μηχανικές αντοχές<sup>10</sup>. Το 1858 ο Michael Faraday προσπάθησε να ερμηνεύσει την επίδραση των μεταλλικών νανοσωματιδίων στο χρώμα της εκκλησιαστικής υαλογραφίας ενώ το 1908 ο Gustav Mie ήταν ο πρώτος που απέδωσε την αλλαγή αυτή του χρώματος στο είδος και μέγεθος των μεταλλικών νανοσωματιδίων<sup>11</sup>. Η παρουσία βέβαια των μετάλλων στα υλικά αυτά πιστοποιήθηκε αρκετά χρόνια αργότερα με την συμβολή σύγχρονων τεχνικών όπως η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης. Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των υλικών αυτών αλλά και η συμβολή τους στην επιστήμη θα αναφερθούν αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4.

Προχωρώντας στη σύγχρονη Νανοτεχνολογία, ορισμένοι κύριοι σταθμοί, οι οποίοι καθόρισαν την εξέλιξή της περιλαμβάνουν την εφεύρεση του Ηλεκτρονικού

Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης με ικανοποιητική ανάλυση από τον Max Knoll και Ernst August Friedrich Ruska το 1932, την εφεύρεση του πρώτου Μικροσκοπίου Σάρωσης Σήραγγας (Scanning Tunneling Microscope, STM) το 1985 στο εργαστήριο IBM της Ζυρίχης από τους Ελβετούς Φυσικούς G. Binnig και H. Rohrer αλλά και το Μικροσκόπιο Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM). Τα όργανα αυτά αποτέλεσαν βασικά εργαλεία χαρακτηρισμού των νανοδομών και συνέβαλλαν σημαντικά στη μετέπειτα εξέλιξη της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας<sup>5,11</sup>.

### Κεφάλαιο 1.3. Συμβολή Νανοτεχνολογίας στο Σύγχρονο Κόσμο

#### Κεφάλαιο 1.3.1. Εισαγωγή

Η νανοεπιστήμη έχει αναπτυχθεί ταχύτατα τα τελευταία χρόνια και οι εφαρμογές των νανοϋλικών πληθαίνουν καθημερινά σε τομείς που περιλαμβάνουν την Ιατρική, την Ενέργεια και το Περιβάλλον, την Πληροφορική και την Τηλεπικοινωνία, τη Βιομηχανία Τροφίμων αλλά και τη Βιομηχανία Καλλυντικών προϊόντων. Η πρόοδος της νανοτεχνολογίας αντανάκλα τη διαρκή προσπάθεια για την κατασκευή υλικών μικρότερου μεγέθους με δυνατότητες ίδιες ή και βελτιωμένες από αυτές που διαθέτουν τα αντίστοιχα υλικά σε μεγαλύτερη κλίμακα. Οι δυνατότητες αυτές μεταφράζονται στην κατασκευή «έξυπνων» υλικών που αντιλαμβάνονται μεταβολές του περιβάλλοντός τους και λειτουργούν ανάλογα, στην αύξηση της απόδοσης αποθήκευσης και διατήρησης της ενέργειας, στη βελτίωση της δραστηριότητας ουσιών μέσω της αύξησης της ειδικής επιφάνειας, στην αύξηση της μετάδοσης της πληροφορίας αλλά και στη δημιουργία υλικών συσκευασίας που επιταχύνουν τον χρόνο ζωής καθημερινών προϊόντων. Παρακάτω παρατίθενται μερικοί από τους τομείς στους οποίους η νανοτεχνολογία έχει συμβάλει στη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου μέσα από προϊόντα, τα οποία βρίσκονται είτε σε ερευνητικό είτε σε βιομηχανικό στάδιο. Αξίζει να αναφερθεί πως πρόκειται για έναν κλάδο ο οποίος διαρκώς εξελίσσεται καθώς ενισχύεται η κατανόηση της συμπεριφοράς και των δυνατοτήτων της ύλης στη νανοκλίμακα.

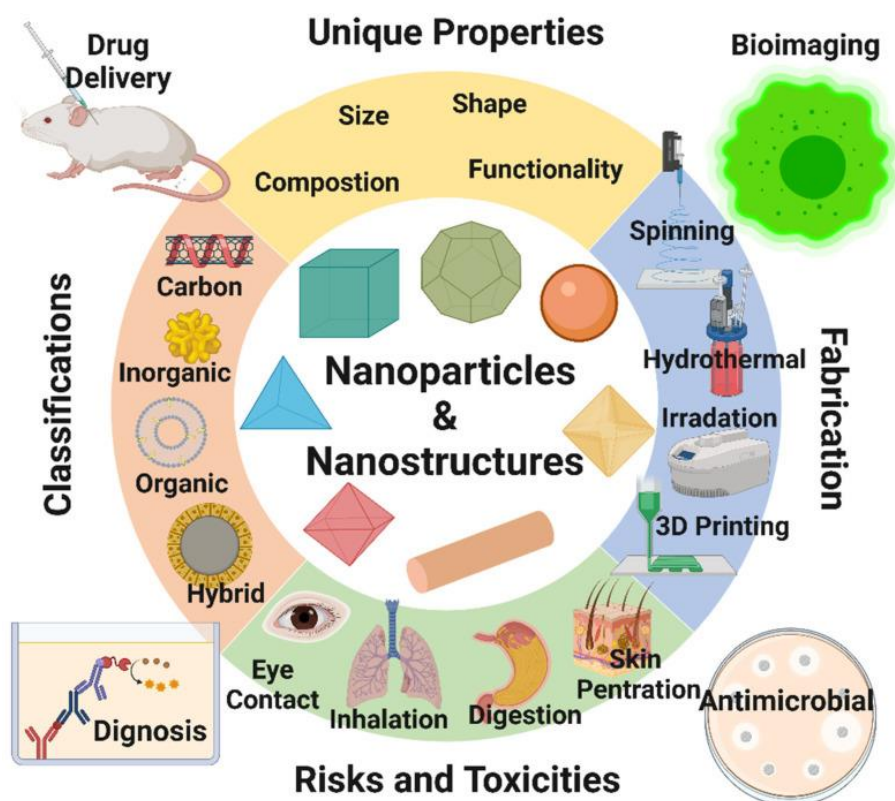
### Κεφάλαιο 1.3.2. Ιατρική

Οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στον τομέα της Ιατρικής συχνά αναφέρονται με τον όρο Νανοϊατρική και χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη, τη διάγνωση, την παρακολούθηση της εξέλιξης αλλά και την αντιμετώπιση ασθενειών<sup>12</sup>. Από την ανάπτυξη τεχνικών απεικόνισης και διαγνωστικών εργαλείων, στο σχεδιασμό νέων συστημάτων χορήγησης δραστικών ουσιών, η νανοτεχνολογία έχει εξελίξει τις θεραπείες πολλών ασθενειών, συμπεριλαμβανομένων των μυοσκελετικών παθήσεων, καρδιαγγειακών νοσημάτων, βακτηριακών και ιογενών λοιμώξεων κ.α.<sup>13</sup>. Πέραν της σύνθεσης δραστικών ουσιών στη μικροκλίμακα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο συνδυασμός περισσότερων του ενός υλικού με το ένα τουλάχιστον εξ αυτών να εμπίπτει στη νανοκλίμακα με στόχο την παραγωγή υβριδικών υλικών, τα οποία εμφανίζουν βελτιωμένες μηχανικές και βιολογικές ιδιότητες έναντι των αντίστοιχων αμιγών υλικών. Οι μέθοδοι με τις οποίες συντίθενται τα υλικά αυτά παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 2 όπου περιγράφονται οι στρατηγικές σχεδιασμού των υλικών.

Παράλληλα, η νανοτεχνολογία βρίσκει ευρεία χρήση στην ανάπτυξη νέων μεθόδων καταπολέμησης του καρκίνου. Μέσω της σύνθεσης κατάλληλων νανοδομών, οι οποίες λειτουργούν ως φορείς δραστικών ουσιών και αξιοποιώντας το μικρό τους μέγεθος, τη μεγάλη ειδική επιφάνεια και την ικανότητά τους να επιτυγχάνουν ελεγχόμενη αποδέσμευση της φέρουσας δραστικής ουσίας, έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στις στοχευμένες θεραπείες. Επιπλέον, η ενσωμάτωση δραστικών ουσιών χαμηλής διαλυτότητας σε νανοφορείς επιτρέπει την καλύτερη μεταφορά τους μέσω του κυκλοφορικού συστήματος στις περιοχές που αναπτύσσονται οι όγκοι χωρίς να επηρεάζουν γειτονικούς υγιείς ιστούς. Στις σύγχρονες αντικαρκινικές θεραπείες χρησιμοποιούνται νανοδομές ως φορείς αντικαρκινικών ουσιών, σημαντικότερες από τις οποίες είναι οι φορείς βασισμένοι σε λιπίδια και πολυμερή, φορείς από ανόργανες ενώσεις, φορείς από κελύφη ιών και φορείς που δημιουργούν χημικές ενώσεις με τις φαρμακευτικές δραστικές ουσίες – αντισώματα<sup>14,15</sup>.

Ακόμη, στα πλαίσια των εφαρμογών της νανοτεχνολογίας στις ιατρικές επιστήμες έγκειται και η σύνθεση επικαλύψεων, οι οποίες φέρουν ουσίες με δράση κατά του

σχηματισμού μικροβιακών υμενίων ή με αντιμικροβιακές ιδιότητες. Οι επικαλύψεις αυτές μπορούν να εφαρμοστούν τόσο σε χειρουργικά εργαλεία, όσο και σε μοσχεύματα μειώνοντας σημαντικά τις μετεγχειρητικές επιπλοκές<sup>16</sup>. Άλλωστε έχει αναφερθεί πως το 60% των χρόνιων τραυμάτων και το 80% των μολύνσεων που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια χειρουργικών επεμβάσεων σχετίζονται με την ύπαρξη μικροβιακών υμενίων<sup>17</sup>, ενώ οι μολύνσεις αυτές αντιστοιχούν σε ποσοστό θνησιμότητας 3%. Παρά την πρόοδο που έχει σημειωθεί στις τεχνικές αποστείρωσης, ο σχηματισμός των μικροβιακών υμενίων, συχνά ανθεκτικών σε αντιμικροβιακές θεραπείες, επιβαρύνει σημαντικά τα συστήματα υγείας, ενώ απειλεί και την ανθρώπινη ζωή. Μία από τις λύσεις που δίνονται στα πλαίσια της νανοτεχνολογίας είναι η φυσικοχημική τροποποίηση των επιφανειών ή η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων (ανόργανων-οργανικών) σε αυτές, με στόχο την αποτροπή του σχηματισμού βιοϋμενίων<sup>18</sup>. Οι εφαρμογές των νανοϋλικών στην ιατρική συνοψίζονται στην εικόνα 1.1.



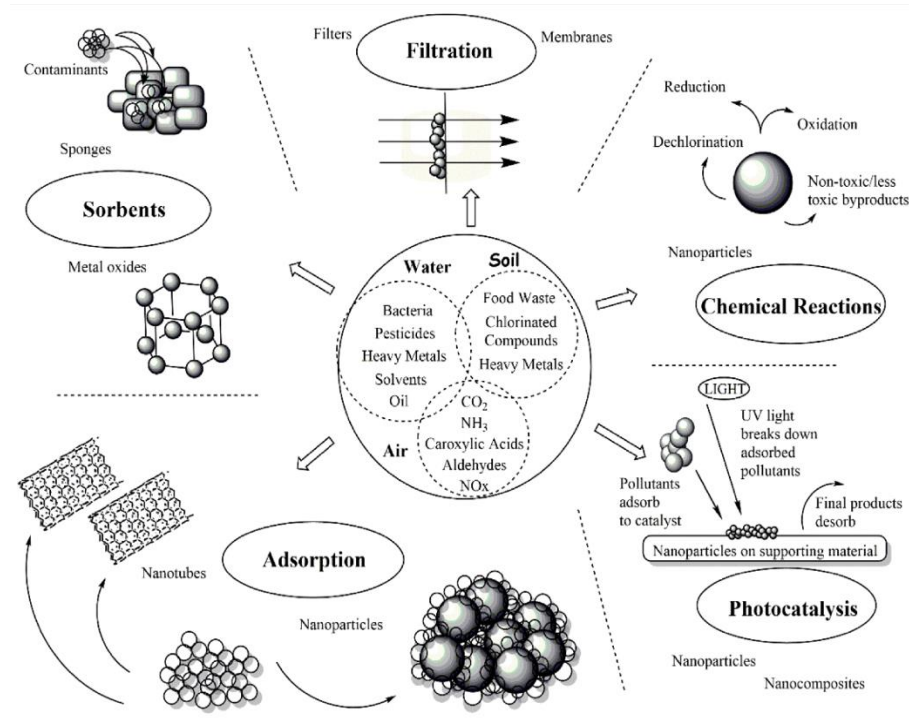
Εικόνα 1.1. Εφαρμογές Νανοϋλικών στη ιατρική<sup>19</sup>.

### Κεφάλαιο 1.3.3. Ενέργεια – Περιβάλλον

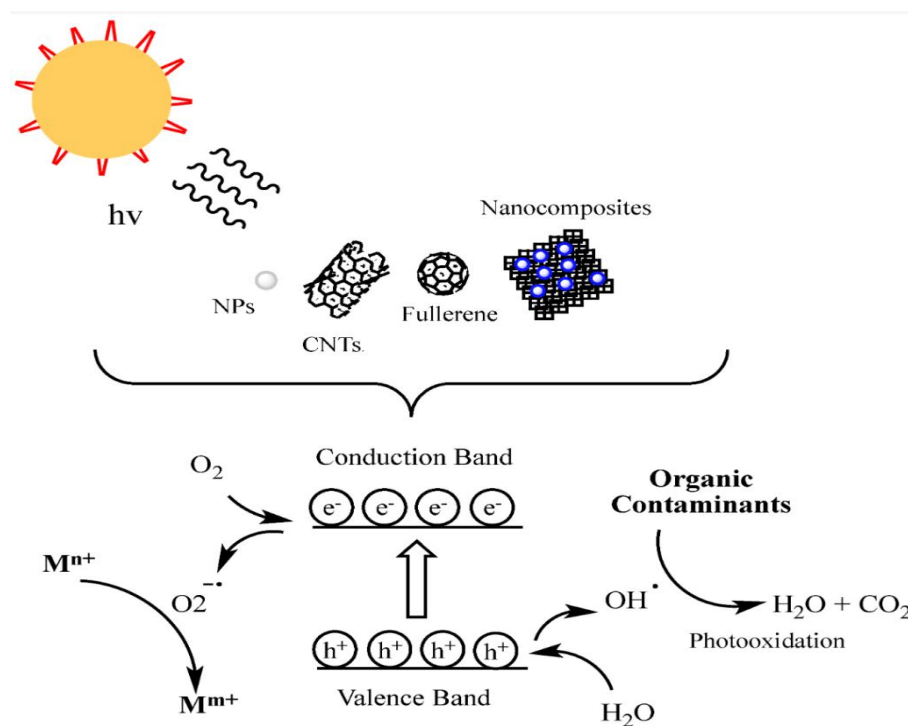
Ένας από τους σημαντικότερους κλάδους στον οποίο βρίσκει εφαρμογή η Νανοτεχνολογία είναι ο ενεργειακός. Σε μία εποχή περιβαλλοντικής, ενεργειακής και οικονομικής κρίσης κατά την οποία τα ενεργειακά αποθέματα μη ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αδυνατούν να καλύψουν τις απαιτήσεις των σύγχρονων καταναλωτών, η ανάγκη εξεύρεσης βιώσιμων πρακτικών παραγωγής έχει γίνει πιο επιτακτική από ποτέ. Με σκοπό την εξυπηρέτηση των παραπάνω αναγκών παρατηρείται μία διαρκής αύξηση του ρυθμού παραγωγής αγαθών. Παρόλα αυτά, λόγω της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας προκύπτει και εντείνεται το θέμα διαχείρισης πόρων τόσο σε επίπεδο πρώτων υλών όσο και παραπροϊόντων/αποβλήτων τα οποία με τη σειρά τους καταλήγουν αρχικά στα υδάτινα οικοσυστήματα και στη συνέχεια σε διάφορα στάδια της τροφικής αλυσίδας με τελικό αποδέκτη έμβιους οργανισμούς. Συνεπώς η λύση δεν βρίσκεται αποκλειστικά στην αύξηση της παραγωγής αλλά και στη βελτιστοποίησή της, επιταχύνοντας τις υπάρχουσες διεργασίες, ελαχιστοποιώντας τις ενεργειακές απαιτήσεις αλλά και την ποσότητα των παραγόμενων προϊόντων δίνοντας βάση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τελικών υλικών αλλά και βελτιώνοντας τις μεθόδους διαχείρισης των βιομηχανικών παραπροϊόντων μέσω προηγμένων τεχνικών (εικόνα 1.2). Στην κατεύθυνση αυτή έχει συμβάλει ιδιαίτερα η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας η οποία έδωσε τη δυνατότητα σύνθεσης υλικών στη μικροκλίμακα με βελτιωμένες ιδιότητες έναντι των αντίστοιχων με διαστάσεις στη μακροκλίμακα.

Από την σύνθεση (φωτο/)*καταλυτών*<sup>20</sup> για τη διάσπαση οργανικών ρύπων εικόνα (1.3), οι οποίοι αποτελούν βασικά παραπροϊόντα της χημικής βιομηχανίας έως την κατασκευή συσκευών αποθήκευσης ενέργειας με τη μορφή εξελιγμένων μπαταριών η νανοτεχνολογία έχει επηρεάσει σημαντικά τον τομέα της διαχείρισης της ενέργειας αλλά και της μελέτης του ενεργειακού αποτυπώματος της βιομηχανικής δραστηριότητας στο περιβάλλον. Επιπλέον, πέραν της σύνθεσης νέων υλικών, η νανοτεχνολογία έχει αλλάξει σημαντικά τον τρόπο παραγωγής συμβατικών υλικών, συμπεριλαμβανομένων των δομικών υλικών, τροποποιώντας τα είτε εκ βάθρων μέσα από τη σύνθεση υβριδικών υλικών είτε επιφανειακά μέσω υδρόφοβων/

αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων παρατείνοντας έτσι τον χρόνο ζωής τους και βελτιώνοντας την απόδοσή τους.



Εικόνα 1.2. Εφαρμογές Νανοτεχνολογίας στην προστασία του περιβάλλοντος<sup>20</sup>.



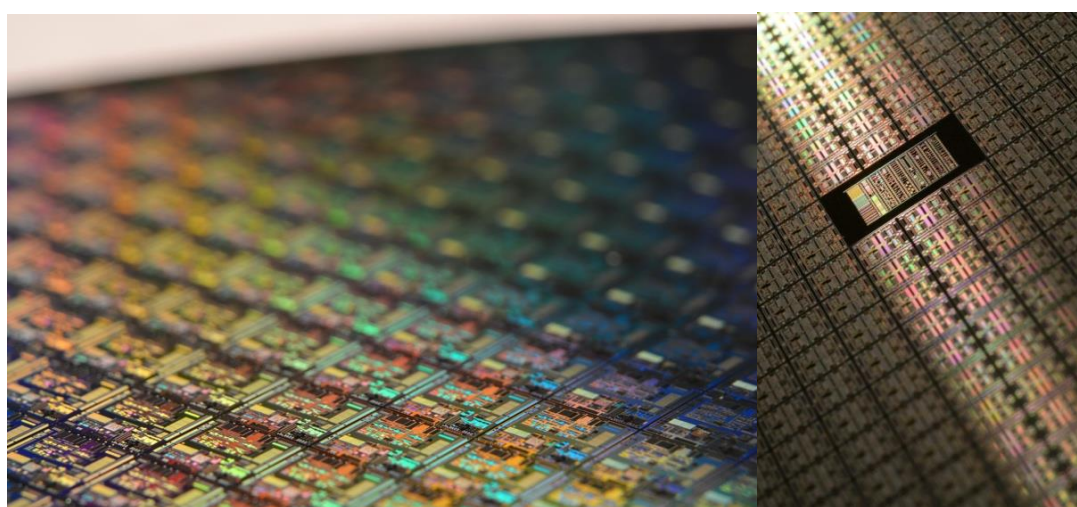
Εικόνα 1.3. Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Οργανικών ρύπων παρουσία νανοϋλικών<sup>20</sup>.

#### Κεφάλαιο 1.3.4. Πληροφορική – Τηλεπικοινωνία

Η πληροφορική και η τηλεπικοινωνία αποτελούν βασικούς τομείς στους οποίους η νανοτεχνολογία έχει περάσει στη βιομηχανική κλίμακα. Άλλωστε η ανάγκη για σμίκρυνση της κλίμακας προήλθε από τη βιομηχανία ηλεκτρονικών ειδών που στόχευε στην ανάπτυξη εργαλείων για τη δημιουργία μικρότερων ηλεκτρονικών συσκευών χωρίς να θυσιάζεται η ταχύτητα προσπέλασης και ο διαθέσιμος χώρος αποθήκευσης δεδομένων. Στην εικόνα 1.4 παρουσιάζεται μία πλακέτα πυριτίου η οποία χρησιμοποιείται για την κατασκευή μικροκυκλωμάτων.

Στα πλαίσια της κατασκευής τρανζίστορ, η μείωση του μεγέθους τους επιτρέπει την αύξηση του αριθμού που μπορούν να τοποθετηθούν σε ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα. Η αύξηση αυτή της πυκνότητας των τρανζίστορ ενός ολοκληρωμένου κυκλώματος, επιτυγχάνεται με την ανάπτυξη και τη βελτίωση τεχνικών κατασκευής ολοένα και μικρότερων τρανζίστορ. Αυτή η αύξηση της πυκνότητας μεταφράζεται σε αύξηση της

ταχύτητας επεξεργασίας δεδομένων χρησιμοποιώντας μικρότερο χώρο και λιγότερα υλικά. Το 1975 ο George Moore είχε προβλέψει πως ο αριθμός των τρανζίστορ σε ένα μικροσίπ θα διπλασιάζεται κάθε δύο έτη<sup>21,22</sup>. Πράγματι, ξεκινώντας από τα 10μm το 1971, το μέγεθός τους μειώθηκε το 2021 σε λιγότερο από 10nm πλησιάζοντας όμως ένα φυσικό φραγμό ο οποίος δύναται να αποτρέψει περαιτέρω μείωση του μεγέθους. Πιθανότατα όμως τα προβλήματα αυτά θα ξεπεραστούν μέσα από την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς της ύλης, συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, στη νανοκλίμακα<sup>23</sup>.



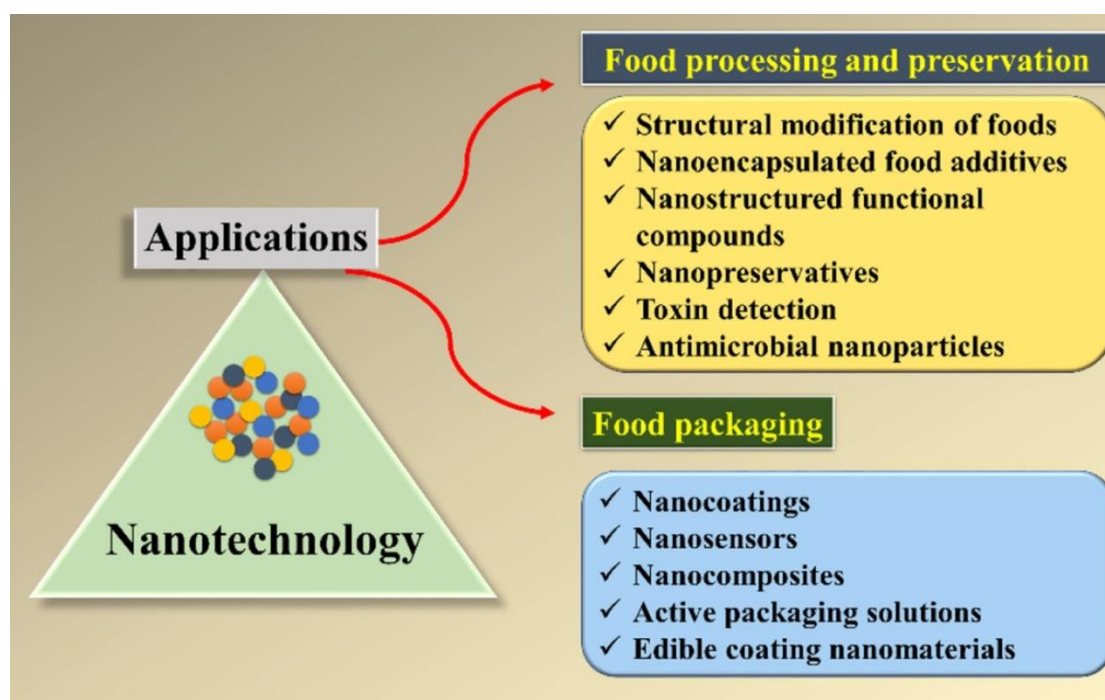
Εικόνα 1.4. Πλακέτα Πυριτίου Photo by [Laura Ockel](#) on [Unsplash](#).

#### Κεφάλαιο 1.3.5. Βιομηχανία Τροφίμων

Σύμφωνα με τον Οργανισμό Ηνωμένων Εθνών περίπου το 14% των παραγόμενων τροφίμων χάνεται μεταξύ του σταδίου της συγκομιδής και της πώλησης. Επιπλέον, μέρος των προϊόντων καταστρέφεται σε δεύτερο χρόνο στα σημεία πώλησης αλλά και από τους καταναλωτές. Εκτιμάται πως το 17% της συνολικής παραγωγής τροφίμων καταστρέφεται ενώ η σπατάλη αυτή αντιστοιχεί σε ενεργειακή δαπάνη ίση με το 38% της συνολικής ενέργειας που απαιτείται για την κάλυψη των παγκόσμιων αναγκών σε τρόφιμα<sup>24,25</sup>. Από τα παραπάνω προκύπτει η ανάγκη βελτίωσης των μεθόδων παραγωγής διανομής και αποθήκευσης των τροφίμων. Ανάμεσα στους λόγους



σπατάλης των προϊόντων ιδιαίτερα σημαντικοί είναι ο μικρός χρόνος ζωής και η επιμόλυνση, η οποία λαμβάνει χώρα τόσο κατά το στάδιο της παραγωγής και της μεταφοράς όσο και στο στάδιο της αποθήκευσης, και οι οποίοι υποβαθμίζουν την ποιότητα των αγαθών. Λύσεις στα προβλήματα αυτά αποτελούν πέραν της βελτιστοποίησης της παραγωγής η αναβάθμιση των συσκευασιών αποθήκευσης αλλά και των ίδιων των τροφίμων. Στην κατεύθυνση αυτή έχει συμβάλει ιδιαίτερα η πρόοδος της νανοτεχνολογίας αλλάζοντας σημαντικά τον τρόπο παραγωγής, αποθήκευσης- συσκευασίας, συντήρησης και διανομής βρώσιμων προϊόντων. Πιο συγκεκριμένα έχουν αναπτυχθεί νανοδιατάξεις παρακολούθησης φυσικών, χημικών και βιολογικών αλλαγών αλλά και ανίχνευσης παθογόνων μικροοργανισμών στα συσκευασμένα προϊόντα<sup>26</sup>. Επίσης, με στόχο την αύξηση του χρόνου ζωής των προϊόντων έχει προταθεί η τροποποίηση των υλικών συσκευασίας και η ενσωμάτωση σε αυτά, κυρίως με τη μορφή επικάλυψης, νανοσωματιδίων, τα οποία αλλάζουν σημαντικά τις ιδιότητες τους. Πιο συγκεκριμένα, τα νανοσωματίδια αυτά λειτουργούν ως φορείς δραστικών ουσιών με αντιμικροβιακό χαρακτήρα ή και ως ενισχυτές οργανοληπτικών χαρακτηριστικών με στόχο την διασφάλιση της ποιότητας των τροφίμων ακόμη και μετά το άνοιγμα της συσκευασίας. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών των πρόσθετων υλικών αποτελούν τα νανοσωματίδια αργύρου, σιδήρου, οξειδίου του ψευδαργύρου, άνθρακα, οξειδίου του μαγνησίου, διοξειδίου του τιτανίου και διοξειδίου του πυριτίου. Οι πρόσθετες αυτές ενώσεις ενσωματώνονται μέσω επικαλύψεων είτε σε επίπεδο συσκευασίας είτε στα ίδια τα τρόφιμα με χαρακτηριστικό παράδειγμα τις βρώσιμες επικαλύψεις<sup>27-30</sup>. Οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στη βιομηχανία τροφίμων παρουσιάζονται σχηματικά στην εικόνα 1.5.

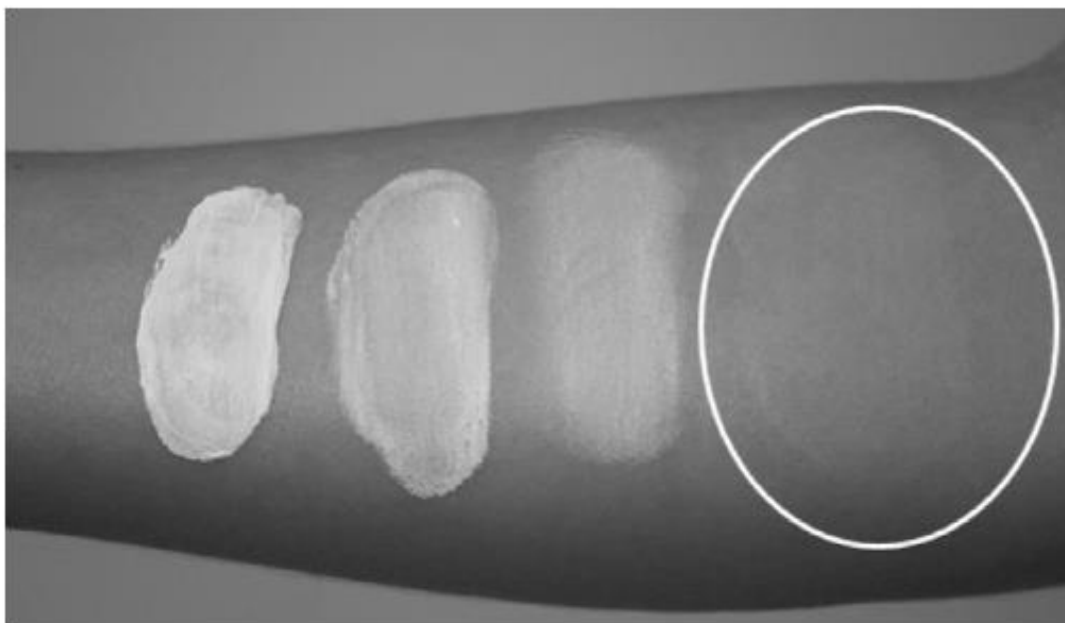


Εικόνα 1.5. Εφαρμογές Νανοτεχνολογίας στη Βιομηχανία Τροφίμων<sup>31</sup>.

### Κεφάλαιο 1.3.6. Βιομηχανία Καλλυντικών

Ένας ακόμη κλάδος ο οποίος έχει επηρεαστεί σημαντικά από τις εφαρμογές της νανοτεχνολογίας είναι η βιομηχανία των φαρμακευτικών σκευασμάτων – καλλυντικών με χαρακτηριστικό παράδειγμα τη σύνθεση αντηλιακών προϊόντων. Τα αντηλιακά στα οποία έχουν ενσωματωθεί νανοϋλικά (όπως το διοξείδιο του τιτανίου ή το οξειδίο του ψευδαργύρου) υπερτερούν έναντι των συμβατικών αντηλιακών για τους εξής λόγους: Αρχικά απορροφούν στο φάσμα του υπεριώδους ενώ εμφανίζουν υψηλή ανακλαστικότητα του φωτός προστατεύοντας κατά αυτό τον τρόπο το χρήστη έναντι των βλαβερών συνεπειών της ακτινοβολίας συμπεριλαμβανομένων της φωτογήρανσης αλλά και του καρκίνου του δέρματος. Επιπλέον, είναι σε θέση να δημιουργούν μία εξαιρετικά λεπτή και ομοιόμορφη, σχεδόν διάφανη, στοιβάδα βελτιώνοντας σημαντικά την υφή τους. (εικόνα 1.6) Τέλος το μέγεθός τους επιτρέπει την καλή διασπορά τους σε μορφή σταθερών αιωρημάτων συνδυαστικά με άλλους χρωστικούς, αρωματικούς και άλλους παράγοντες, οι οποίοι καθορίζουν σημαντικά τον χρόνο ζωής των προϊόντων αυτών αλλά και το τελικό αισθητικό αποτέλεσμα<sup>32,33</sup>

Φυσικά, οι βραχυπρόθεσμες ή μακροχρόνιες συνέπειες έκθεσης σε αυτά τα υλικά μένουν να διερευνηθούν καθώς το πεδίο εφαρμογής της νανοτεχνολογίας στα προϊόντα καθημερινής χρήσης είναι σχετικά νέο. Συνεπώς απαιτείται συστηματική καταγραφή πιθανών παρενεργειών των υλικών αυτών και διερεύνηση σχετικά με το ρυθμό με τον οποίο τα υλικά αυτά αποδεσμεύονται αλλά και το βάθος στο οποίο φτάνουν λόγω του μικρού τους μεγέθους. Η πρόοδος της νανοτεχνολογίας αλλά και των μεθόδων χαρακτηρισμού των νανοϋλικών αναμένεται να αναδείξει τα σημεία τα οποία χρήζουν βελτίωσης στη σύνθεση των νανοϋλικών με στόχο τη σύνθεση αποδοτικών και ασφαλών προϊόντων.



Εικόνα 1.6. Επιφανειακά τροποποιημένα νανοσωματίδια τιτανίας ως φίλτρα απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας σε αντηλιακά προϊόντα<sup>34</sup>.

## Κεφάλαιο 1.4. Νανοδομές

### Κεφάλαιο 1.4.1. Εισαγωγή

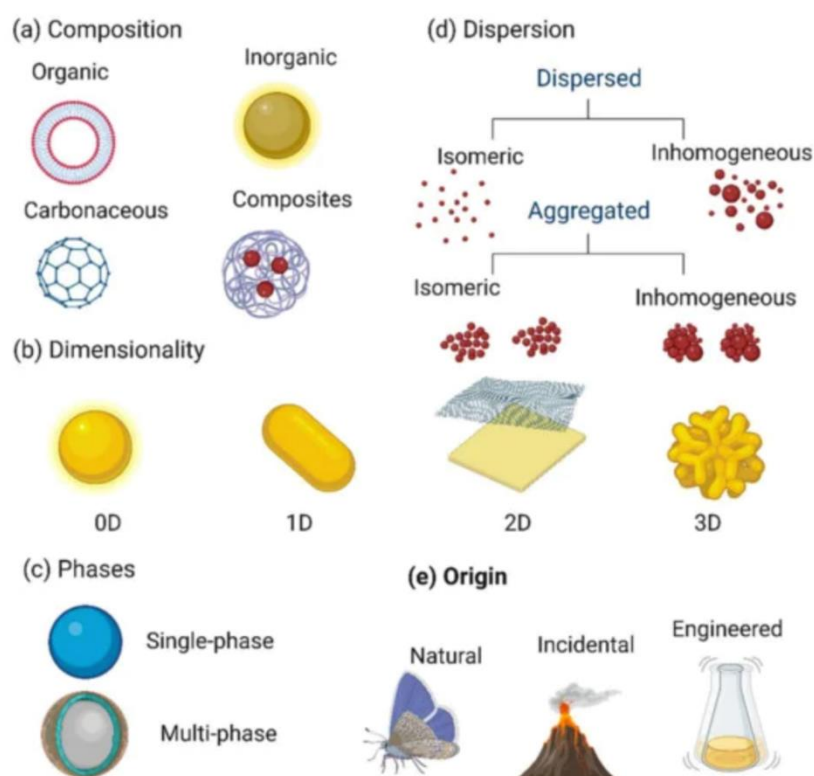
Κλείνοντας το κεφάλαιο αυτό, θα γίνει μία σύντομη περιγραφή της Νανοεπιστήμης , της Νανοτεχνολογίας αλλά και του γενικού όρου «νανοϋλικό» ή αλλιώς «νανοδομή», προτού ακολουθήσουν τα κεφάλαια 2,3 που περιγράφουν τον τρόπο σύνθεσης των υλικών αυτών και τις σύγχρονες τεχνικές χαρακτηρισμού τους. Ως νανοεπιστήμη ορίζεται ο διεπιστημονικός κλάδος, ο οποίος ασχολείται με τη μελέτη της συμπεριφοράς της ύλης στη νανοκλίμακα και εστιάζει στα κβαντικά φαινόμενα τα οποία λαμβάνουν χώρα και καθορίζουν τις ιδιότητες των υλικών, οι οποίες είναι άμεσα εξαρτώμενες από το μέγεθός τους. Πιο συγκεκριμένα, τα νανουλικά εμφανίζουν ενισχυμένες ή και εντελώς διαφορετικές οπτικές, θερμικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές και μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα υλικά στη μακροκλίμακα<sup>35</sup>. Η νανοτεχνολογία ασχολείται με τη σύνθεση, σχεδιασμό και αξιοποίηση των υλικών των οποίων οι διαστάσεις εμπίπτουν στην νανοκλίμακα, τα λεγόμενα νανοϋλικά <sup>36</sup>. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ως νανοϋλικά ορίζονται κατά ISO τα υλικά τα οποία περιέχουν μία τουλάχιστον διάσταση στη νανο κλίμακα (  $10^{-9}$ m) ή διαθέτουν εσωτερική ή επιφανειακή δομή στη νανοκλίμακα <sup>37</sup>. Σύμφωνα με την τελευταία αναθεώρηση του ορισμού από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή ως νανοϋλικό ορίζεται ένα φυσικό, δευτερογενές ή συνθετικό υλικό, το οποίο αποτελείται από στερεά σωματίδια, τα οποία υπάρχουν είτε αυτοτελώς είτε ως διακριτά σωματίδια και στο οποίο τουλάχιστον το 50 % των σωματιδίων αυτών στην κατανομή των αριθμητικών μεγεθών πληροί τουλάχιστον μία από τις ακόλουθες προϋποθέσεις:

α) μία ή περισσότερες εξωτερικές διαστάσεις του σωματιδίου εμπίπτουν στην κλίμακα από 1 nm έως 100 nm

β) το σωματίδιο έχει επιμήκες σχήμα, όπως ράβδος, ίνα ή σωλήνας, όπου δύο εξωτερικές διαστάσεις είναι μικρότερες από 1 nm και η άλλη διάσταση είναι μεγαλύτερη από 100 nm

γ) το σωματίδιο έχει σχήμα πλάκας, όπου η μία εξωτερική διάσταση είναι μικρότερη από 100 nm και οι άλλες διαστάσεις είναι μεγαλύτερες από 100 nm <sup>38</sup>.

Ακολουθεί αναφορά σε ορισμένες κύριες κατηγοριοποιήσεις των νανοϋλικών βάσει των ιδιοτήτων τους (εικόνα 1.7).

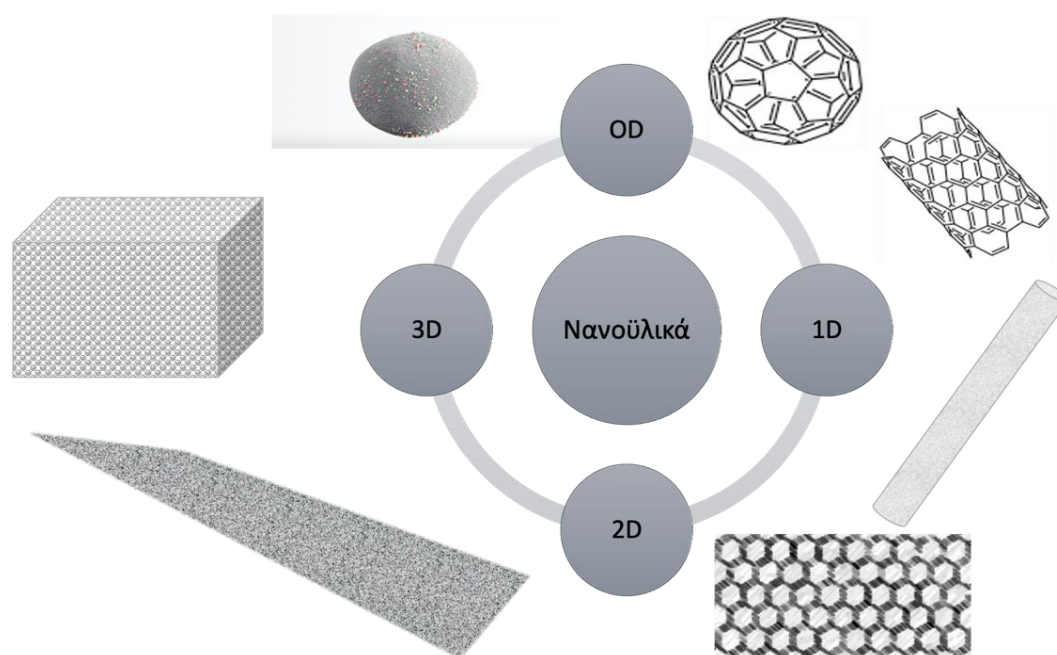


Εικόνα 1.7. Κατηγοριοποίηση Νανοϋλικών βάσει προέλευσης, διαστάσεων, σύστασης και βαθμού διασποράς<sup>39</sup>.

#### Κεφάλαιο 1.4.2. Ταξινόμηση βάσει διαστάσεων

Τα νανοϋλικά ταξινομούνται βάσει των διαστάσεων τους σε 4 κατηγορίες (Εικόνα 1.8):

- I. Υλικά Μηδενικής διάστασης (Zero Dimensional nanomaterials - 0D): Στην περίπτωση αυτή όλες οι διαστάσεις του υλικού εμπίπτουν στη νανοκλίμακα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα της κατηγορίας αυτής είναι οι κβαντικές τελείες, τα φουλερένια και τα νανοσωματίδια. Τα τελευταία αποτελούν βασικό αντικείμενο της εργασίας αυτής.
- II. Υλικά Μίας Διάστασης (One Dimensional nanomaterials – 1D): Τα υλικά της κατηγορίας αυτής διαθέτουν μία διάσταση η οποία δεν εμπίπτει στη νανοκλίμακα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα της κατηγορίας αυτής είναι οι νανοσωλήνες και οι νανοράβδοι.
- III. Υλικά Δύο Διαστάσεων (Two Dimensional – 2D): Τα υλικά της κατηγορίας αυτής διαθέτουν δύο διαστάσεις οι οποίες δεν εμπίπτουν στη νανοκλίμακα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα της κατηγορίας αυτής είναι τα λεπτά υμένα και οι επικαλύψεις.
- IV. Υλικά Τριών Διαστάσεων (Three Dimensional – 3D): Τα υλικά αυτά δεν έχουν καμία διάσταση στη νανοκλίμακα, απαρτίζονται όμως από νανοϋλικά διεσπαρμένα σε αυτά<sup>36</sup>



Εικόνα 1.8. Ταξινόμηση Νανοϋλικών βάσει διαστάσεων (Μηδενικής Διάστασης, Μονοδιάστατα, 2-Διαστάσεων, 3-Διαστάσεων).

### Κεφάλαιο 1.4.3. Ταξινόμηση βάσει χημικής σύστασης

#### Ι. Νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα

Στα νανοϋλικά με βάση των άνθρακα συγκαταλέγονται τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα, το γραφένιο και τα παράγωγά του αλλά και οι κβαντικές τελείες άνθρακα. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει αλλοτροπικές δομές άνθρακα και οι εφαρμογές των νανοϋλικών αυτών εκτείνονται από την κατασκευή φωτοβολταϊκών διατάξεων λόγω της ευελιξίας που παρέχουν στη ρύθμιση του ενεργειακού τους χάσματος σε μεγάλο εύρος μήκους κύματος αλλά και της οπτικής τους διαπερατότητας, έως τη βελτίωση συσκευών αποθήκευσης ενέργειας, αλλά και τη δημιουργία αισθητήρων ανίχνευσης παθογόνων μικροοργανισμών με υψηλή ευαισθησία<sup>36,40</sup>. Τα υλικά αυτά βρίσκουν εφαρμογή επίσης στη βιοϊατρική και πιο συγκεκριμένα σε προηγμένες τεχνικές βιοαπεικόνισης, σήμανσης κυττάρων, βιοϊατρικής μηχανικής βλαστοκυττάρων και στοχευμένων θεραπειών. Οι οπτικές τους ιδιότητες όπως ο εγγενής φθορισμός αλλά και η υψηλή τους φωτοσταθερότητα τα καθιστούν κατάλληλα εργαλεία για την

αποτύπωση και διάγνωση κυτάρων και ιστών. Επιπλέον, έχει αναφερθεί η δυνατότητα χρήσης των υλικών αυτών ως αντιμικροβιακοί και αντιοξειδωτικοί παράγοντες. Στα μειονεκτήματα των υλικών αυτών συγκαταλέγεται η πιθανή τοξικότητα αλλά και η χαμηλή τους διαλυτότητα ιδίως στο νερό. Παρόλα αυτά, λαμβάνοντας υπόψη τα οφέλη που προκύπτουν από την αξιοποίηση των υλικών αυτών πραγματοποιούνται συνεχείς προσπάθειες για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Στην κατεύθυνση αυτή κινείται και η επιφανειακή τους τροποποίηση με δραστικές ομάδες (καρβοξυλομάδες, υδροξυλομάδες, εποξειδία) <sup>41,42</sup>.

## II. Οργανικά Νανοϋλικά

Τα οργανικά νανοϋλικά περιλαμβάνουν τις ενώσεις υδρογονανθράκων. Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται τα πολυμερικά υλικά, τα μικύλλια, τα λιποσώματα αλλά και πρωτεϊνικές ενώσεις όπως η φερριτίνη. Τα υλικά αυτά είναι συνήθως μη-τοξικά, βιοσυμβατά και οι ιδιότητές τους αλλάζουν σημαντικά ανάλογα με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται (αλλαγή θερμοκρασίας, pH) καθιστώντας τα εξαιρετικές επιλογές για περιπτώσεις όπου απαιτείται ο σχεδιασμός υλικών με ελεγχόμενη απόκριση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται κυρίως σε βιοϊατρικές εφαρμογές, στην ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών, δρώντας ως φορείς, και σε αντικαρκινικές θεραπείες. Παραδείγματα της κατηγορίας αυτής αποτελούν τα πολυμερή χιτοζάνη, πολυ(γαλακτικό-γλυκολικό) οξύ, οι ίνες μεταξιού <sup>43</sup>, η πολυ(αιθυλενο)γλυκόλη και η πολυ(αιθυλεν)ιμίνη. Η αξιοποίησή τους έχει επηρεάσει σημαντικά τον τρόπο χορήγησης στοχευμένων θεραπειών καθώς παρέχουν λύσεις σε περιπτώσεις χαμηλής διαλυτότητας δραστικών ουσιών. Επιπλέον, η ευελιξία στη σύνθεση ως προς το μέγεθος και το σχήμα τους αποτελούν ένα ακόμα πλεονέκτημα <sup>44</sup>. Οι τελικές τους ιδιότητες καθορίζονται από τη σύστασή τους, την τοπολογία της επιφάνειάς τους, τη σταθερότητά τους αλλά και την ικανότητά τους να λειτουργούν ως φορείς δραστικών ουσιών <sup>36,39</sup>.

Στα μειονεκτήματα των υλικών αυτών συγκαταλέγεται το υψηλό κόστος σύνθεσης και οι ενδεχόμενες μακροχρόνιες συνέπειες που απορρέουν από την έκθεση στα υλικά αυτά. Επίσης, η ανάγκη για συγχορήγηση δραστικών ουσιών απαιτεί τη σύνθεση



φορέων οι οποίοι θα έχουν τη δυνατότητα αφενός να ενσωματώσουν περισσότερες από μία ουσίες, οι οποίες πιθανώς να έχουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, αφετέρου να τις αποδεσμεύσουν με τον κατάλληλο ρυθμό. Τα παραπάνω εξηγούν τους λόγους για τους οποίους πραγματοποιείται μία διαρκής προσπάθεια βελτίωσης των οργανικών νανοϋλικών ως φορείς δραστικών ουσιών για την αξιοποίησή τους στον τομέα των βιοϊατρικών εφαρμογών <sup>45</sup>. Στην κατεύθυνση αυτή, τα υλικά αυτά συχνά ενισχύονται από ανόργανες ενώσεις <sup>43</sup>.

### III. Ανόργανα Νανοϋλικά

Ως ανόργανα νανοϋλικά ορίζονται τα νανοϋλικά τα οποία δεν απαρτίζονται από άνθρακα ή/και οργανικές ενώσεις. Στα υλικά αυτά εντάσσονται τα νανοσωματίδια μετάλλων, οξειδίων μετάλλων και ημιαγωγών. Τα μεταλλικά νανοσωματίδια, πέραν των άλλων βρίσκουν εφαρμογή στον τομέα της κατάλυσης επιταχύνοντας το ρυθμό αποδόμησης χημικών ρυπαντών. Η δυνατότητά τους να δρουν στο όριο της ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης επιτρέποντας την καλή επαφή με το μέσο στο οποίο βρίσκονται, λόγω της μεγάλης τους ειδικής επιφάνειας και του μικρού τους μεγέθους, συνδυαστικά με την ικανότητα τους να διαχωρίζονται από αυτό προσφέρουν λύση στη σύνθεση αποδοτικών και επαναχρησιμοποιούμενων υλικών μειώνοντας την ποσότητα του απαιτούμενου μετάλλου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα μεταλλικών νανοκαταλυτών είναι ο χρυσός (Au) και ο άργυρος (Ag). Τα νανοσωματίδια αργύρου, τα οποία αποτελούν και αντικείμενο της παρούσας εργασίας χρησιμοποιούνται πέραν της κατάλυσης και στη βιομηχανία τροφίμων σε υλικά συσκευασίας ως αντιμικροβιακοί παράγοντες και σε βιοϊατρικές εφαρμογές στην έγκαιρη διάγνωση και θεραπεία ασθενειών<sup>46-50</sup>. Στα μειονεκτήματα των μεταλλικών νανοσωματιδίων, πέραν της ενδεχόμενης τοξικότητάς τους, αξίζει να αναφερθεί η τάση τους να δημιουργούν συσσωματώματα όταν βρίσκονται διεσπαρμένα σε υδατικά μέσα.

#### IV. Υβριδικά Οργανικά ή/και Ανόργανα Νανοϋλικά

Τα υλικά αυτά αποτελούν έναν συνδυασμό οργανικών και ανόργανων ενώσεων στη νανοκλίμακα με στόχο την αύξηση των μηχανικών, βιολογικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων των επιμέρους υλικών. Αποτελούν ίσως την πιο ενδιαφέρουσα κατηγορία νανοϋλικών καθώς επιτρέπουν την ταυτόχρονη αξιοποίηση των πλεονεκτημάτων που προσφέρουν οι οργανικές (βιοσυμβατότητα, ευκαμψία, διαλυτότητα, δυνατότητα ενσωμάτωσης δραστικών ουσιών) και οι ανόργανες ενώσεις (μηχανικές αντοχές) ανοίγοντας ένα νέο ορίζοντα δυνατοτήτων στην κατασκευή υλικών τα οποία προσαρμόζονται στις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής τους. Απαντώνται στη μορφή νανοσωματιδίων στα οποία η/οι οργανική/ές και ανόργανη/ες φάση/εις εντοπίζονται ξεχωριστά στο υλικό με χαρακτηριστικό παράδειγμα τις δομές πυρήνα – κελύφους, με τη μορφή στερεών και υγρών μειγμάτων αλλά και με τη μορφή πολυλειτουργικών επικαλύψεων σε συμβατικά τρισδιάστατα μακροσκοπικά υλικά.

Η παρουσία των υβριδικών υλικών στην ιατρική και πιο συγκεκριμένα στην κατασκευή μοσχευμάτων έχει προσφέρει πολλά υποσχόμενες λύσεις σε όρους βιοσυμβατότητας, οστεογένεσης και οστεοανάπλασης και μείωσης μετεγχειρητικών επιπλοκών λόγω μολύνσεων, μέσω της απευθείας ενσωμάτωσης αντιμικροβιακών παραγόντων στο μόσχευμα. Επιπλέον, οι νανοδομημένες επικαλύψεις οργανικές ή ανόργανες, στα μεταλλικά κυρίως μοσχεύματα, επιτρέπουν την αύξηση του χρόνου ζωής τους μειώνοντας τη μηχανική φθορά τους λόγω τριβής<sup>51</sup>.

Επιπλέον, τα υβριδικά υλικά αυτά συνεισφέρουν σημαντικά στον τομέα της αντιμετώπισης της περιβαλλοντικής ρύπανσης μέσω της σύνθεσης βιώσιμων καταλυτών για την απορρύπανση των υδάτινων πόρων. Στην αμέσως προηγούμενη ενότητα των ανόργανων υλικών τονίστηκε ο ρόλος των νανοσωματιδίων μετάλλων στην καταλυτική αποδόμηση οργανικών ρύπων αλλά και το κυριότερα μειονεκτήματά τους, η τάση για συσσωμάτωση και μείωση της ενεργής τους επιφάνειας αλλά και η δυσκολία ανάκτησής τους. Λύση στο πρόβλημα αυτό δίνουν τα υβριδικά υλικά. Πιο συγκεκριμένα, σε περιπτώσεις όπου η σταθερότητα των συστημάτων που τα περιέχουν κρίνεται αναγκαία, συχνά απαιτείται η χρήση πρόσθετων σταθεροποιητών

είτε η ενσωμάτωσή τους σε κάποιο υπόστρωμα οργανικό ή ανόργανο. Με τον τρόπο αυτό αφενός μειώνεται η απαιτούμενη ποσότητα του μεταλλικού καταλύτη και αφετέρου εξασφαλίζεται η σταθερότητα και επαναχρησιμοποίησή του κατά τη διάρκεια και μετά το πέρας της καταλυτικής διεργασίας. Ένα σύνθετο ανόργανο υπόστρωμα που μελετάται και στην παρούσα εργασία ως μέσο σταθεροποίησης και συγκράτησης των μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι το διοξειδίο του πυριτίου ή αλλιώς πυριτία. Οι ιδιότητες των μεταλλικών νανοσωματιδίων αργύρου των νανοσωματιδίων πυριτίας αλλά και οι τελικές δομές που προκύπτουν από το συνδυασμός τους μέσα από τη σύνθεση υβριδικών υλικών πυρήνα -κελύφους αναλύονται στο κεφάλαιο 3.

## Κεφάλαιο 1.5. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

- (1) Feynman, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom. *Engineering and Science* **1960**, 23 (5), 22–36.
- (2) N, T. On the Basic Concept of Nanotechnology. *Proceeding of the ICPE* **1974**.
- (3) *About Nanotechnology | National Nanotechnology Initiative*. <https://www.nano.gov/about-nanotechnology> (accessed 2022-10-25).
- (4) Nasrollahzadeh, M.; Sajadi, S. M.; Sajjadi, M.; Issaabadi, Z. Chapter 1 - An Introduction to Nanotechnology. In *Interface Science and Technology*; Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S. M., Sajjadi, M., Issaabadi, Z., Atarod, M., Eds.; An Introduction to Green Nanotechnology; Elsevier, 2019; Vol. 28, pp 1–27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00001-8>.
- (5) Bayda, S.; Adeel, M.; Tuccinardi, T.; Cordani, M.; Rizzolio, F. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules* **2019**, 25 (1), 112. <https://doi.org/10.3390/molecules25010112>.
- (6) Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. The Lycurgus Cup — A Roman Nanotechnology. *Gold Bull* **2007**, 40 (4), 270–277. <https://doi.org/10.1007/BF03215599>.
- (7) Freestone, I. The Lycurgus Cup (D J Barber and I C Freestone 1990).

- (8) Nanotechnology, W.; Awan, I.; Hussain, S.; ul Haq, A.; Khan, A. Wondrous Nanotechnology. *Journal- Chemical Society of Pakistan* **2016**, *38*.
- (9) Pradell, T.; Climent-Font, A.; Molera, J.; Zucchiatti, A.; Ynsa, M. D.; Roura, P.; Crespo, D. Metallic and Nonmetallic Shine in Luster: An Elastic Ion Backscattering Study. *Journal of Applied Physics* **2007**, *101* (10), 103518. <https://doi.org/10.1063/1.2734944>.
- (10) Reibold, M.; Paufler, P.; Levin, A. A.; Kochmann, W.; Pätzke, N.; Meyer, D. C. Materials: Carbon Nanotubes in an Ancient Damascus Sabre. *Nature* **2006**, *444* (7117), 286. <https://doi.org/10.1038/444286a>.
- (11) Jr, C. P. P.; Owens, F. J. *Introduction to Nanotechnology*; John Wiley & Sons, 2003.
- (12) Farokhzad, O. C.; Langer, R. Nanomedicine: Developing Smarter Therapeutic and Diagnostic Modalities. *Adv Drug Deliv Rev* **2006**, *58* (14), 1456–1459. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2006.09.011>.
- (13) Sim, S.; Wong, N. K. Nanotechnology and Its Use in Imaging and Drug Delivery (Review). *Biomedical Reports* **2021**, *14* (5), 1–9. <https://doi.org/10.3892/br.2021.1418>.
- (14) Tran, S.; DeGiovanni, P.-J.; Piel, B.; Rai, P. Cancer Nanomedicine: A Review of Recent Success in Drug Delivery. *Clin Transl Med* **2017**, *6* (1), 44. <https://doi.org/10.1186/s40169-017-0175-0>.
- (15) Wicki, A.; Witzigmann, D.; Balasubramanian, V.; Huwyler, J. Nanomedicine in Cancer Therapy: Challenges, Opportunities, and Clinical Applications. *J Control Release* **2015**, *200*, 138–157. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.12.030>.
- (16) Jensen, L.; Jensen, H.; Blirup-Plum, S.; Bue, M.; Hanberg, P.; Kvich, L.; Aalbæk, B.; Y, L.; Soto, S.; Douloudi, M.; Papageorgiou, M.; Nikoli, E.; Arkas, M.; Gutiérrez del Río Menéndez, I.; López-Ibáñez, S.; Villar, C.; Lombó, F.; Gkomoza, P.; Kitsou, I.; Vardavoulis, M. Coating of Bone Implants with Silica, Hyperbranched Polyethyleneimine, and Gentamicin Prevents Development of Osteomyelitis in a Porcine Model. *Materialia* **2022**, *24*, 101473. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101473>.

- (17) Percival, S. L. Importance of Biofilm Formation in Surgical Infection. *British Journal of Surgery* **2017**, *104* (2), e85–e94. <https://doi.org/10.1002/bjs.10433>.
- (18) Hrynyshyn, A.; Simões, M.; Borges, A. Biofilms in Surgical Site Infections: Recent Advances and Novel Prevention and Eradication Strategies. *Antibiotics (Basel)* **2022**, *11* (1), 69. <https://doi.org/10.3390/antibiotics11010069>.
- (19) Harish, V.; Tewari, D.; Gaur, M.; Yadav, A. B.; Swaroop, S.; Bechelany, M.; Barhoum, A. Review on Nanoparticles and Nanostructured Materials: Bioimaging, Biosensing, Drug Delivery, Tissue Engineering, Antimicrobial, and Agro-Food Applications. *Nanomaterials (Basel)* **2022**, *12* (3), 457. <https://doi.org/10.3390/nano12030457>.
- (20) Guerra, F. D.; Attia, M. F.; Whitehead, D. C.; Alexis, F. Nanotechnology for Environmental Remediation: Materials and Applications. *Molecules* **2018**, *23* (7), 1760. <https://doi.org/10.3390/molecules23071760>.
- (21) Shalf, J. The Future of Computing beyond Moore's Law. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2020**, *378*, 20190061. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0061>.
- (22) Schaller, R. Moore's Law: Past, Present and Future. *Spectrum, IEEE* **1997**, *34*, 52–59. <https://doi.org/10.1109/6.591665>.
- (23) Wu, J.; Shen, Y.-L.; Reinhardt, K.; Szu, H.; Dong, B. A Nanotechnology Enhancement to Moore's Law. *Applied Computational Intelligence and Soft Computing* **2013**, *2013*. <https://doi.org/10.1155/2013/426962>.
- (24) Nations, U. *Food Loss and Waste Reduction*. United Nations. <https://www.un.org/en/observances/end-food-waste-day> (accessed 2022-10-28).
- (25) 12.3.1 *Global food losses | Sustainable Development Goals | Food and Agriculture Organization of the United Nations*. <https://www.fao.org/sustainable-development-goals/indicators/1231/en/> (accessed 2022-10-28).
- (26) (PDF) *Nanotechnology in Food Industry; Advances in Food processing, Packaging and Food Safety*. [https://www.researchgate.net/publication/306017224\\_Nanotechnology\\_in\\_Food\\_Industry\\_Advances\\_in\\_Food\\_processing\\_Packaging\\_and\\_Food\\_Safety](https://www.researchgate.net/publication/306017224_Nanotechnology_in_Food_Industry_Advances_in_Food_processing_Packaging_and_Food_Safety) (accessed 2022-10-28).

- (27) Nile, S. H.; Baskar, V.; Selvaraj, D.; Nile, A.; Xiao, J.; Kai, G. Nanotechnologies in Food Science: Applications, Recent Trends, and Future Perspectives. *Nano-Micro Lett.* **2020**, *12* (1), 45. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-0383-9>.
- (28) He, X.; Deng, H.; Hwang, H. The Current Application of Nanotechnology in Food and Agriculture. *Journal of Food and Drug Analysis* **2019**, *27* (1), 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2018.12.002>.
- (29) CHA, D. S.; CHINNAN, M. S. Biopolymer-Based Antimicrobial Packaging: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2004**, *44* (4), 223–237. <https://doi.org/10.1080/10408690490464276>.
- (30) Weiss, J.; Takhistov, P.; McClements, D. J. Functional Materials in Food Nanotechnology. *Journal of Food Science* **2006**, *71* (9), R107–R116. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00195.x>.
- (31) Sahoo, M.; Vishwakarma, S.; Panigrahi, C.; Kumar, J. Nanotechnology: Current Applications and Future Scope in Food. *Food Frontiers* **2021**, *2* (1), 3–22. <https://doi.org/10.1002/fft2.58>.
- (32) Nasir, A.; Wang, S.; Friedman, A. The Emerging Role of Nanotechnology in Sunscreens: An Update. *Expert Review of Dermatology* **2011**, *6* (5), 437–439. <https://doi.org/10.1586/edm.11.49>.
- (33) Lu, P.-J.; Huang, S.-C.; Chen, Y.-P.; Chiueh, L.-C.; Shih, D. Y.-C. Analysis of Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles in Cosmetics. *Journal of Food and Drug Analysis* **2015**, *23* (3), 587–594. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.02.009>.
- (34) Veronovski, N.; Lešnik, M.; Lubej, A.; Verhovšek, D. Surface Treated Titanium Dioxide Nanoparticles as Inorganic UV Filters in Sunscreen Products. *Acta Chimica Slovenica* **2014**, *61* (3), 595–600.
- (35) Huang, C.; Chen, X.; Zhenjie, X.; Wang, T. Effect of Structure: A New Insight into Nanoparticle Assemblies from Inanimate to Animate. *Science Advances* **2020**, *6*, eaba1321. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aba1321>.
- (36) Joudeh, N.; Linke, D. Nanoparticle Classification, Physicochemical Properties, Characterization, and Applications: A Comprehensive Review for Biologists.

- Journal of Nanobiotechnology* **2022**, 20 (1), 262. <https://doi.org/10.1186/s12951-022-01477-8>.
- (37) *ISO/TR 19057:2017(en), Nanotechnologies — Use and application of acellular in vitro tests and methodologies to assess nanomaterial biodurability*. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:tr:19057:ed-1:v1:en:sec:3.8> (accessed 2022-10-30).
- (38) *Chemicals: Commission revises the definition of nanomaterials*. [https://environment.ec.europa.eu/news/chemicals-commission-revises-definition-nanomaterials-2022-06-10\\_en](https://environment.ec.europa.eu/news/chemicals-commission-revises-definition-nanomaterials-2022-06-10_en) (accessed 2022-10-30).
- (39) Harish, V.; Ansari, M. M.; Tewari, D.; Gaur, M.; Yadav, A. B.; García-Betancourt, M.-L.; Abdel-Haleem, F. M.; Bechelany, M.; Barhoum, A. Nanoparticle and Nanostructure Synthesis and Controlled Growth Methods. *Nanomaterials (Basel)* **2022**, 12 (18), 3226. <https://doi.org/10.3390/nano12183226>.
- (40) Wang, F.; Kozawa, D.; Miyauchi, Y.; Hiraoka, K.; Mouri, S.; Ohno, Y.; Matsuda, K. Considerably Improved Photovoltaic Performance of Carbon Nanotube-Based Solar Cells Using Metal Oxide Layers. *Nat Commun* **2015**, 6 (1), 6305. <https://doi.org/10.1038/ncomms7305>.
- (41) Patel, K. D.; Singh, R. K.; Kim, H.-W. Carbon-Based Nanomaterials as an Emerging Platform for Theranostics. *Mater. Horiz.* **2019**, 6 (3), 434–469. <https://doi.org/10.1039/C8MH00966J>.
- (42) Crevillen, A. G.; Escarpa, A.; García, C. D. Chapter 1 Carbon-Based Nanomaterials in Analytical Chemistry. **2018**, 1–36. <https://doi.org/10.1039/9781788012751-00001>.
- (43) Virlan, M. J. R.; Miricescu, D.; Radulescu, R.; Sabliov, C. M.; Totan, A.; Calenic, B.; Greabu, M. Organic Nanomaterials and Their Applications in the Treatment of Oral Diseases. *Molecules* **2016**, 21 (2), 207. <https://doi.org/10.3390/molecules21020207>.
- (44) Zakeri, A.; Kouhbanani, M. A. J.; Beheshtkhoo, N.; Beigi, V.; Mousavi, S. M.; Hashemi, S. A. R.; Karimi Zade, A.; Amani, A. M.; Savardashtaki, A.; Mirzaei, E.; Jahandideh, S.; Movahedpour, A. Polyethylenimine-Based Nanocarriers in Co-

- Delivery of Drug and Gene: A Developing Horizon. *Nano Rev Exp* **2018**, 9 (1), 1488497. <https://doi.org/10.1080/20022727.2018.1488497>.
- (45) Mitragotri, S.; Patrick, S. Organic Nanoparticles for Drug Delivery and Imaging. *MRS Bulletin* **2014**, 39 (3), 219–223. <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.11>.
- (46) Mody, V. V.; Siwale, R.; Singh, A.; Mody, H. R. Introduction to Metallic Nanoparticles. *J Pharm Bioallied Sci* **2010**, 2 (4), 282–289. <https://doi.org/10.4103/0975-7406.72127>.
- (47) Jamkhande, P. G.; Ghule, N. W.; Bamer, A. H.; Kalaskar, M. G. Metal Nanoparticles Synthesis: An Overview on Methods of Preparation, Advantages and Disadvantages, and Applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* **2019**, 53, 101174. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>.
- (48) Jiang, Z.-J.; Liu, C.-Y.; Sun, L.-W. Catalytic Properties of Silver Nanoparticles Supported on Silica Spheres. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (5), 1730–1735. <https://doi.org/10.1021/jp046032g>.
- (49) Vidhu, V. K.; Philip, D. Catalytic Degradation of Organic Dyes Using Biosynthesized Silver Nanoparticles. *Micron* **2014**, 56, 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2013.10.006>.
- (50) Veisi, H.; Azizi, S.; Mohammadi, P. Green Synthesis of the Silver Nanoparticles Mediated by *Thymbra Spicata* Extract and Its Application as a Heterogeneous and Recyclable Nanocatalyst for Catalytic Reduction of a Variety of Dyes in Water. *Journal of Cleaner Production* **2018**, 170, 1536–1543. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.265>.
- (51) Moore, B.; Asadi, E.; Lewis, G. Deposition Methods for Microstructured and Nanostructured Coatings on Metallic Bone Implants: A Review. *Advances in Materials Science and Engineering* **2017**, 2017, e5812907. <https://doi.org/10.1155/2017/5812907>.

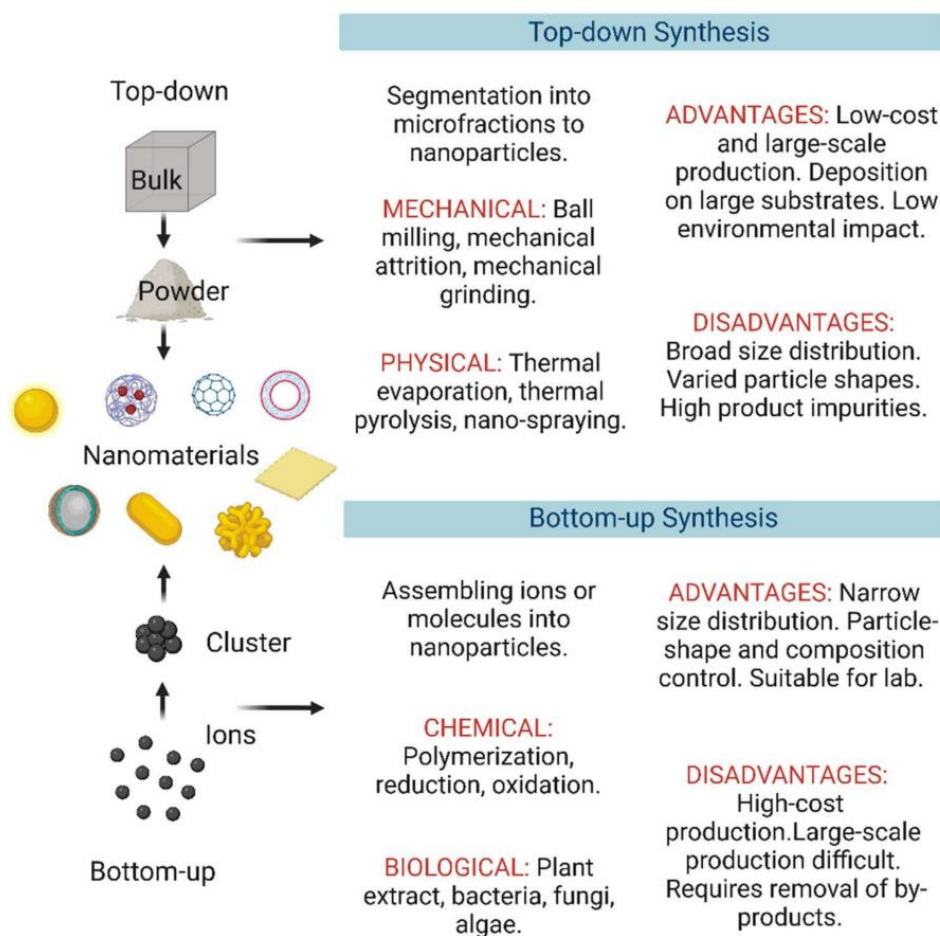


## **Κεφάλαιο 2. Σχεδιασμός και Σύνθεση Νανοϋλικών**

### **Κεφάλαιο 2.1. Εισαγωγή**

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι κυριότεροι τρόποι σύνθεσης νανοϋλικών αλλά και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της κάθε μεθόδου. Λαμβάνοντας υπόψη το πλήθος των εφαρμογών στα οποία χρησιμοποιούνται τα νανοϋλικά αλλά και τις ιδιαίτερες ιδιότητες τους ως απόρροια του μικρού τους μεγέθους, ο σχεδιασμός των υλικών αυτών είναι ιδιαίτερα απαιτητικός, καθορίζεται σημαντικά από την τελική χρήση, ενώ συχνά συνοδεύεται από υψηλό ενεργειακό κόστος. Στα πλαίσια αυτά και σε μία προσπάθεια ανάδειξης της «πράσινης χημείας» επανεξετάζεται η έννοια της βιομημητικής σύνθεσης νανοϋλικών, η οποία αποτελεί και τον τρόπο σύνθεσης των καταλυτικών και αντιμικροβιακών υλικών στην παρούσα εργασία. Τα συγκεκριμένα υλικά ανήκουν στην κατηγορία των υβριδικών υλικών και διαθέτουν δομή πυρήνα-κελύφους. Τέλος, γίνεται μία αναφορά στις εφαρμογές των υλικών αυτών αλλά και στα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν και στη συμβολή τους στην τελική δομή και ιδιότητες των νανοϋλικών.

Η σύνθεση των νανοϋλικών ακολουθεί δύο κύριες μεθόδους προσέγγισης, την προσέγγιση από πάνω προς τα κάτω (top-down approach) και την προσέγγιση από κάτω προς τα πάνω (bottom-up approach). Η τελική χρήση και εφαρμογή καθορίζουν ποια από τις δύο προσεγγίσεις είναι η βέλτιστη για τη σύνθεση των νανοϋλικών (εικόνα 2.1). Στις παρακάτω ενότητες θα παρουσιαστούν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των συγκεκριμένων μεθόδων. Επίσης θα γίνει συνοπτική αναφορά σε βασικές τεχνικές σύνθεσης νανοϋλικών (φυσικές, βιολογικές, χημικές, βιομημητικές), δίνοντας έμφαση στις χημικές και βιομημητικές οι οποίες και χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία.



Εικόνα 2.1. Κατηγοριοποίηση Νανοϋλικών βάσει μεθόδου σύνθεσης <sup>1</sup>.

### Προσέγγιση Από τα Πάνω προς τα Κάτω (Top – Down Approach)

Η προσέγγιση από πάνω προς τα κάτω πραγματώνει ουσιαστικά το όραμα του Feynman. Ξεκινώντας από ένα μακροσκοπικό υλικό έπειτα από μηχανική ή/και χημική κατεργασία το μέγεθός του μειώνεται έως ότου φτάσει στη νανοκλίμακα. Η τεχνική αυτή συναντάται συχνά στη σύνθεση λεπτών υμενίων και νανοσωματιδίων μεγαλύτερων από 100 nm. Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής συγκαταλέγονται το σχετικά χαμηλό κόστος σε σχέση με την προσέγγιση από «κάτω προς τα πάνω», η καθαρότητα των τελικών υλικών αλλά και η δυνατότητα παραγωγής υλικών σε μεγάλη κλίμακα. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η δυσκολία σύνθεσης δομών περίπλοκης γεωμετρίας μέσω κατακερματισμού των μακροσκοπικών υλικών, η

ύπαρξη ενός κάτω ορίου στο μέγεθος το οποίο δύναται να επιτευχθεί αλλά και η ευρεία κατανομή μεγέθους νανοσωματιδίων που προκύπτει <sup>1,2</sup>.

#### Προσέγγιση Από Κάτω προς τα Πάνω (Bottom – Up Approach)

Η δεύτερη μέθοδος σύνθεσης νανοϋλικών ακολουθεί την προσέγγιση από κάτω προς τα πάνω (Bottom – Up Approach). Στην περίπτωση αυτή ξεκινώντας από την ατομική κλίμακα και ελέγχοντας τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, μεταβάλλοντας τις συνθήκες θερμοκρασίας, σύστασης, pH κ.α. οδηγούμαστε στη σύνθεση ενός υλικού με ελεγχόμενες ιδιότητες, γεωμετρία και σύσταση. Με τον τρόπο αυτό περιορίζονται οι αστοχίες των νανοϋλικών σε σχέση με την “top-down” προσέγγιση. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια που προκύπτουν έχουν στενή κατανομή μεγέθους, ενώ δεν υπάρχει περιορισμός στο μέγεθός τους. Ορισμένες χημικές μέθοδοι που ακολουθούν αυτή την προσέγγιση είναι η μέθοδος λύματος-πηκτής (sol-gel) και η συγκαταβύθιση (coprecipitation), οι οποίες χρησιμοποιούνται και στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Στα μειονεκτήματα των μεθόδων αυτών συγκαταλέγεται το υψηλό κόστος αλλά και η μειωμένη καθαρότητα των τελικών υλικών η οποία συχνά βελτιώνεται έπειτα από κατεργασία η οποία αυξάνει επιπλέον το κόστος σύνθεσης <sup>1,2</sup>.

#### I. Μηχανικές Μέθοδοι

Οι μηχανικές μέθοδοι σύνθεσης νανοϋλικών όπως η άλεση, η ένσφαιρη λειοτρίβηση υψηλής ενέργειας και η μηχανική κραματοποίηση επιτρέπουν τη μείωση του μεγέθους των κόκκων ενός μακροσκοπικού υλικού. Η προσέγγιση που ακολουθούν είναι “top-down” και η διαδικασία σύνθεσης νανοϋλικών είναι σχετικά απλή. Οι μέθοδοι αυτές εφαρμόζονται σε περιπτώσεις υλικών που εμφανίζουν αυξημένη αντοχή στη μηχανική καταπόνηση. Εστιάζοντας στα μειονεκτήματα της μηχανικής αυτής κατεργασίας πρέπει να αναφερθεί το υψηλό ενεργειακό κόστος αλλά και η ευρεία κατανομή μεγέθους των νανοϋλικών που προκύπτουν κατά την κονιορτοποίηση. Επιπλέον, κατά την άλεση συχνά λαμβάνει χώρα αύξηση της θερμοκρασίας, ιδιαίτερα στην περίπτωση παρατεταμένων χρόνων άλεσης. Η αύξηση αυτή συχνά οδηγεί στο σχηματισμό

συσσωματωμάτων αλλά και σε αντιδράσεις, οι οποίες οδηγούν σε αλλαγή της χημικής σύστασης του δείγματος. Πέραν της αδυναμίας δηλαδή να ελεγχθεί πλήρως το μέγεθος και το σχήμα των νανοϋλικών υπεισέρχεται και ο κίνδυνος της επιμόλυνσης<sup>1</sup>. Επίσης, η μεταβολή αυτή της θερμοκρασίας αποτρέπει την ενσωμάτωση θερμοευαίσθητων δραστικών ουσιών στα σωματίδια που παρασκευάζονται με αυτό τον τρόπο.

## II. Φυσικές/ Βιολογικές Μέθοδοι

Η ανάπτυξη νανοϋλικών μέσω βιολογικών μεθόδων βασίζεται στην αξιοποίηση βιομορίων όπως οι πρωτεΐνες, τα αμινοξέα, οι πολυσακχαρίτες, μικροοργανισμών όπως ορισμένοι τύποι βακτηρίων, άλγεων και μυκήτων αλλά και τμήματα φυτών. Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων μετάλλων, οξειδίων μετάλλων κ.α.<sup>1,3</sup> και λόγω της χαμηλής τοξικότητάς των τελικών νανοδομών χρησιμοποιούνται σε βιολογικές εφαρμογές στη δημιουργία βιο-αισθητήρων, στη βιομηχανία φαρμάκων ως φορείς δραστικών ουσιών αλλά και στη βιομηχανία τροφίμων ως πρόσθετα σε υλικά συσκευασίας και αποθήκευσης<sup>3-5</sup>.

Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται και τα νανοϋλικά που προκύπτουν από φυσικά πολυμερή όπως η κυτταρίνη, το πολυ(γαλακτικό) οξύ και το άμυλο. Λόγω της εύκολης βιοαποδόμησής τους και του χαμηλού τους περιβαλλοντικού αποτυπώματος αποτελούν υλικά προς διερεύνηση για τη δημιουργία νανοδομών μέσω της «πράσινης χημείας». Παρόλα αυτά, το υψηλό τους κόστος, όπως και στην περίπτωση των βιομορίων, αλλά και η ανάγκη για περαιτέρω χημική τροποποίηση με στόχο την ενίσχυση των χημικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους, περιορίζουν τη χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα <sup>4</sup>.

## III. Χημικές Μέθοδοι

Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapour Deposition – CVD), η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στη σύνθεση νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα, οι υδροθερμικές μέθοδοι (Hydrothermal Methods), οι οποίες επιτρέπουν

τη δημιουργία νανοδομών με ευελιξία στο μέγεθος και το σχήμα αξιοποιώντας αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, αλλά και η μέθοδος λύματος – πηκτής (Sol- Gel) και συγκαταβύθισης (Coprecipitation)<sup>6</sup>. Οι δύο τελευταίες μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν και στην παρούσα εργασία για τη σύνθεση υβριδικών νανοϋλικών πυρήνα – κελύφους, για αυτό και κρίθηκε σκόπιμο να παρατεθούν ορισμένα γενικά στοιχεία για τις τεχνικές αυτές, τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους αλλά και για τις κυριότερες παραμέτρους που καθορίζουν τα τελικά χαρακτηριστικά των παραγόμενων υλικών.

#### Κεφάλαιο 2.1.1. Μέθοδος Sol-Gel

Το παρόν κεφάλαιο εστιάζει στην τεχνική κολοειδούς- γέλης, η οποία στο εξής θα αναφέρεται με τη διεθνή της ονομασία “Sol- Gel”. Ο πρώτος όρος, “sol”, περιγράφει τα αιωρήματα κολλοειδών σωματιδίων (νανοσωματίδια διαστάσεων 1-100 nm), τα οποία βρίσκονται διεσπαρμένα σε μία υγρή φάση. Ο δεύτερος όρος “gel” περιγράφει τα τρισδιάστατα στερεά πλέγματα νανοπορώδους δομής, τα οποία περικλείουν μία υδατική φάση (υδρογέλης)<sup>7,8</sup>. Η μέθοδος Sol-Gel αποτελεί κατά βάση μία “bottom – up” τεχνική καθώς επιτρέπει τη σύνθεση ελεγχόμενων νανοδομών μεταβάλλοντας τις παραμέτρους θερμοκρασία, ταχύτητα και διάρκεια ανάδευσης, χρόνος αντίδρασης, συγκέντρωση αντιδρώντων, pH κ.α. κατά τη διάρκεια τριών αντιδράσεων, την υδρόλυση, τη συμπύκνωση και τον πολυμερισμό πρόδρομων ουσιών, με στόχο τη σύνθεση υλικών με τα επιθυμητά κατά περίπτωση χαρακτηριστικά. Ακολουθούν τα στάδια της γήρανσης, της ξήρανσης και της έψησης με στόχο τη μετάβαση από τη μετασταθή στερεά κατάσταση στην οποία βρίσκονται οι υδρογέλης, ως αποτέλεσμα κινητικά ελεγχόμενων αντιδράσεων, στις τελικές νανοδομές (κρυογέλης, ξηρογέλης, αερογέλης). Η μέθοδος Sol-Gel αποτελεί μία από τις βασικότερες χημικές τεχνικές σύνθεσης νανοϋλικών και επιτρέπει τον έλεγχο της κρυσταλλικότητας, της δομής αλλά και του πορώδους των παραγόμενων υλικών.

Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου Sol-Gel είναι τα εξής:

- Σύνθεση υβριδικών οργανικών/ανόργανων Νανοδομών
- Σύνθεση υλικών με αυξημένη ομοιογένεια και υψηλή καθαρότητα
- Σύνθεση υλικών σε ήπιες συνθήκες σε σχέση με τις μηχανικές/θερμικές τεχνικές
- Δυνατότητα ελέγχου της τελικής νανοδομής, η οποία δύναται να έχει τη μορφή κόνεως, λεπτών υμενίων κ.α. μεταβάλλοντας τις συνθήκες διεξαγωγής των αντιδράσεων (συγκέντρωση και αναλογία αντιδρώντων, ποσοστιαία σύσταση νερού, pH, θερμοκρασία, συνθήκες ξήρανσης/έψησης)

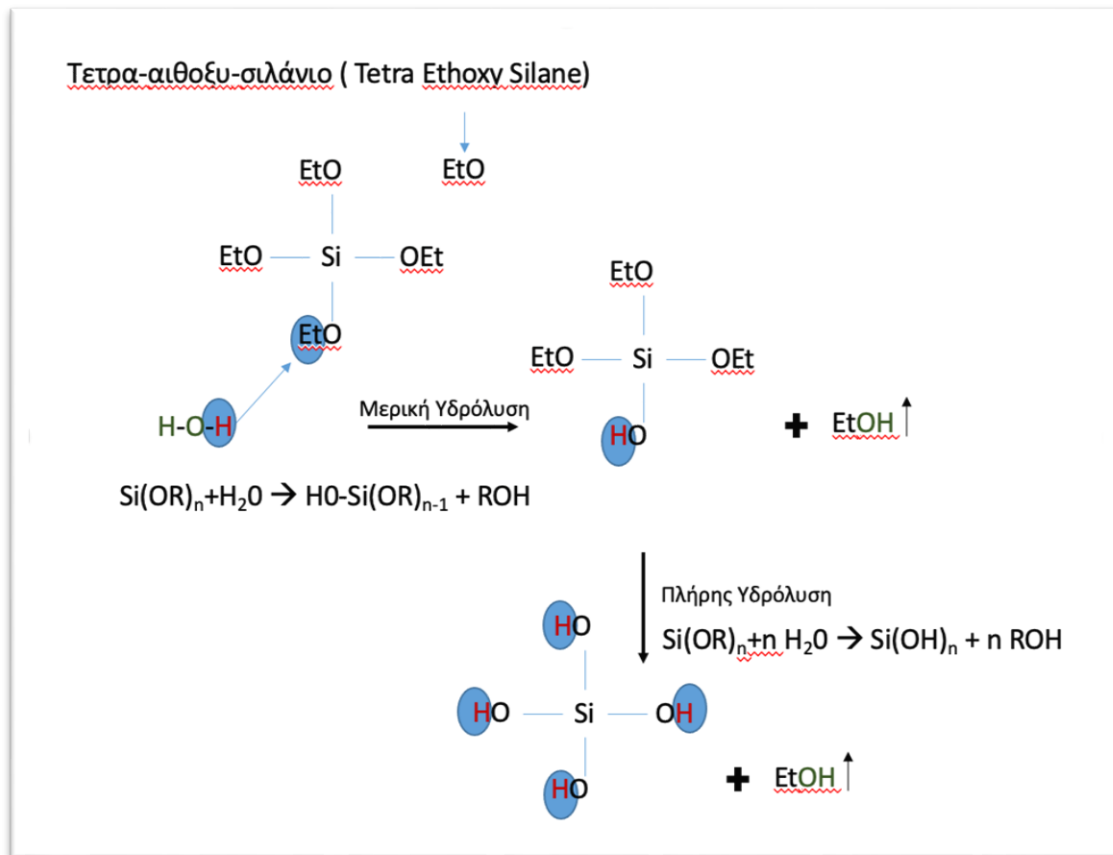
Παρά τα αρκετά πλεονεκτήματα που διαθέτει η μέθοδος Sol-Gel υπάρχουν και ορισμένα μειονεκτήματα. Ως βασικό μειονέκτημα της μεθόδου πρέπει να αναφερθεί το υψηλό κόστος των πρόδρομων ουσιών. Επιπλέον, η δημιουργία σταθερών αιωρημάτων αποτελεί μία ακόμη δύσκολη διαδικασία καθώς ανάλογα με τη σύσταση και το μέγεθος των νανοσωματιδίων που διασπείρονται στην υγρή φάση υπεισέρχεται και η τάση τους να δημιουργούν συσσωματώματα και να καθιζάνουν. Μία λύση στο πρόβλημα αυτό είναι η ενσωμάτωση οργανικής φάσης η οποία επιφέρει ηλεκτροστατική ή/και στερεοχημική παρεμπόδιση έναντι των ελκτικών δυνάμεων van der Waals. Στο σημείο αυτό διαφαίνεται και η αξία των οργανικών πρόσθετων στην τεχνική sol-gel και ιδιαίτερα αυτών με ιονικό χαρακτήρα (ανιονικό/κατιονικό). Παρόλα αυτά, εάν κρίνεται αναγκαία η αφαίρεση των πρόσθετων σταθεροποιητών, αυτό αυξάνει την πολυπλοκότητα της συνολικής διεργασίας. Τέλος, τα υλικά που παράγονται με τη μέθοδο sol-gel είναι κατά βάση ψαθυρά. Εάν συνυπολογιστεί και η δημιουργία ρωγμών, ως αποτέλεσμα τριχοειδών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την ταχεία απομάκρυνση του υδατικού διαλύτη από τις μικροπορώδεις υδρογέλες, η ακόμη και η ολική κατάρρευση του στερεού πλέγματος, τα υλικά αυτά

είναι ευαίσθητα στη μηχανική καταπόνηση. Προκειμένου να ενισχυθεί η αντοχή των υλικών αυτών προτείνεται η χρήση τους ως επικάλυψη σε οργανικά ή και ανόργανα υποστρώματα τα οποία είτε αυξάνουν την αντοχή τους στη μηχανική καταπόνηση (ανόργανα υποστρώματα) είτε τους προσδίδουν την επιθυμητή ελαστικότητα (οργανικά υποστρώματα)<sup>2,7,9</sup>.

Η μέθοδος sol-gel βρίσκει εφαρμογή και στη σύνθεση δομών πυριτίας με πρόδρομες ενώσεις αλκοξειδία του πυριτίου. Οι πιο διαδεδομένες εξ αυτών είναι το τετραμεθοξυσιλάνιο (Tetra Methyl Ortho Silicate - TMOS) και το τετρααιθοξυσιλάνιο (Tetra Ethyl Ortho Silicate - TEOS) με το τελευταίο να αποτελεί την ένωση η οποία επιλέχθηκε για τις συνθέσεις της παρούσας εργασίας. Στην περίπτωση αυτή τα στάδια είναι τα εξής:

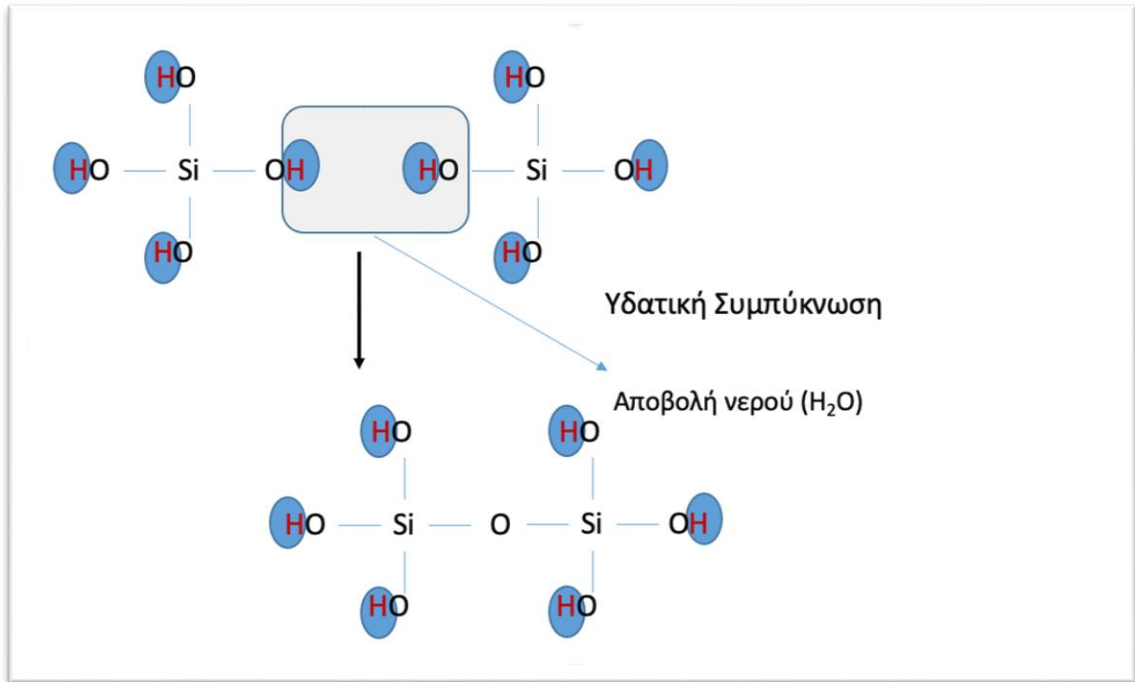
#### 1. Υδρόλυση/ Συμπύκνωση

Κατά το στάδιο αυτό λαμβάνει χώρα η υδρόλυση του τετρα(αιθοξυ)σιλανίου όπου οι αιθοξυομάδες αντικαθίστανται από υδροξύλια (εικόνα 2.2). Η αντίδραση αυτή απουσία καταλύτη λαμβάνει χώρα εξαιρετικά αργά. Η επίδραση των καταλυτών (όξινων/ βασικών) αναλύεται στη συνέχεια. Η υδρόλυση δύναται να είναι είτε πλήρης οπότε και αντικαθίστανται και οι τέσσερις αιθοξυομάδες από υδροξύλια, είτε μερική. Στη συνέχεια, τα μόρια υπόκεινται σε αντιδράσεις συμπύκνωσης υδατικής ή αλκοολικής (εικόνα 2.3, εικόνα 2.4), λόγω της αλληλεπίδρασης των σιλανολών, με τελικό αποτέλεσμα τον σχηματισμό δεσμών σιλοξάνης ( $-Si-O-Si-$ ). Παρά τη διαδοχική παράθεση της συνθετικής αυτής πορείας, τονίζεται πως στην πραγματικότητα οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης δεν διαδέχονται η μία την άλλη αλλά λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με ανταγωνιστικό χαρακτήρα. Σε κάθε περίπτωση, η παρουσία όσο το δυνατόν περισσότερων δεσμών σιλοξάνης ( $-Si-O-Si-$ ) οδηγεί σε σταθερότερες γέλες.

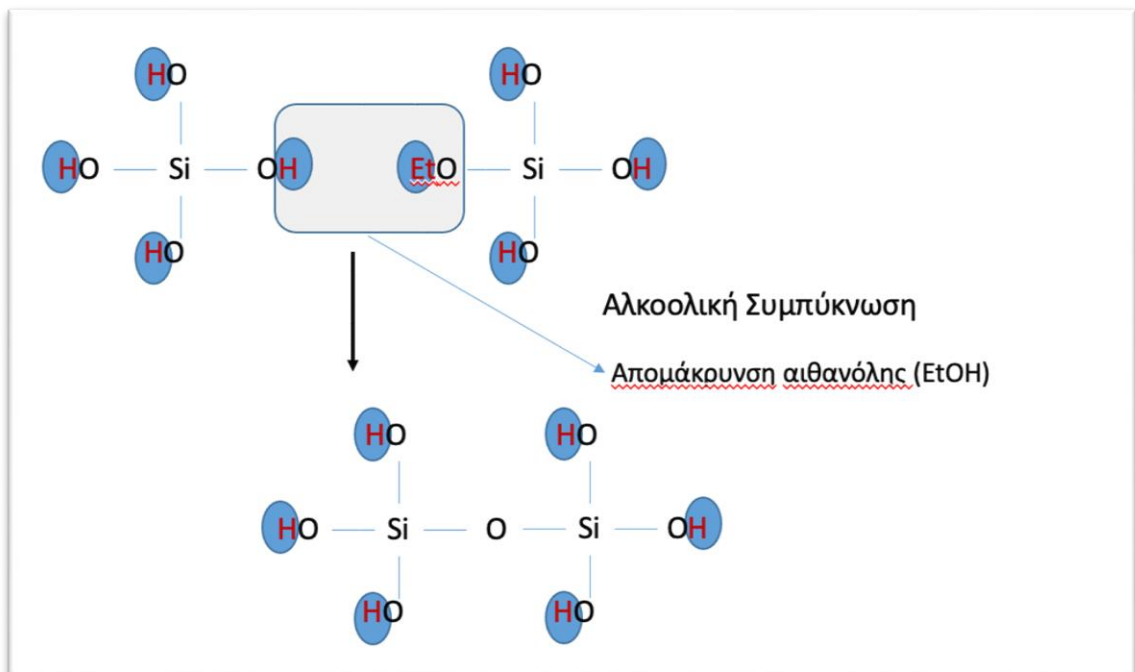


Εικόνα 2.2. Πορεία Υδρόλυσης Τετρα(αιθοξυ)σιλανίου





Εικόνα 2.3. Υδατική Συμπύκνωση



Εικόνα 2.4. Αλκοολική Συμπύκνωση

Οι κυριότερες παράμετροι, οι οποίες επιδρούν στις αντιδράσεις υδρόλυσης αλλά και συμπύκνωσης είναι οι εξής:

1. Το είδος των πρόδρομων ενώσεων
2. Το pH ( όξινη η βασική κατάλυση των αντιδράσεων)
3. Η αναλογία αλκοξυομάδων/νερού (R/W)
4. Η παρουσία ηλεκτρολυτών
5. Η θερμοκρασία
6. Οι συγκεντρώσεις πρόσθετων ενώσεων

Όσον αφορά το είδος των πρόδρομων ενώσεων, αναφέρθηκε παραπάνω πως οι δύο κυριότερες ενώσεις αλκοξειδίων του πυριτίου είναι το τετρα(μεθο)ξυσιλάνιο και το τετρα(αιθοξυ)σιλάνιο. Η πρώτη προσφέρει ταχύτερους ρυθμούς υδρόλυσης έναντι της δεύτερης καθώς ο βαθμός διακλάδωσης της πρόδρομης ένωσης, αλλά και η αύξηση του μήκους της οργανικής αλυσίδας οδηγούν σε μείωση του ρυθμού υδρόλυσης. Παρόλα αυτά, στην εργασία αυτή επιλέχθηκε η χρήση τετρααιθοξυσιλάνιου με παραπροϊόν την αιθανόλη έναντι της μεθανόλης καθώς στόχος ήταν η χρήση όσο το δυνατόν λιγότερο τοξικών διαλυτών.

Η δεύτερη παράμετρος, το pH, είναι ιδιαίτερα κρίσιμη για τον σχηματισμό των υδρογελών. Προκειμένου να ξεκινήσει η υδρόλυση το ελάχιστο pH είναι 7 ενώ για την αντίδραση της συμπύκνωσης περίπου 4.5. Σε τιμές pH χαμηλότερες του 5, η αντίδραση της υδρόλυσης ευνοείται ενώ η συμπύκνωση αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό βήμα. Αυτό οδηγεί στην εμφάνιση περισσότερων ομάδων Si-OH. Αντίθετα για μεγαλύτερες τιμές pH το ρυθμορυθμιστικό βήμα είναι αυτό της υδρόλυσης. Οι βασικοί καταλύτες οδηγούν στο σχηματισμό συμπαγών υψηλής διακλάδωσης πυριτικών δικτύων σε σχέση με τις αντιδράσεις υδρόλυσης-συμπύκνωσης παρουσία οξέων-καταλυτών όπου παράγονται αρχικά γραμμικά ή τυχαία διακλαδισμένα πολυμερή.

Καθώς, λοιπόν, ο αριθμός των δεσμών σιλοξανίων αυξάνεται, οι μεμονωμένες αλυσίδες γεφυρώνονται και διαμορφώνουν ένα πήκτωμα (gel). Τέλος, είναι δυνατόν να υπάρξει συνδυασμός όξινων και βασικών καταλυτών<sup>10,11</sup>. Ενδεικτικά για την όξινη κατάλυση αναφέρονται αυτά του υδροχλωρικού, του θειικού, του νιτρικού, του οξαλικού, του φορμικού οξέος κ.α. Υπό όξινες συνθήκες η υδρόλυση ευνοείται και προχωράει με ταχύ ρυθμό. Ως εκ τούτου η αντίδραση της συμπύκνωσης είναι το ρυθμορυθμιστικό βήμα<sup>12</sup>.

Περνώντας στην αναλογία αλκοξομαδων/νερού (R/W), η αύξηση της ποσότητας νερού εν γένει ευνοεί τη δημιουργία σιλανολών έναντι δεσμών σιλοξάνης. Η παρουσία διαλύτη και η φύση αυτού επιδρά στην τελική δομή των υδρογελών. Τέλος, η παρουσία ηλεκτρολυτών επιδρά στη σταθερότητα των κολλοειδών ενισχύοντας τις απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων, αλλά επηρεάζει ταυτόχρονα και τη συμπεριφορά των γελών κατά το στάδιο της ζελατινοποίησης.

## 2. Γήρανση/ Ξήρανση/ Έψηση

Το επόμενο στάδιο αφορά στη γήρανση των πυριτικών υδρογελών. Αξίζει να αναφερθεί πως οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης θα εξακολουθούν να λαμβάνουν χώρα ακόμα και μετά τη δημιουργία της γέλης λόγω της παρουσίας διαλύτη ο οποίος δεν πρόλαβε να εξατμιστεί, με αποτέλεσμα τη δημιουργία σταυροδεσμών. Το πήκτωμα σε αρχικό στάδιο διατηρεί την ευκαμψία του.

Μετά τη γήρανση ακολουθεί η ξήρανση, κατά την οποία οι παγιδευμένες πτητικές ουσίες (νερό, αλκοόλη κ.λπ.) αποβάλλονται από το δίκτυο καθώς αυτό συρρικνώνεται. Στο στάδιο αυτό δηλαδή, γίνεται η απομάκρυνση του υγρού διαλύτη από το δίκτυο. Η μέθοδος η οποία επιλέγεται καθορίζει και το τελικό προϊόν. Ανάλογα με τον μέθοδο ξήρανσης, το προϊόν που προκύπτει ονομάζεται ξηρογέλη, αερογέλη ή κρουογέλη. Οι κλασσικές μέθοδοι ξήρανσης επιφέρουν συρρίκνωση του στερεού δικτύου, ενώ σε περιπτώσεις βίαιης απομάκρυνσης του διαλύτη παρατηρούνται ρωγμές, ή ακόμη και

ολική θραύση οπότε και το τελικό υλικό έχει τη μορφή κόνεως. Οι ξηρογέλες δημιουργούνται όταν η ξήρανση του πηκτώματος γίνεται ήπια με αποτέλεσμα το δίκτυο των πόρων που έχει σχηματιστεί να καταρρέει, λόγω τριχοειδών φαινομένων. Όταν όμως η ξήρανση του πηκτώματος λαμβάνει χώρα σε υπερκρίσιμες συνθήκες, έχουμε την δημιουργία αερογελών, τα οποία χαρακτηρίζονται από χαμηλή πυκνότητα και υψηλό πορώδες. Οι αερογέλες απαιτούν εξαιρετικά αργή απομάκρυνση του διαλύτη από το στερεό δίκτυο ενώ η διαδικασία σύνθεσης τους είναι ιδιαίτερα απαιτητική από άποψη κόστους και χρόνου. Συνεπώς, μέχρι σήμερα οι αερογέλες βρίσκουν εφαρμογή σε πλέον εξειδικευμένες εφαρμογές ενώ η χρήση τους σε βιομηχανική κλίμακα είναι σε πρώιμο στάδιο <sup>8</sup>.

Τέλος, πραγματοποιείται η έψηση των υδρογελών/ ξηρογελών/αερογελών. Η επιλογή της βαθμίδας θερμοκρασίας και ο χρόνος παραμονής των υλικών στη θερμοκρασία αυτή ολοκληρώνει τον σχεδιασμό παραγωγής των κεραμικών υλικών.

Κλείνοντας την ενότητα αυτή, αξίζει να αναφερθεί πως παρά την ευρεία χρήση των αλκοξυσιλανίων για τη δημιουργία πυριτικών γελών, η συνθετική αυτή οδός συναντάει ορισμένες δυσκολίες. Τα προϊόντα που προκύπτουν μετά την ξήρανση, οι ξηρογέλες, αποτελούν ψαθυρά υλικά τα οποία στερούνται ευκαμψίας. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το εμπόδιο, προτείνεται η σύνθεση υβριδικών οργανικών-ανόργανων υλικών. Επιπλέον, η χρήση διαλυτών, απαραίτητων για τη σύνθεση νανοϋλικών με τη μέθοδο sol-gel, συχνά οδηγεί σε αυξημένη τοξικότητα των τελικών υλικών περιορίζοντας το πεδίο εφαρμογών τους. Τέλος, οι συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων με στόχο τον έλεγχο της δομής των υλικών αυτών αποτελούν ένα ακόμα μειονέκτημα της συγκεκριμένης διεργασίας. Στα πλαίσια αυτά αναδεικνύεται η αξία της «πράσινης χημείας» με κύριο στόχο την μείωση της ποσότητας των απαιτούμενων διαλυτών, η μείωση όσο το δυνατόν της τοξικότητάς τους αλλά και η παραγωγή υλικών σε ήπιες συνθήκες.

Στην κατεύθυνση αυτή κινήθηκε και η παρούσα εργασία με στόχο τη βιομιμητική σύνθεση πυριτικών νανοϋλικών μέσω της ενσωμάτωσης οργανικών ενώσεων στις πυριτικές υδρογέλες και πιο συγκεκριμένα του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς πολυ(αιθυλεν)ιμίνη. Η ποσότητα του πολυμερούς, το μοριακό του βάρος αλλά και η

χημική του σύσταση επηρεάζουν σημαντικά τα στάδια σύνθεσης των υδρογελών πυριτίας. Οι παράμετροι αυτές, σε συνδυασμό με τις συνθήκες διεξαγωγής της υδρόλυσης/ συμπύκνωσης/ γήρανσης/ ξήρανσης καθορίζουν την τελική δομή και ιδιότητες των παραγόμενων υλικών<sup>7,8</sup>.

#### Κεφάλαιο 2.1.2. Μέθοδος Καταβύθισης

Η δεύτερη υγρή χημική μέθοδος, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για τη σύνθεση νανοϋλικών, είναι η μέθοδος της καταβύθισης/ συγκαταβύθισης. Όπως αναφέρθηκε και για τη μέθοδο sol-gel, οι παράμετροι όπως η συγκέντρωση των πρόδρομων αντιδραστηρίων, η αναλογία νερού, η θερμοκρασία, το pH αλλά και η παρουσία πρόσθετων οργανικών/ανόργανων ενώσεων επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες των τελικών υλικών. Η μέθοδος αυτή αποτελεί μία “bottom-up” τεχνική και χρησιμοποιείται ευρέως στη σύνθεση νανοϋλικών λόγω της απλότητας με την οποία λαμβάνονται άμορφα νανοϋλικά χωρίς την απαίτηση υψηλών θερμοκρασιών. Επιπλέον όπως και με τη μέθοδο sol-gel η καταβύθιση επιτρέπει τη σύνθεση υβριδικών οργανικών/ανόργανων νανοδομών.

Βασική αρχή της μεθόδου για τη σύνθεση νανοϋλικών με τη μέθοδο αυτή είναι η δημιουργία υπέρκορου διαλύματος μεταβάλλοντας το pH, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του διαλύματος κ.α. αλλά και μέσω της προσθήκης συμπλοκοποιητών με στόχο το διαχωρισμό της στερεής από την υγρή φάση. Η υγρή φάση δύναται να αποτελείται από οξείδια μετάλλων ή άλατα, τα οποία είναι ευδιάλυτα σε υδατικά μέσα. Γνωρίζοντας το όριο διαλυτότητας και ξεπερνώντας το, αρχίζει να λαμβάνει χώρα η πυρήνωση, η δημιουργία σωματιδίων των οποίων το μέγεθος αυξάνει με αποτέλεσμα το σχηματισμό συσσωματωμάτων, τα οποία στη συνέχεια καθιζάνουν. Ακολουθεί η συλλογή της στερεής φάσης, συνήθως μέσω φυγοκέντρωσης, η απομάκρυνση των διαλυτών που δεν έχουν αντιδράσει με στόχο την αύξηση της καθαρότητας της τελικής δομής αλλά και το προαιρετικό στάδιο της πύρωσης με στόχο την δημιουργία κρυσταλλικών δομών<sup>13</sup>.

Η κλασική θεώρηση για τις αντιδράσεις σχηματισμού πυρήνων (πυρήνωση) επιτρέπει τη μελέτη του μηχανισμού με βάση τον οποίο λαμβάνει χώρα η μεταβολή από την υγρή στην αέρια φάση. Ο σχηματισμός πυρήνων (πυρήνωση) σε μια ομοιογενή φάση ονομάζεται ομογενής πυρήνωση, ενώ όταν υπάρχουν διεπιφάνειες, όρια κρυσταλλινών ή άλλες ασυνέχειες δομής που δρουν σαν καταλύτες υποβοηθώντας την πυρήνωση, τότε λαμβάνει χώρα ετερογενής πυρήνωση.

Απλοποιώντας την παραπάνω διεργασία μελετώντας τις αντιδράσεις από θερμοδυναμική σκοπιά για την ομοιογενή πυρήνωση, η συνολική μεταβολή ελεύθερης ενέργειας Gibbs για τον σχηματισμό πυρήνα δίνεται από τις σχέσεις 2.1 και 2.2. Ο πρώτος όρος αντιστοιχεί στην αύξηση της ενέργειας επιφάνειας λόγω της δημιουργίας του πυρήνα ακτίνας  $r$  κατά  $4\pi r^2\gamma$ , όπου  $\gamma$  η επιφανειακή τάση. Ο δεύτερος όρος εκφράζει την μεταβολή ελεύθερης ενέργειας ανά μονάδα όγκου που πέρασε από την υγρή στη στερεή φάση. Με την παραδοχή πως οι πυρήνες αυτοί είναι σφαιρικοί ακτίνας  $r$ , η μεταβολή αυτή είναι αρνητική και ίση με  $(4/3)\pi r^3\Delta G_v$ . Η  $\Delta G_v$  εξαρτάται από τη σταθερά Boltzmann  $k_B$ , τον όγκο  $V$  του διαλύματος, τη θερμοκρασία ( $T$ ) αλλά και τη διαλυτότητα  $S$  (εξίσωση 2.3) <sup>14,15</sup>.

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (2.1)$$

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3\Delta G_v \quad (2.2)$$

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln(S)}{v} \quad (2.3)$$

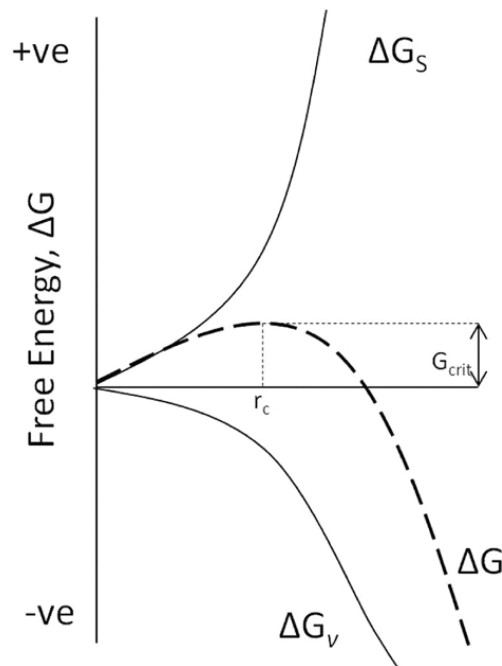
Οι πυρήνες που σχηματίζονται είτε επαναδιαλύονται είτε παραμένουν στη στερεή φάση ανάλογα με το μέγεθός τους μειώνοντας έτσι την ελεύθερη ενέργειά τους. Για μικρές τιμές του  $r$  ο πρώτος όρος της εξίσωσης 2.2 υπερισχύει οδηγώντας στη σύνθεση νέων πυρήνων καταναλώνοντας τις πρόδρομες ενώσεις. Καθώς το μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων αυξάνει, η ελεύθερη ενέργεια επίσης αυξάνεται,

μέχρις ότου η ακτίνα  $r$  λάβει την κρίσιμη τιμή  $r_c$ . Τα σωματίδια ακτίνας  $r$  μικρότερης από  $r_c$  έχουν την τάση να επαναδιαλυθούν στη μητρική φάση, με στόχο τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος σε αντίθεση με τα σωματίδια με ακτίνα μεγαλύτερη της κρίσιμης (φάση πυρήνωσης). Πράγματι, τα σωματίδια που έχουν ακτίνα μεγαλύτερη από  $r_c$  προκειμένου να μειώσουν την ελεύθερη ενέργεια τους οδηγούνται σε αύξηση του μέγεθους τους (φάση ανάπτυξης). Για τα μεγέθη αυτά ο δεύτερος όρος της εξίσωσης 2.2 υπερτερεί του πρώτου και συνεπώς η μεταβολή της συνολικής ελεύθερης ενέργειας γίνεται αρνητική. Δεδομένου του διαφορετικού προσήμου των δύο όρων της εξίσωσης 2.2, υπάρχει μία κρίσιμη ακτίνα  $r_c$ , η οποία αντιστοιχεί στο ελάχιστο απαιτούμενο μέγεθος για την ύπαρξη σταθερών πυρήνων μέσα στη μητρική φάση. Ο υπολογισμός της κρίσιμης αυτής ακτίνας γίνεται θέτοντας την παράγωγο της εξίσωσης 2.2 ίση με 0 (εξίσωση 2.4). Συνεπώς στην περίπτωση σφαιρικών σωματιδίων η κρίσιμη ακτίνα  $r_c$  και η ελεύθερη ενέργεια των σωματιδίων ακτίνων  $r_c$  δίνεται από τις εξισώσεις 2.5 και 2.6 <sup>14</sup>. Τα παραπάνω περιγράφονται σχηματικά στην εικόνα 2.5.

$$\frac{dG(r)}{dr} = 0 \quad (2.4)$$

$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.5)$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} = \frac{4\pi\gamma r_c^2}{3} \quad (2.6)$$

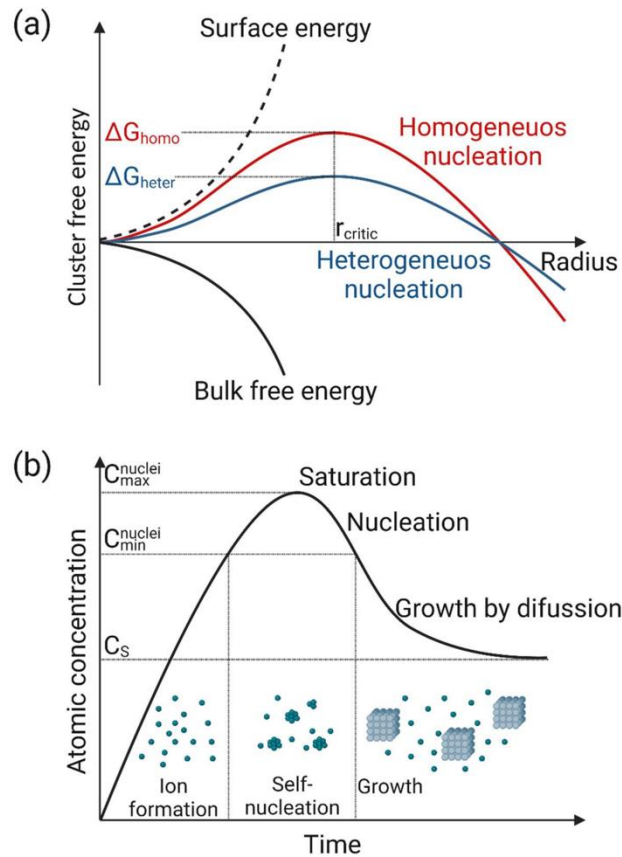


Εικόνα 2.5. Διάγραμμα Ελεύθερης Ενέργειας κατά το στάδιο της πυρήνωσης και γραφική απεικόνιση της κρίσιμης ακτίνας και της κρίσιμης ελεύθερης ενέργειας.<sup>16</sup>

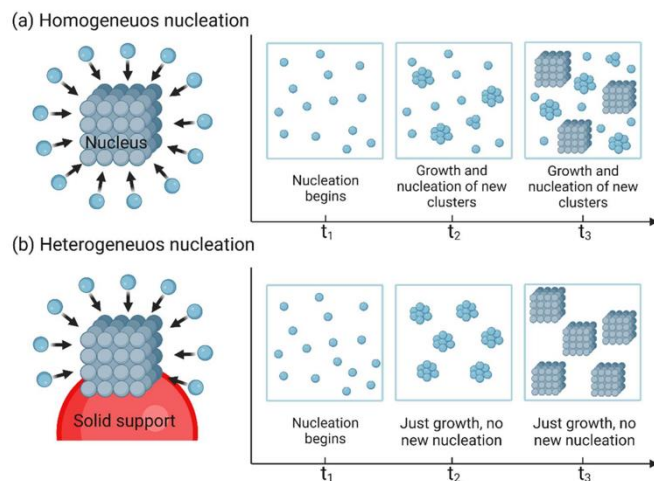
Αντίστοιχα, κατά την ετερογενή πυρήνωση, η οποία δύναται να λάβει χώρα σε χαμηλότερες τιμές υπερκορεσμού λόγω της ύπαρξης προσμίξεων, δομικών ατελειών, η κρίσιμη ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού διορθώνεται κατά ένα παράγοντα  $\phi$ , ο οποίος εξαρτάται από τη γωνία επαφής (εξίσωση 2.7)<sup>14</sup>. Η σύγκριση της ελεύθερης ενέργειας σχηματισμού μεταξύ ομογενούς και ετερογενούς πυρήνωσης αλλά και τα στάδια ανάπτυξης όπως προτάθηκε από τους LaMer και Dinega παρουσιάζονται στις εικόνες 2.6. και 2.7<sup>1,17</sup>.

$$\Delta G_c^{heterogenous\ nucleation} = \phi \Delta G_c \quad (2.5)$$





Εικόνα 2.6. Διάγραμμα Ελεύθερης Ενέργειας κατά το στάδιο της πυρήνωσης και γραφική απεικόνιση των σταδίων πυρήνωσης και ανάπτυξης όπως προτάθηκε από τους Lamer και Dinega<sup>1</sup>.



Εικόνα 2.7. Σχηματική απεικόνιση ομογενούς (a) και ετερογενούς (b) πυρήνωσης και ανάπτυξης στερεών σωματιδίων σε συνάρτηση με το χρόνο<sup>1</sup>.

Η ταχύτητα σχηματισμού πυρήνων  $N$  σωματιδίων ( $dN/dt$ ) περιγράφεται από τις σχέσεις 2.8 και 2.9, όπου  $A$  ένας σταθερός προεκθετικός παράγοντας,  $k_B$  η σταθερά Boltzman,  $T$  η θερμοκρασία,  $S$  η διαλυτότητα,  $\gamma$  η επιφανειακή τάση,  $v$  ο όγκος και  $\Delta G_c$  η κρίσιμη ελεύθερη ενέργεια των σωματιδίων κρίσιμης ακτίνας  $r_c$ . Από την εξίσωση αυτή γίνεται εμφανής η επίδραση των παραμέτρων θερμοκρασία, ελεύθερη ενέργεια και βαθμός κορεσμού/διαλυτότητα στον ρυθμό πυρήνωσης.

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(\frac{-\Delta G_c}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left(\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k_B^3 T^3 \ln(S)^2}\right) \quad (2.9)$$

Το επόμενο στάδιο μετά την πυρήνωση είναι η φάση ανάπτυξης κατά την οποία, λόγω υπερκορεσμού του διαλύματος, οι πρόδρομες ενώσεις μεταφέρονται στους πυρήνες μέσω διάχυσης και εν συνεχεία λαμβάνει χώρα η επιφανειακή αντίδραση ενσωμάτωσης των μορίων της διαλυμένης ουσίας στους πυρήνες. Η μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης περιγράφεται από τη σχέση 2.10 όπου  $J$  είναι η μαζική ροή (ποσότητα ανά επιφάνεια και χρόνο),  $D$  ο συντελεστής διάχυσης,  $M$  η συγκέντρωση και  $x$  η απόσταση από το κέντρο των πυρήνων.

$$J = -D \frac{d[M]}{dx} \quad (2.10)$$

Όσον αφορά το προφίλ της συγκέντρωσης, για απόσταση  $x=r$  (διεπιφάνεια πυρήνα – υγρής φάσης) η συγκέντρωση του μονομερούς είναι  $M_s$ . Σε δεδομένη απόσταση από το κέντρο του πυρήνα ( $x=r+\delta$ ) η συγκέντρωση του μονομερούς ορίζεται ως  $M_b$ . Για μόνιμη κατάσταση και έπειτα από ολοκλήρωση της εξίσωσης 2.10 στο διάστημα  $r, r+\delta$  προκύπτει η εξίσωση 2.11.

$$J = 4\pi D r (|M_b| - |M_s|) \quad (2.11)$$

Η επιφανειακή αντίδραση περιγράφεται από την εξίσωση 2.12 όπου  $k$  η σταθερά της αντίδρασης και  $M_r$  η διαλυτότητα του μονομερούς<sup>16,18</sup>.

$$J = 4\pi k r^2 (|M_s| - |M_r|) \quad (2.12)$$

Εάν η ταχύτητα επιφανειακής αντίδρασης είναι ταχύτερη τότε ο ρυθμός πυρήνωσης καθορίζεται από τα φαινόμενα διάχυσης. Αντιθέτως εάν ο ρυθμός επιφανειακής αντίδρασης είναι το βραδύ βήμα τότε αυτός αποτελεί το ρυθμορυθμιστικό<sup>18</sup>.

Από τα παραπάνω γίνεται εμφανές πως ο έλεγχος της δομής, της κατανομής του μεγέθους και της καθαρότητας των νανοϋλικών που προκύπτουν από τη μέθοδο της καταβύθισης αποτελεί μία ιδιαίτερα δύσκολη διεργασία. Επιπλέον, σε περιπτώσεις που είναι επιθυμητή η συγκαταβύθιση περισσότερων της μίας στερεής φάσης προερχόμενες από πρόδρομα αντιδραστήρια με διαφορετικά όρια διαλυτότητας τότε η διεργασία περιπλέκεται περαιτέρω. Τέλος, η προσθήκη σταθεροποιητών με στόχο τον έλεγχο του ρυθμού πυρήνωσης και συσσωμάτωσης αυξάνει σημαντικά το κόστος σύνθεσης των νανοϋλικών, ενώ η χρήση των χημικών αυτών προσθέτων, συχνά επηρεάζει την τοξικότητα των τελικών δομών καθώς δύναται να καθιζάνουν μαζί με την επιθυμητή στερεή φάση. Η αφαίρεση των αντιδραστηρίων αυτών συχνά απαιτεί πρόσθετα στάδια κατεργασίας με στόχο την αύξηση της καθαρότητας των νανοϋλικών<sup>2</sup>.

Από τα παραπάνω προκύπτει η ανάγκη εξεύρεσης χημικών μονοπατιών τα οποία θα οδηγούν στη σύνθεση νανοδομών μέσω υγρών χημικών τεχνικών ελαχιστοποιώντας την ποσότητα των πρόσθετων σταθεροποιητικών παραγόντων χωρίς να θυσιάζεται η ποιότητα των παραγόμενων υλικών με μεθόδους φιλικές προς το περιβάλλον. Στην κατεύθυνση αυτή, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μία συνδυαστική μέθοδος

sol-gel καταβύθισης για τη βιομιμητική σύνθεση νανοσωματιδίων πυριτίας με πρόδρομο αντιδραστήριο το τετρα(αιθοξυ)σιλάνιο<sup>19</sup>.

## Κεφάλαιο 2.2. Βιομιμητικές Μέθοδοι

Οι βιομιμητικές μέθοδοι σύνθεσης νανοϋλικών αποτελούν ένα συγκερασμό βιολογικών και χημικών μεθόδων. Ως κύριο πλεονέκτημα των βιομιμητικών μεθόδων σε σχέση με τις βιολογικές αξίζει να αναφερθεί η ενίσχυση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των βιολογικών υλικών. Η δυνατότητα συνθετικών υλικών να μιμούνται τη βιολογική δράση, ιδιότητες και χαρακτηριστικά μικροοργανισμών και φυτών αποτελεί ένα από τα πλέον σημαντικά εργαλεία της νανοτεχνολογίας. Φυσικά, η ανάπτυξη και βελτίωση των νανοδομών αυτών είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ανάπτυξη της νανοεπιστήμης και τη δυνατότητα παρατήρησης έμβιων και φυτικών οργανισμών σε επίπεδο νανοκλίμακας μέσω προηγμένων τεχνικών απεικόνισης. Αυτή η αμφίδρομη σχέση μεταξύ παρατήρησης νανοδομών που απαντώνται στη φύση και σύνθεσης νανοϋλικών οδήγησε στην κατασκευή δομών με ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες που διαφέρουν σημαντικά από αυτές των ίδιων υλικών στη μακροκλίμακα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η βιομιμητική σύνθεση νανοϋλικών αλούμινας που προσομοιάζουν τα φτερά εντόμων για την κατασκευή υλικών με ενισχυμένες οπτικές ιδιότητες<sup>20</sup>, η δημιουργία υλικών συγκόλλησης που βασίζεται στα άκρα της σαύρας “gecko”<sup>21,22</sup>, η κατασκευή ηλεκτρικών κυκλωμάτων εμπνευσμένη από το νευρικό σύστημα του χταποδιού, υλικών αυτοϊασης και υπερυδρόφοβων επιφανειών εμπνευσμένες από το «φαινόμενο του λωτού»<sup>23</sup>.

Στην παρούσα διατριβή επιχειρείται η βιομιμητική σύνθεση νανοδομονών πυρήνα - κελύφους πυριτίας-αργύρου, πυριτίας-αργύρου-δημητρίας με αντιμικροβιακές και καταλυτικές ιδιότητες για τη διάσπαση οργανικών ρύπων χρησιμοποιώντας ως πολυμερική μήτρα το υπερδιακλαδισμένο πολυμερές πολυ(αιθυλεν)ιμίνη και το γραμμικό πολυμερές πολυ(αιθυλενο)γλυκόλη. Τα υλικά αυτά έχουν τη μορφή νανοκόνεως ή χρησιμοποιούνται ως πολυλειτουργική επικάλυψη σε οργανικό υπόστρωμα κυτταρίνης. Η μέθοδος σύνθεσης βασίζεται στις τεχνικές sol-gel και καταβύθισης και τροποποιείται κατάλληλα ανάλογα με την τελική δομή των υλικών. Σε

κάθε περίπτωση οι πειραματικές συνθήκες λαμβάνουν χώρα σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης <sup>19</sup>.

### Κεφάλαιο 2.3. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

- (1) Harish, V.; Ansari, M. M.; Tewari, D.; Gaur, M.; Yadav, A. B.; García-Betancourt, M.-L.; Abdel-Haleem, F. M.; Bechelany, M.; Barhoum, A. Nanoparticle and Nanostructure Synthesis and Controlled Growth Methods. *Nanomaterials (Basel)* **2022**, *12* (18), 3226. <https://doi.org/10.3390/nano12183226>.
- (2) Abid, N.; Khan, A. M.; Shujait, S.; Chaudhary, K.; Ikram, M.; Imran, M.; Haider, J.; Khan, M.; Khan, Q.; Maqbool, M. Synthesis of Nanomaterials Using Various Top-down and Bottom-up Approaches, Influencing Factors, Advantages, and Disadvantages: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2022**, *300*, 102597. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>.
- (3) Kolahalam, L.; Viswanath, I. V.; Bhagavathula, D.; Boddeti, G.; Reddy, V.; Murthy, Y. L. N. Review on Nanomaterials: Synthesis and Applications. *Materials Today: Proceedings* **2019**, *18*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.371>.
- (4) Matei, E.; Predescu, A. M.; Râpă, M.; Țurcanu, A. A.; Mateș, I.; Constantin, N.; Predescu, C. Natural Polymers and Their Nanocomposites Used for Environmental Applications. *Nanomaterials (Basel)* **2022**, *12* (10), 1707. <https://doi.org/10.3390/nano12101707>.
- (5) Ealia, S. A. M.; Saravanakumar, M. P. A Review on the Classification, Characterisation, Synthesis of Nanoparticles and Their Application. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2017**, *263* (3), 032019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/263/3/032019>.
- (6) Patel, K. D.; Singh, R. K.; Kim, H.-W. Carbon-Based Nanomaterials as an Emerging Platform for Theranostics. *Mater. Horiz.* **2019**, *6* (3), 434–469. <https://doi.org/10.1039/C8MH00966J>.
- (7) Schubert, U. Chemistry and Fundamentals of the Sol–Gel Process. In *The Sol-Gel Handbook*; John Wiley & Sons, Ltd, 2015; pp 1–28. <https://doi.org/10.1002/9783527670819.ch01>.
- (8) Hench, L. L.; West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* **1990**, *90* (1), 33–72. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>.

- (9) Singh, L. P.; Bhattacharyya, S. K.; Kumar, R.; Mishra, G.; Sharma, U.; Singh, G.; Ahalawat, S. Sol-Gel Processing of Silica Nanoparticles and Their Applications. *Advances in Colloid and Interface Science* **2014**, *214*, 17–37. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.007>.
- (10) Luis Montaña-Priede, J.; Paulo Coelho, J.; Guerrero-Martínez, A.; Peña-Rodríguez, O.; Pal, U. Fabrication of Monodispersed Au@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Highly Stable Silica Layers by Ultrasound-Assisted Stöber Method. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (17), 9543–9551. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00933>.
- (11) Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (9), 3893–3946. <https://doi.org/10.1021/cr030027b>.
- (12) Milea, C.; Bogatu, C.; Duta, A. The Influence of Parameters in Silica Sol-Gel Process. *Bull Trans Univer Braşov ser i Eng Sci* **2011**, *4*.
- (13) Su, S. S.; Chang, I. Review of Production Routes of Nanomaterials. In *Commercialization of Nanotechnologies—A Case Study Approach*; Brabazon, D., Pellicer, E., Zivic, F., Sort, J., Dolores Baró, M., Grujovic, N., Choy, K.-L., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2018; pp 15–29. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-56979-6\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-56979-6_2).
- (14) Mullin, J. W. *Crystallization*; Elsevier, 2001.
- (15) Samanta, A.; Tuckerman, M. E.; Yu, T.-Q.; E, W. Microscopic Mechanisms of Equilibrium Melting of a Solid. *Science* **2014**, *346* (6210), 729–732. <https://doi.org/10.1126/science.1253810>.
- (16) Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (15), 7610–7630. <https://doi.org/10.1021/cr400544s>.
- (17) Mer, V. K. L. Nucleation in Phase Transitions. *Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44* (6), 1270–1277. <https://doi.org/10.1021/ie50510a027>.
- (18) Kwon, S. G.; Hyeon, T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. *Small* **2011**, *7* (19), 2685–2702. <https://doi.org/10.1002/sml.201002022>.
- (19) Arkas, M.; Tsiourvas, D. Organic/Inorganic Hybrid Nanospheres Based on Hyperbranched Poly(Ethylene Imine) Encapsulated into Silica for the Sorption of Toxic Metal Ions and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *170* (1), 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.031>.

- (20) Huang, J.; Wang, X.; Wang, Z. L. Controlled Replication of Butterfly Wings for Achieving Tunable Photonic Properties. *Nano Lett.* **2006**, *6* (10), 2325–2331. <https://doi.org/10.1021/nl061851t>.
- (21) Northen, M. T.; Greiner, C.; Arzt, E.; Turner, K. L. A Gecko-Inspired Reversible Adhesive. *Advanced Materials* **2008**, *20* (20), 3905–3909. <https://doi.org/10.1002/adma.200801340>.
- (22) Northen, M. T.; Turner, K. L. A Batch Fabricated Biomimetic Dry Adhesive. *Nanotechnology* **2005**, *16* (8), 1159. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/8/030>.
- (23) Garg, P.; Ghatmale, P.; Tarwadi, K.; Chavan, S. Influence of Nanotechnology and the Role of Nanostructures in Biomimetic Studies and Their Potential Applications. *Biomimetics* **2017**, *2* (2), 7. <https://doi.org/10.3390/biomimetics2020007>.

## **Κεφάλαιο 3. Νανოსωματίδια Πυρήνα – Κελύφους**

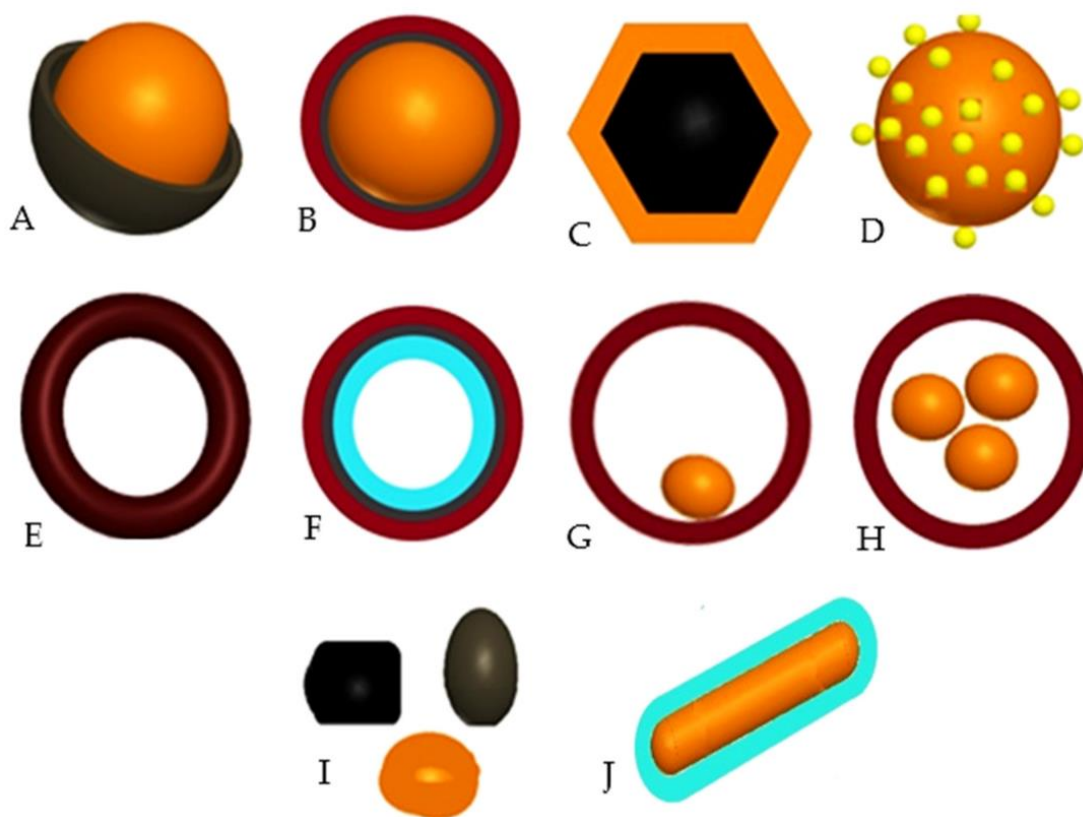
### **Κεφάλαιο 3.1. Γενικά Χαρακτηριστικά Νανოსωματιδίων Πυρήνα – Κελύφους**

Μία ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα κατηγορία νανοδομής αποτελούν τα υλικά πυρήνα-κελύφους. Στις προηγούμενες ενότητες τονίστηκε ως κύριο γνώρισμα των νανοϋλικών η δυνατότητα που παρέχουν για εξοικονόμηση πρώτων υλών, η δραστικότητα τους λόγω του μικρού τους μεγέθους αλλά και οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες που διαφέρουν από αυτές των αντίστοιχων μακροσκοπικών υλικών. Παρόλα αυτά η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας προσέφερε επίσης την δυνατότητα για τη σύνθεση υβριδικών υλικών που συνδυάζουν ιδιότητες από περισσότερα από ένα υλικά οδηγώντας σε σύνθετες δομές με στόχο την καλύτερη εξυπηρέτηση των αναγκών των σύγχρονων κοινωνιών. Ουσιαστικά, τα υβριδικά υλικά καλούνται να καλύψουν τις αδυναμίες των αμιγών υλικών (μείωση τοξικότητας σε περιπτώσεις βιοϊατρικών εφαρμογών, βελτίωση σταθερότητας, αύξηση διασποράς, έλεγχος μεγέθους, ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των νανοκαταλυτών σε περιπτώσεις χημικών διεργασιών). Στις περιπτώσεις αυτές ο σχεδιασμός γίνεται ακόμη πιο απαιτητικός καθώς πέραν της μικρής κλίμακας, η συνέργεια και αλληλεπίδραση των υλικών αποτελούν πρόσθετες παραμέτρους, οι οποίες επηρεάζουν την τελική δομή των υλικών. Στην κατεύθυνση αυτή και με γνώμονα την κατασκευή καλώς ορισμένων δομών έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια μία κατηγορία σύνθετων υλικών, τα λεγόμενα υλικά πυρήνα-κελύφους.

Τα νανοϋλικά πυρήνα – κελύφους (core – shell nanomaterials ) εμφανίστηκαν στις αρχές του 1990 για να περιγράψουν ομόκεντρα σφαιρικά πολυστρωματικά νανოსωματίδια ημιαγωγών. Στη συνέχεια και μέσω της βελτίωσης της νανοτεχνολογίας, ο ορισμός επεκτάθηκε για να καλύψει και άλλες γεωμετρικές δομές πέραν των σφαιρικών π.χ. κυβικές, ραβδοειδείς κ.α. Τόσο ο πυρήνας όσο και το κελύφος δύναται να είναι πολυστρωματικοί με μόνη απαίτηση την ύπαρξη σαφούς ορίου μεταξύ των υλικών<sup>1</sup>. Η διάκριση μεταξύ των υλικών που απαρτίζουν τις



νανοδομές πυρήνα - κελύφους είναι το χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί τις δομές αυτές από τη γενική κατηγορία υβριδικών νανοϋλικών στα οποία συνυπάρχουν περισσότερα από ένα νανοϋλικά. Τα υλικά πυρήνα – κελύφους λειτουργούν είτε συνεργιστικά ενισχύοντας τις ιδιότητες των αμιγών υλικών είτε το κέλυφος ή ο πυρήνας προσδίδουν ξεχωριστές ιδιότητες στο τελικό υλικό. Συνεπώς η επιλογή των υλικών που αποτελούν τον πυρήνα και το κέλυφος, η αναλογία αυτών αλλά και ο τρόπος με τον οποίο αυτά συνδέονται καθορίζει σημαντικά τη νανοδομή και προσαρμόζεται ανάλογα με την τελική εφαρμογή. Στην εικόνα 3.1 παρουσιάζονται σχηματικά ορισμένες χαρακτηριστικές δομές πυρήνα-κελύφους <sup>2</sup>.



Εικόνα 3.1. Συνήθεις Δομές νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους : A) σφαιρική δομή μονοστρωματικού υλικού πυρήνα-κελύφους, B) σφαιρική δομή πυρήνα πολυστρωματικού κελύφους C) πολυγωνική δομή πυρήνα-κελύφους, D) επικάλυψη νανοδομημένου πυρήνα με νανοσωματίδια, E) δομή πυρήνα-κελύφους έπειτα από αφαίρεση του πυρήνα, F) πολυστρωματική δομή πυρήνα-κελύφους έπειτα από αφαίρεση του πυρήνα, G) δομή κινητού πυρήνα-κελύφους, H) δομή πολλαπλών πυρήνα-κελύφους, I) νανοσωματίδια πυρήνα – κελύφους ακανόνιστου σχήματος, J) ραβδοειδής δομή πυρήνα- κελύφους. (Khatami, et al., 2018)<sup>2</sup>.

Τα υλικά πυρήνα κελύφους στην απλούστερη σφαιρική μορφή τους αποτελούνται από ένα οργανικό, ανόργανο ή μεταλλικό πυρήνα, ο οποίος περιβάλλεται από ένα ομοιόμορφο οργανικό, ανόργανο ή μεταλλικό κέλυφος. Σε πιο σύνθετες δομές το κέλυφος αυτό μπορεί να είναι πολυστρωματικό και να απαρτίζεται από διαδοχικές επικαλύψεις διαφορετικών υλικών με τυχαίο ή επαναλαμβανόμενο τρόπο. Τα ενδιάμεσα αυτά στρώματα πέραν της ενίσχυσης των ιδιοτήτων του πυρήνα ή/και του κελύφους συχνά χρησιμοποιούνται και ως διασυνδετικά μέσα μεταξύ υλικών των οποίων οι φυσικοχημικές ιδιότητες (θερμικές, ηλεκτρικές, κ.α.) διαφέρουν σημαντικά. Επιπλέον, η γεωμετρία της νανοδομής δύναται να είναι εκτός από σφαιρική, πολυγωνική ή ραβδοειδής σχηματίζοντας πρισματικές, κυβικές, εξαγωνικές κ.α. σύνθετες νανοδομές. Η δυνατότητα σύνθεσης υβριδικών υλικών διαφορετικής γεωμετρίας πέραν της σφαιρικής αποτελεί ένα βασικό εργαλείο της νανοτεχνολογίας καθώς πέρα από το μέγεθος και τη σύσταση, οι ιδιότητες των νανοϋλικών εξαρτώνται σημαντικά και από το σχήμα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της αλληλεξάρτησης αποτελούν τα μαγνητικά σωματίδια νανοκρυστάλλων, των οποίων οι μαγνητικές ιδιότητες καθορίζονται σημαντικά από το σχήμα. Επιπλέον, η εκλεκτικότητα, οι οπτικές ιδιότητες, οι ηλεκτρικές ιδιότητες αλλά και η καταλυτική συμπεριφορά των υλικών επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τη γεωμετρική δομή. Ακόμη, στην κατηγορία αυτή εντάσσονται υλικά στα οποία ο συμπαγής πυρήνας αποτελεί υπόστρωμα για την ακινητοποίηση νανοσωματιδίων που δεν έχουν τη μορφή ομοιόμορφης επικάλυψης αλλά εντοπίζονται ομοιόμορφα διεσπαρμένα στην επιφάνεια του πυρήνα. Μία ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα κατηγορία νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους αποτελούν οι δομές στις οποίες ο πυρήνας αποτελούμενος από ένα ή πολλαπλά νανοσωματίδια λειτουργεί ως κινητό ή σταθερό εκμαγείο για τη σύνθεση, σφαιρικών ή μη, πολυστρωματικών δομών και στη συνέχεια απομακρύνεται μέσω χημικής ή θερμικής τροποποίησης<sup>1,2</sup>.

Ένας δεύτερος τρόπος ταξινόμησης των νανοϋλικών πυρήνα κελύφους είναι βάσει σύστασης των επιμέρους υλικών που τα απαρτίζουν. Λόγω της πληθώρας των συνδυασμών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση των υβριδικών αυτών νανοδομών, ένας εύκολος τρόπος κατηγοριοποίησης μπορεί να γίνει γενικεύοντας τα υλικά αυτά σε οργανικά και ανόργανα. Με αυτό τον τρόπο προκύπτουν τέσσερις υποκατηγορίες: τα αμιγώς ανόργανα υλικά πυρήνα κελύφους, τα υλικά που διαθέτουν οργανικό πυρήνα και ανόργανο κέλυφος, τα υλικά που διαθέτουν ανόργανο πυρήνα

και οργανικό κέλυφος και τέλος τα αμιγώς οργανικά υλικά πυρήνα κελύφους<sup>3</sup>. Σε κάθε περίπτωση, η ανάπτυξη των δομών αυτών έχει ως στόχο την ανάδειξη της αξιοποίησης των επιφανειακών ιδιοτήτων των υλικών. Μέσα από τα υλικά πυρήνα κελύφους επιτυγχάνεται η μείωση του κόστους χρησιμοποιώντας συχνά έναν οικονομικότερο πυρήνα, ο οποίος αποτελεί υπόστρωμα για την ακινητοποίηση νανοσωματιδίων ή επικαλύψεων ελεγχόμενου πάχους με υψηλότερο κόστος, η μείωση της τοξικότητας του πυρήνα, η αύξηση της βιοσυμβατότητας, η ενίσχυση της χημικής και θερμικής σταθερότητας και ο έλεγχος του ρυθμού αποδέσμευσης οργανικών και ανόργανων ενώσεων που βρίσκονται στον πυρήνα της δομής<sup>3</sup>.

### **Οργανικά Νανοϋλικά Πυρήνα – Κελύφους**

Στα οργανικά νανοϋλικά πυρήνα – κελύφους τόσο ο πυρήνας όσο και το κέλυφος αποτελούνται από οργανικές ενώσεις. Οι νανοδομές αυτές λόγω της βιοσυμβατότητάς τους σε σχέση με τα ανόργανα νανοϋλικά χρησιμοποιούνται σε βιοεφαρμογές αλλά και στη βιομηχανία τροφίμων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα της κατηγορίας αυτής αποτελούν τα επιφανειακά τροποποιημένα λιποσώματα με πολυμερή με στόχο την βελτίωση των βιολογικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους αλλά και της ικανότητάς τους να λειτουργούν ως φορείς ελεγχόμενης και στοχευμένης αποδέσμευσης δραστικών ουσιών<sup>4,5</sup>. Επίσης, έχει αναφερθεί η ενσωμάτωση πτητικών ενώσεων για τη διατήρηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών βρώσιμων προϊόντων μέσω πολυστρωματικών επικαλύψεων πρωτεϊνικής φύσης, οι οποίες ενισχύουν παράλληλα τη σταθερότητα διφασικών γαλακτωμάτων ελαιώδους και υδατικής φάσης<sup>6</sup>.

### **Ανόργανα Νανοϋλικά Πυρήνα – Κελύφους**

Στα ανόργανα νανοϋλικά πυρήνα – κελύφους τόσο ο πυρήνας όσο και το κέλυφος αποτελούνται από μέταλλα, οξείδια μετάλλων, πυριτία και άλλες ανόργανες ενώσεις. Οι νανοδομές αυτές βρίσκουν εφαρμογή στον τομέα της βιοϊατρικής προσφέροντας λύσεις σε τεχνικές βιο- απεικόνισης και σήμανσης βιολογικών δειγμάτων, σε καταλυτικές διεργασίες, στη δημιουργία μέσων αποθήκευσης πληροφοριών κ.α.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών των υλικών αποτελούν οι διμεταλλικές δομές χρυσού-αργύρου (Au–Ag), σιδήρου-αργύρου (Fe–Ag), χαλκού-αργύρου (Cu–Au), παλλαδίου-χρυσού (Pd–Au), κοβαλτίου-χαλκού (Co–Cu), νικελίου-χαλκού (Ni–Cu), κοβαλτίου-σιδήρου (Co–Fe), νικελίου-σιδήρου (Ni–Fe), παλλαδίου-σιδήρου (Pt–Fe), νικελίου-παλλαδίου (Ni–Pd), κοβαλτίου-παλλαδίου (Co–Pd), λευκόχρυσου-κοβαλτίου (Pt–Co), λευκόχρυσου-νικελίου (Pt–Ni), χαλκού-αργύρου (Cu–Ag), παλλαδίου-αργύρου (Pd–Ag), λευκόχρυσου-χαλκού (Pt–Cu), κοβαλτίου-χρυσού (Co–Au), νικελίου-χρυσού (Ni–Au) και λευκόχρυσου-παλλαδίου (Pt–Pd)<sup>1,7</sup>.

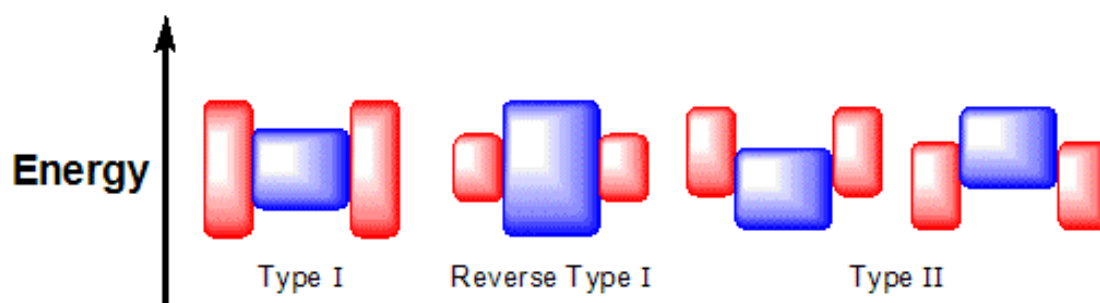
Οι διμεταλλικές νανοδομές υπερτερούν έναντι των μεταλλικών σε όρους καταλυτικής απόδοσης και βιολογικών ιδιοτήτων, ενώ τα χαρακτηριστικά τους μπορούν να μεταβάλλονται ανάλογα με την επιθυμητή εφαρμογή τροποποιώντας κατάλληλα τα υλικά και τη συνέρgeιά τους, τη σύσταση και τη διάταξη των ατόμων αλλά και το πάχος του κελύφους<sup>8,9</sup>. Παρόλα αυτά, η χρήση αμιγών μεταλλικών υλικών παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα όπως το υψηλό κόστος, την αδυναμία δημιουργίας ομοιόμορφων επικαλύψεων, την τάση συσσωμάτωσης αλλά και την έλλειψη σταθερότητας<sup>1</sup>.

Μία ακόμη υποκατηγορία ανόργανων νανοϋλικών πυρήνα κελύφους περιλαμβάνει τα ημιαγώγιμα υλικά. Στις περιπτώσεις αυτές το κέλυφος λειτουργεί ως φυσικός φραγμός ανάμεσα στον οπτικά ενεργό πυρήνα και το περιβάλλον μέσο παρέχοντας του προστασία έναντι της φωτο-οξειδωσης. Επιπλέον, ανάλογα με το ενεργειακό χάσμα του πυρήνα και του κελύφους, τα ενεργειακά χάσματα, τις ζώνες αγωγιμότητας και τη μεταξύ τους συσχέτιση όταν συνδυάζονται τα υλικά αυτά ταξινομούνται σε τρεις τύπους (εικόνα 3.2)<sup>10</sup>:

- i. Τύπου I : Το ενεργειακό χάσμα του κελύφους είναι μεγαλύτερο από του πυρήνα με αποτέλεσμα οι οπές και τα ηλεκτρόνια να περιορίζονται στον δεύτερο.
- ii. Αντίστροφου τύπου I : Σε αυτήν την περίπτωση ισχύουν τα αντίθετα από την πρώτη, δηλαδή το χάσμα του κελύφους είναι μικρότερο από αυτό του πυρήνα

με τις οπές και τα ηλεκτρόνια να βρίσκονται μερικώς ή πλήρως στην περιοχή του κελύφους.

- iii. Τύπου II : η άκρη, της ζώνης αγωγιμότητας, ή της ζώνης σθένους του κελύφους εντοπίζεται στο ενεργειακό χάσμα του πυρήνα..



Εικόνα 3.2. Κατηγοριοποίηση ημιαγωγικών νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους βάσει ζωνών αγωγιμότητας. Τα άνω και κάτω άκρα των ορθογωνίων αντιστοιχούν στα άκρα των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους του πυρήνα (μπλε) και του κελύφους αντίστοιχα (κόκκινο). Πηγή: Akcook8, CC BY-SA3.0<<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>>, via Wikimedia Commons.

Τέλος, στην κατηγορία αυτή εντάσσονται οι νανοδομές πυρήνα κελύφους, οι οποίες περιέχουν διοξείδιο του πυριτίου. Η επικάλυψη πυρήνων με πυριτικό κέλυφος επιφέρει μείωση της αγωγιμότητας του εσωτερικού υλικού ενώ για την περίπτωση αιωρημάτων αυξάνει σημαντικά τη σταθερότητα του αιωρήματος και αποτρέπει το σχηματισμό συσσωματωμάτων, ένα πρόβλημα που απαντάται συχνά κατά τη σύνθεση νανοϋλικών. Επιπλέον, η χημική αδράνεια, η οπτική διαπερατότητα αλλά και η βιοσυμβατότητα της πυριτίας είναι μόνο μερικοί από τους λόγους που οδήγησαν στην ανάπτυξη ανόργανων νανοϋλικών πυριτίας-μετάλλου. Ως μεταλλικός πυρήνας έχουν χρησιμοποιηθεί ευγενή μέταλλα με χαρακτηριστικά παραδείγματα τον χρυσό και τον άργυρο, διμεταλλικά κράματα αλλά και άλλα μεταλλικά στοιχεία<sup>1</sup>.

## Υβριδικά Οργανικά/Ανόργανα Νανοϋλικά Πυρήνα Κελύφους

Η τελευταία κατηγορία που θα εξεταστεί σε αυτή την εισαγωγική υπο-ενότητα, μιας και αποτελούν το βασικό αντικείμενο της παρούσας εργασίας, είναι τα υβριδικά οργανικά/ανόργανα νανοϋλικά πυρήνα - κελύφους. Τα υλικά αυτά δύνανται να συνδυάζουν τις ιδιότητες τόσο του οργανικού όσο και του ανόργανου μέρους. Βασικός στόχος της σύνθεσης υβριδικών οργανικών / ανόργανων νανοδομών είναι η δημιουργία νανοϋλικών με βελτιωμένες μηχανικές, βιολογικές και φυσικοχημικές ιδιότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα αμιγή υλικά. Διακρίνονται σε οργανικά/ανόργανα όπου οργανικές ενώσεις (πολυμερή, ενώσεις άνθρακα, βιομόρια) αποτελούν τον πυρήνα ενώ μέταλλα, οξειδία μετάλλων, ή άλλες ανόργανες ενώσεις το κέλυφος και σε ανόργανα/οργανικά στα οποία συμβαίνει το αντίστροφο, ο ανόργανος πυρήνας περιβάλλεται από ένα οργανικό κέλυφος. Μία δεύτερη κατηγοριοποίηση των υλικών αυτών βασίζεται στο βαθμό αλληλεπίδρασης της οργανικής και ανόργανης φάσης. Πιο συγκεκριμένα, μπορεί να λαμβάνουν χώρα είτε ασθενείς αλληλεπιδράσεις (δυνάμεις van der Waals, δεσμοί υδρογόνου, ιοντικοί δεσμοί) είτε ισχυρές αλληλεπιδράσεις (ομοιοπολικοί δεσμοί)<sup>11,12</sup>.

Η επικάλυψη ενός ανόργανου πυρήνα με οργανικό κέλυφος προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα και έχει ως στόχο τη βελτίωση της σταθερότητας των νανοδομών, τον έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων του πυρήνα και του κελύφους, τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους αλλά και τη δημιουργία πολυλειτουργικών υλικών με ιδιότητες που συνδυάζουν τα χαρακτηριστικά του πυρήνα αλλά και του κελύφους. Πιο συγκεκριμένα, το οργανικό μέρος οδηγεί σε αύξηση της χημικής σταθερότητας μεταβάλλοντας το πάχος της επικάλυψης, σε βελτίωση της βιοσυμβατότητας, διευρύνοντας τις εφαρμογές των ανόργανων νανοϋλικών στον τομέα της ιατρικής, σε προστασία του πυρήνα έναντι της οξειδωσης, ιδιαίτερα κατά τη χρήση των ανόργανων μεταλλικών νανοϋλικών σε καταλυτικές διεργασίες, αλλά και σε έλεγχο του ρυθμού αποδέσμευσης ενώσεων που βρίσκονται στον πυρήνα του σύνθετου υλικού. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του πυρήνα τα υλικά αυτά ταξινομούνται σε μαγνητικά ανόργανα/οργανικά και σε μη μαγνητικά ανόργανα οργανικά<sup>3</sup>.

Στην περίπτωση των μαγνητικών / οργανικών νανοϋλικών πυρήνα-κελύφους ο πυρήνας αποτελείται από ένα μέταλλο ή οξειδίο μετάλλου όπως ο σίδηρος ή σιδηρούχες ενώσεις. Η σύνθεση μεταλλικών νανοδομών βασίζεται κυρίως σε υγρές χημικές τεχνικές λόγω του ότι με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται υψηλή κρυσταλλικότητα και βαθμοί μαγνήτισης. Οι τεχνικές αυτές εφαρμόζονται και για τη σύνθεση μη μαγνητικών πυρήνων (π.χ. άργυρος, χρυσός) οπότε και τα σύνθετα υλικά εμπίπτουν στην κατηγορία μη - μαγνητικών/ οργανικών νανοϋλικών πυρήνα- κελύφους. Παρόλα αυτά, τα κύρια προβλήματα που προκύπτουν από τις μεθόδους αυτές, όπως αναλύθηκαν στην αντίστοιχη ενότητα, συνοψίζονται στην αδυναμία πλήρους ελέγχου της κατανομής του μεγέθους, στην τάση των σωματιδίων αυτών να δημιουργούν συσσωματώματα και να καθιζάνουν αλλά και σε έλλειψη επαρκούς χημικής σταθερότητας όταν τα νανοσωματίδια μετάλλου βρίσκονται διεσπαρμένα σε υγρές φάσεις. Λύση στα προβλήματα αυτά δίνει η δημιουργία σύνθετων ανόργανων-οργανικών νανοδομών. Ορισμένες οργανικές επικαλύψεις, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί στην κατεύθυνση αυτή είναι το πολυστυρένιο (polystyrene-PS), η πολυανιλίνη (polyaniline-PA), η πολυ(βινυλο)πυρρολιδόνη (polyvinylpyrrolidone - PVP), η πολυβινυλική αλκοόλη (polyvinyl acetate - PVA), και η πολυ(αιθυλεν)ιμίμη. Οι εφαρμογές των υλικών αυτών εκτείνονται από την κατάλυση και τη διαχείριση της περιβαλλοντικής ρύπανσης, τη βιομηχανία παραγωγής χρωστικών, συσκευών αποθήκευσης, μαγνητικών και ηλεκτρικών συστημάτων έως το σχεδιασμό στοχευμένων θεραπειών και προηγμένων τεχνικών απεικόνισης<sup>3,13,14</sup>.

Αντίστοιχα, η επικάλυψη ενός οργανικού πυρήνα με ανόργανο κέλυφος αποτελεί τη δεύτερη κατηγορία υβριδικών νανοϋλικών, τα οργανικά ανόργανα. Το ανόργανο κέλυφος ενισχύει τη θερμική και χημική σταθερότητα της νανοδομής, βελτιώνει τις μηχανικές αντοχές ενώ θωρακίζει τον πυρήνα έναντι της οξειδωσης. Αντίστοιχα, το οργανικό τμήμα προσφέρει την επιθυμητή ευκαμψία σε περιπτώσεις όπου το ανόργανο κέλυφος είναι ψαθυρό ενώ μπορεί επίσης να λειτουργήσει ως αφαιρούμενο ή μη εκμαγείο για τη σύνθεση πολυστρωματικών δομών<sup>1,15,16</sup>.

## Κεφάλαιο 3.2. Νανოსωματίδια Πυρήνα – Κελύφους Πυριτίας-Αργύρου

### Κεφάλαιο 3.2.1. Εισαγωγή

Στην παρούσα διατριβή η κατηγορία νανοϋλικών πυρήνα κελύφους που μελετάται περιλαμβάνει την πυριτία και τον άργυρο τόσο στη μεταλλική του μορφή αλλά και με τη μορφή συμπλόκων αργύρου. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζεται η ακινητοποίηση νανοδομών αργύρου σε υπόστρωμα πυριτίας. Τα εν λόγω υλικά εξετάζονται ως προς τις καταλυτικές τους ιδιότητες για την αποδόμηση οργανικών ρύπων ενώ μελετάται επίσης η αντιβακτηριακή τους δράση έναντι πρότυπων βακτηριακών στελεχών. Στις ενότητες που ακολουθούν περιγράφεται η πιθανή συμβολή των υλικών αυτών στην επίλυση προβλημάτων που προκύπτουν σε περιόδους υγειονομικών και ενεργειακών κρίσεων με στόχο τη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου. Επίσης, αναπτύσσονται οι κυριότερες δυσκολίες που προκύπτουν κατά τη σύνθεση, ο ρόλος του υποστρώματος και του κελύφους στη σταθερότητα της δομής αλλά και του πολυμερούς υπερδιακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη.

### Κεφάλαιο 3.2.2. Βιοεφαρμογές Νανოსωματιδίων Πυρήνα – Κελύφους Πυριτίας – Αργύρου

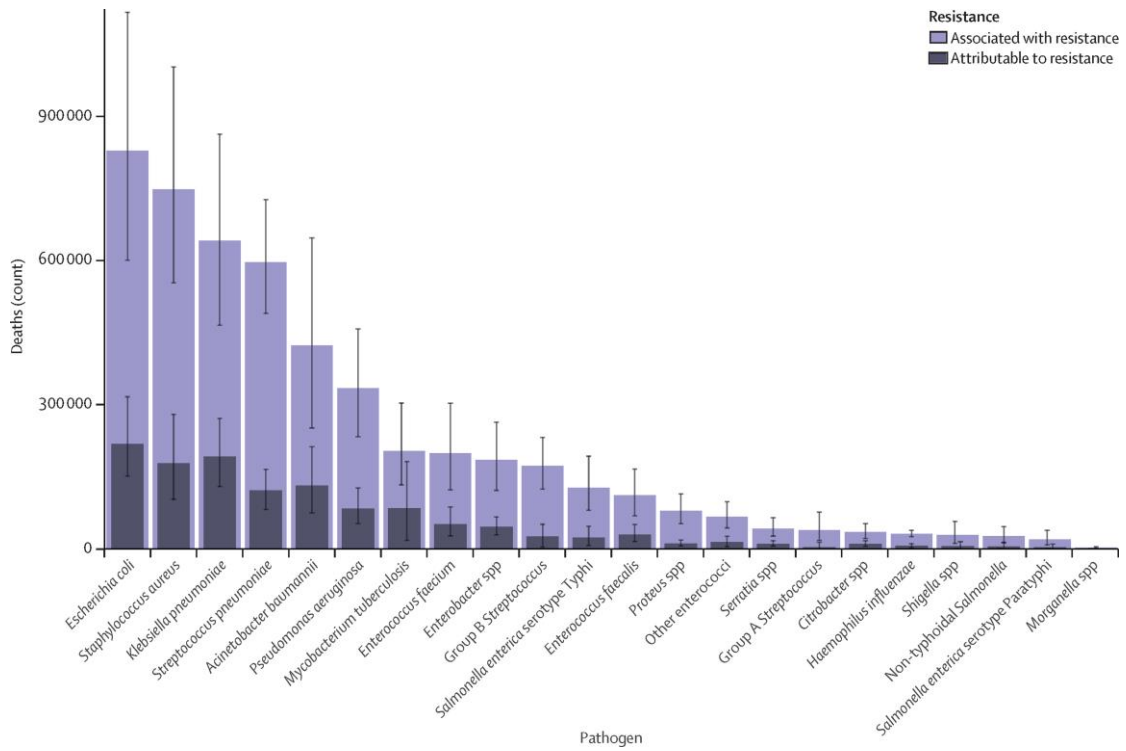
Η ανάπτυξη αντιβιοτικών ουσιών αποτελεί ένα από τα σπουδαιότερα επιτεύγματα του 20<sup>ου</sup> αιώνα παρατείνοντας σημαντικά το μέσο προσδόκιμο ζωής. Με αφετηρία το 1928 και την ανακάλυψη της πενικιλίνης η αξιοποίηση των αντιβιοτικών οδήγησε στην αντιμετώπιση μολυσματικών ασθενειών ενώ συνέβαλε επίσης στην επιτυχή έκβαση σύγχρονων χειρουργικών επεμβάσεων και θεραπειών. Παρόλα αυτά, η αλόγιστη χρήση των αντιβιοτικών οδήγησε στην ανάπτυξη ανθεκτικών στελεχών οπότε και το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στράφηκε στην ανάπτυξη προηγμένων αντιβιοτικών ως λύση στην προσαρμοστικότητα που επιδεικνύουν οι μικροοργανισμοί



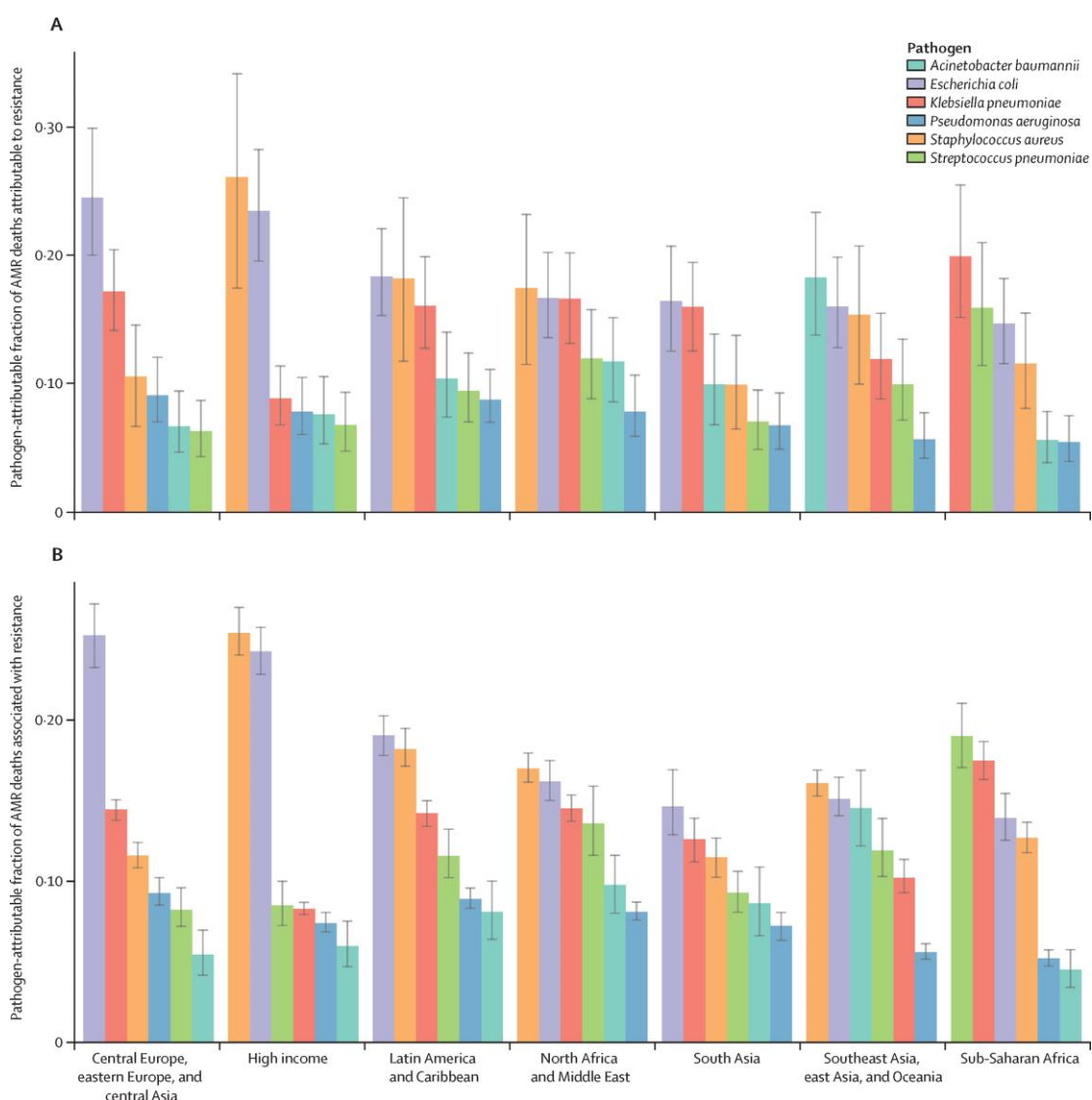
Ιστορικά τα πρώτα δείγματα ανθεκτικών βακτηρίων έναντι της πενικιλίνης παρατηρήθηκαν κατά τη δεκαετία του 1940 στο στέλεχος *Escherichia coli* αλλά και σε 4 στελέχη του μικροοργανισμού *Staphylococcus aureus*, τα οποία εντοπίστηκαν αρχικά ενδονοσοκομειακά. Κατά τα επόμενα χρόνια καταγράφηκε η μετάδοση των ανθεκτικών αυτών στελεχών του σταφυλόκοκκου σε μέλη της κοινότητας ενώ από τα τέλη της δεκαετίας του 1960 το 80% των στελεχών που απομονώθηκαν από δείγματα εντός και εκτός νοσοκομειακών δομών αφορούσαν στελέχη ανθεκτικά στην πενικιλίνη. Ακολούθησαν το 1967 αναφορές για ανθεκτικά στελέχη πνευμονιόκοκκων στην πενικιλίνη με τον κατάλογο των ανθεκτικών στελεχών να μεγαλώνει διαρκώς<sup>18</sup>.

Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό κέντρο πρόληψης και ελέγχου νοσημάτων υπολογίζεται πως περισσότερες από 35000 απώλειες ζωής ετησίως στην Ευρώπη οφείλονται σε ανθεκτικά στελέχη μικροοργανισμών<sup>19</sup>. Σε παγκόσμιο επίπεδο εκτιμάται πως κατά το έτος 2019 4.95 εκατομμύρια θάνατοι σχετίζονταν άμεσα ή έμμεσα με μικροοργανισμούς ανθεκτικούς σε υπάρχουσες συμβατικές θεραπείες (εικόνα 3.3). Τα δεδομένα αυτά για 6 μικροοργανισμούς υψηλής προτεραιότητας σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (*E. coli*, *S. aureus*, *K. pneumoniae*, *S. pneumoniae*, *A. baumannii* και *P. aeruginosa*) παρουσιάζονται στην εικόνα 3.4. Εξ αυτών μόνο για τον *S. pneumoniae* υπάρχει διαθέσιμο εμβόλιο, αυτό του πνευμονιόκοκκου<sup>20</sup>. Από τα παραπάνω γίνεται εμφανής η ανάγκη αποτελεσματικής πρόληψης και αντιμετώπισης του ολοένα αυξανόμενου αριθμού μικροοργανισμών οι οποίοι δεν ανταποκρίνονται στις υπάρχουσες θεραπείες βελτιώνοντας τα πρωτόκολλα διαχείρισης νοσημάτων, ελαχιστοποιώντας τη χρήση αντιβιοτικών σε περιπτώσεις που αυτό είναι εφικτό, διευρύνοντας την πρόσβαση του συνόλου του πληθυσμού σε πόσιμο νερό απαλλαγμένο από παθογόνους μικροοργανισμούς ή/και αναπτύσσοντας νέες δραστικές ουσίες.

Ανάπτυξη και Εφαρμογές Υβριδικών Κεραμικών Νανοϋλικών Βιομημητικά Παραγόμενων μέσω Μήτρας Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών



Εικόνα 3.3. Καταγεγραμμένες απώλειες ζωής με άμεση ή έμμεση συσχέτιση με ανθεκτικά στελέχη μικροοργανισμών, 2019<sup>20</sup>



Εικόνα 3.4. Καταγεγραμμένα ποσοστά θανάτων με άμεση (A) ή έμμεση (B) συσχέτιση με ανθεκτικά στελέχη βακτηρίων για τα 6 κυριότερα παθογόνα ανά περιοχή παγκόσμιου επιδημιολογικού φορτίου, 2019<sup>20</sup>

Στην κατεύθυνση της ανάπτυξης δραστικών ουσιών με αντιβακτηριακή δράση τα νανοσωματίδια μετάλλων έχουν επιδείξει ιδιαίτερα ικανοποιητικά αποτελέσματα. Πιο συγκεκριμένα, είναι πλέον γνωστό πως τα νανοσωματίδια αργύρου εμφανίζουν αντιμικροβιακή δράση, είναι μη τοξικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις ενώ επίσης ενισχύουν την αντιβακτηριακή δράση κοινών αντιβιοτικών όταν συνδυαστούν με αυτά έναντι ανθεκτικών βακτηρίων. Η συστηματική καταγραφή και ανάπτυξη νανοσωματιδίων αργύρου για βιοϊατρικές εφαρμογές προχώρησε παράλληλα με την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας, παρόλα αυτά η αξιοποίηση της αντιμικροβιακής

δράσης του αργύρου πραγματοποιήθηκε πολύ νωρίτερα. Ο άργυρος στη μεταλλική του μορφή, τα άλατα αργύρου και τα κολλοειδή αργύρου έχουν χρησιμοποιηθεί ανά τους αιώνες ως αποτελεσματικοί παράγοντες έναντι παθογόνων μικροοργανισμών<sup>21</sup>.

Παρά την ευρεία χρήση των νανοσωματιδίων αργύρου ως αντιμικροβιακοί παράγοντες, ο ακριβής μηχανισμός/οί με τον οποίο/οποίους δρουν έναντι των μικροοργανισμών βρίσκεται ακόμα υπό διερεύνηση. Υπεύθυνα για την αντιμικροβιακή δράση των νανοσωματιδίων αργύρου μπορεί να είναι είτε ο μεταλλικός άργυρος είτε τα ιόντα αργύρου ενώ πιθανή είναι η συνέργεια των δύο αυτών ειδών.

Ένας πιθανός μηχανισμός δράσης των νανοσωματιδίων αργύρου αφορά στη λύση του κυτταρικού τοιχώματος ή στην αναστολή της ανάπτυξης του μικροοργανισμού παρεμβαίνοντας στην κυτταρική σηματοδότηση και τον πολλαπλασιασμό σε πολλαπλά επίπεδα<sup>22,23</sup> χωρίς να μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο να λαμβάνουν χώρα και άλλοι μηχανισμοί δράσης. Τα νανοσωματίδια αργύρου προσδένονται στο κυτταρικό τοίχωμα βακτηρίων ή μυκήτων προκαλώντας αλλαγές στη μεμβράνη του κυττάρου διαρρηγνύοντάς την λόγω της έκλυσης ενδοκυτταρικών ουσιών (βιομόρια και ιόντα) με επακόλουθο την κυτταρική απόπτωση<sup>24</sup>. Επιπλέον, η δημιουργία ελεύθερων ριζών λόγω της αλληλεπίδρασης των νανοδομών αργύρου με τους μικροοργανισμούς με αποτέλεσμα τη διάρρηξη της κυτταρικής μεμβράνης αποτελεί έναν ακόμη τρόπο με τον οποίο δύναται να προκληθεί ο κυτταρικός θάνατος. Επιπρόσθετα, είναι πιθανή η πρόσδεση νανοσωματιδίων στο γενωμικό DNA παρεμβαίνοντας στο στάδιο της αντιγραφής<sup>25</sup>. Μάλιστα είναι πιθανό, οι θέσεις πρόσδεσης των νανοσωματιδίων αργύρου με τις νουκλεοβάσεις να είναι μέσω των σουλφιδικών και φωσφορικών τους ομάδων<sup>26</sup>. Στην πραγματικότητα, τα νανοσωματίδια αργύρου αλληλεπιδρούν με τις αζωτούχες βάσεις του DNA δημιουργώντας συσσωματώματα, η εμφάνιση των οποίων γίνεται εμφανής μέσω της αλλαγής χρώματος σε περίπτωση μελέτης εναιωρημάτων<sup>27</sup>. Ένα ενδιαφέρον ζήτημα που σχετίζεται με τον μηχανισμό δράσης των AgNPs, είναι η διαφορετική τους δράση στα αρνητικά κατά Gram βακτηρία έναντι των θετικών κατά Gram βακτηρίων ή άλλων μικροοργανισμών<sup>28,29</sup>. Οι Shrivastava et al. (2007) έδειξαν ότι τα AgNPs μπορούν να ρυθμίζουν το προφίλ φωσφοτυροσίνης των βακτηριακών πεπτιδίων και πρωτεϊνών που επηρεάζουν σηματοδοτικά μονοπάτια αναστέλλοντας

την βακτηριακή ανάπτυξη. Οι συγγραφείς συσχέτισαν τα αποτελέσματά τους αποκλειστικά με την αποφωσφορυλίωση τμήματος της τυροσίνης στα αρνητικά κατά Gram βακτηρία η οποία οφείλεται στα νανοσωματίδια αργύρου<sup>28</sup>.

Όσον αφορά στα ιόντα αργύρου, έχει αναφερθεί πως προκαλούν οξειδωτικό στρες μέσω της δημιουργίας ελεύθερων ριζών (Reactive Oxygen Species ROS)<sup>30</sup>. Η πιθανή έκλυση ιόντων αργύρου από τα νανοσωματίδια αργύρου δύναται επίσης να επηρεάσει την έκφραση των ενζύμων και άλλων πρωτεϊνών σε μεταγραφικό επίπεδο, συμπεριλαμβανομένων των ριβόζυμων που παραμένουν πάντα σε σταθερά σχετικά επίπεδα, καθώς και πρωτεϊνών που σχετίζονται με την παραγωγή της Τριφωσφορικής αδενοσίνης (Adenosine triphosphate – ATP)<sup>31</sup>. Είναι επίσης αποδεδειγμένο πως τα απελευθερωμένα ιόντα αργύρου μπορούν να αλληλεπιδρούν με χημικές (λειτουργικές) ομάδες ενζύμων μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα την αδρανοποίηση ή καταστολή των ενζύμων και κατ' επέκταση την μη σωστή λειτουργία του μεταβολισμού τους<sup>32</sup>. Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω θεωρίες που έχουν διατυπωθεί σχετικά με την αντιμικροβιακή δράση των νανοδομών αργύρου προκύπτει η ανάγκη συστηματικής μελέτης των υλικών αυτών με στόχο την καλύτερη κατανόηση της αλληλεπίδρασης αργύρου-μικροοργανισμών.

Περνώντας στη σύνθεση των νανοδομών αργύρου αυτή δύναται να ακολουθεί είτε την προσέγγιση από πάνω προς τα κάτω “top-down approach” είτε από κάτω προς τα πάνω “bottom-up”. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των τεχνικών αυτών έχουν αναλυθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο. Στην περίπτωση των νανοσωματιδίων αργύρου, η “top-down approach” περιλαμβάνει τη μηχανική κατεργασία μακροσκοπικών δομών αργύρου με στόχο τη δημιουργία νανοσωματιδίων αργύρου στη νανοκλίμακα. Αντίστοιχα, η “bottom up approach” στοχεύει στην σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου μέσω της τροποποίησης πρόδρομων ουσιών σε επίπεδο ατόμων<sup>33</sup>.

Τα νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs) παρασκευάζονται μέσω βιολογικών, χημικών, μηχανικών ή υβριδικών μεθόδων<sup>34</sup>. Οι χημικές μέθοδοι αποτελούν κατά βάση απλές διεργασίες ενώ επιτρέπουν παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα όμως έχουν ως βασικό μειονέκτημα τη χρήση τοξικών διαλυτών, η απομάκρυνση των οποίων πολλές φορές

κρίνεται απαραίτητη. Οι μηχανικές μέθοδοι υπερτερούν έναντι των χημικών μεθόδων ως προς την καθαρότητα αλλά και την ποσότητα των τελικών προϊόντων όμως χαρακτηρίζονται από υψηλά κόστη παραγωγής<sup>29</sup>. Τέλος, οι βιολογικές μέθοδοι οι οποίες περιλαμβάνουν την αξιοποίηση μικροοργανισμών και φυτών για τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου δίνουν λύση στο πρόβλημα της τοξικότητας εμφανίζουν όμως δυσκολίες όσον αφορά την επαναληψιμότητα λόγω της εποχικότητας των φυτών, των αλλαγών που παρατηρούνται στα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά κατά την αλληλεπίδρασή τους με εξωγενείς παράγοντες ενώ και σε αυτή την περίπτωση ελλοχεύει ο κίνδυνος της επιμόλυνσης των τελικών υλικών από μεταβολικά προϊόντα των μικροοργανισμών<sup>29,35</sup>. Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό πως η επιλογή της μεθόδου σύνθεσης καθορίζεται σε σημαντικό βαθμό από τις απαιτήσεις της τελικής εφαρμογής. Σε κάθε περίπτωση όμως ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι τεχνικές οι οποίες περιλαμβάνουν περιορισμένες ποσότητες πρώτων υλών, χαμηλό ενεργειακό κόστος και τη χρήση μη τοξικών διαλυτών ειδικά σε περιπτώσεις κατά τις οποίες τα νανοσωματίδια αργύρου προορίζονται για βιοεφαρμογές. Τέλος, κατά τη σύνθεση αντιμικροβιακών δομών αργύρου, ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στις παραμέτρους μέγεθος, σχήμα, φορτίο αλλά τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας καθώς επηρεάζουν σημαντικά την αντιμικροβιακή δράση των υλικών αυτών.

Όσον αφορά στο μέγεθος, αυτό αποτελεί ίσως την κρισιμότερη παράμετρο, η οποία επηρεάζει την αντιμικροβιακή δράση των νανοδομών αργύρου. Πιο συγκεκριμένα, η ομάδα των Chun-Nam Lok et.al<sup>4</sup>. μελετώντας την επίδραση του μεγέθους νανοσωματιδίων αργύρου, τα οποία είχαν συντεθεί με βοροϋδρίδιο του νατρίου και κιτρικό νάτριο, στην αντιμικροβιακή τους δράση έναντι στελεχών *E.coli*, διαπίστωσαν πως τα μικρότερου μεγέθους νανοσωματίδια (9 nm) επιδείκνυαν βελτιωμένες αντιμικροβιακές ιδιότητες σε σχέση με αυτά τα οποία είχαν μεγαλύτερο μέγεθος (62 nm) για ίδιες συγκεντρώσεις αργύρου<sup>36</sup>. Στα ίδια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Zhaojian Qin et.al. σύμφωνα με τους οποίους τα μικρότερου μεγέθους είναι πιο αποδοτικά στην αντιμετώπιση παθογόνων βακτηρίων ενώ για σωματίδια μεγαλύτερα των 40 nm η διαδικασία ενδοκυττάρωσης παρεμποδίζεται<sup>37</sup>. Ακόμη, έχει αναφερθεί πως το μέγεθος των νανοσωματιδίων αργύρου καθορίζει και το εάν η αντιμικροβιακή δράση του υλικού οφείλεται στη νανοδομή (10 nm) ή στην έκλυση ιόντων αργύρου (20-80nm)<sup>38</sup>. Σε κάθε περίπτωση, η μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων αργύρου

οδηγεί σε αύξηση του λόγου επιφάνειας προς όγκο και της διαθέσιμης ειδικής επιφάνειας αλληλεπίδρασης αντιμικροβιακού παράγοντα και μικροοργανισμού για σταθερή συγκέντρωση αργύρου<sup>39</sup>. Οι παραπάνω μελέτες επιβεβαιώνουν τη σημασία που έχει το μέγεθος στις τελικές αντιμικροβιακές ιδιότητες των νανοδομών αργύρου.

Η δεύτερη παράμετρος που καθορίζει την αποτελεσματικότητα των νανοσωματιδίων αργύρου ως αντιμικροβιακά υλικά είναι το σχήμα. Η ομάδα των Xuesen et.al. μελέτησε την αντιμικροβιακή δράση κυβικών, σφαιρικών και ραβδοειδών νανοσωματιδίων αργύρου έναντι του μικροοργανισμού *E. coli* και παρατήρησε πως για σταθερή συγκέντρωση βακτηριακού πληθυσμού, τα ραβδοειδή σωματίδια εμφάνισαν ασθενέστερη αντιμικροβιακή δράση<sup>40</sup>. Ανάλογες μελέτες σχετικά με την επίδραση του σχήματος πραγματοποίησαν οι Ja Young Cheon et al., οι οποίοι εξέτασαν τριγωνικές πλάκες, δίσκους και σφαιρικά νανοσωματίδια αργύρου ως προς την αντιμικροβιακή τους δράση έναντι των μικροοργανισμών *E.coli*, *S. aureus* και *P. aeruginosa* και κατέληξαν στο συμπέρασμα πως τα νανοσφαιρίδια αργύρου επέδειξαν βελτιωμένη αντιβακτηριακή δράση σε σχέση με τα δίσκία, τα οποία με τη σειρά τους έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τις τριγωνικές πλάκες. Η διαφοροποίηση αυτή αποδόθηκε στο μεταβλητό ρυθμό αποδέσμευσης ιόντων αργύρου<sup>41</sup>. Στην ίδια κατεύθυνση οι Muhammad Akram Raza et al. μελέτησαν την αντιμικροβιακή δράση σφαιρικών και τριγωνικών νανοδομών αργύρου έναντι των μικροοργανισμών *E. coli* και *P. aeruginosa* και διαπίστωσαν πως και για τα δύο βακτηριακά στελέχη τα σφαιρικά νανοσωματίδια έδωσαν καλύτερα αποτελέσματα<sup>42</sup>. Αντίθετα, η μελέτη των Pal et al., οι οποίοι εξέτασαν την αντιμικροβιακή δράση τριγωνικών, σφαιρικών και ραβδοειδών νανοδομών αργύρου έναντι του *E. coli*, έδειξε πως παρά την αντιμικροβιακή δράση και των τριών δομών, τα τριγωνικά νανοσωματίδια αργύρου ήταν πιο αποτελεσματικά σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις έναντι των άλλων δομών<sup>43</sup>. Από τα παραπάνω προκύπτει πως η ακριβής σχέση μεταξύ σχήματος και αντιμικροβιακής δράσης δεν είναι ακόμη απόλυτα κατανοητή και απαιτούνται περαιτέρω μελέτες για τον προσδιορισμό της.

Τέλος, μία ακόμη σημαντική παράμετρος, η οποία καθορίζει την αντιμικροβιακή δράση των νανοσωματιδίων αργύρου είναι το επιφανειακό φορτίο. Έχει παρατηρηθεί πως θετικά φορτισμένα νανοσωματίδια αργύρου με υψηλές θετικές τιμές ζ-δυναμικού

επιδεικνύουν βελτιωμένη αντιμικροβιακή δράση σε σχέση με αρνητικά φορτισμένα ή ουδέτερα σωματίδια πιθανώς λόγω των ηλεκτροστατικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των θετικά φορτισμένων νανοσωματιδίων αργύρου και της αρνητικά φορτισμένης μεμβράνης βακτηριακών κυττάρων<sup>44</sup>. Σύμφωνα με την εργασία των Badawy et al., οι οποίοι εξέτασαν την επίδραση του φορτίου στην αντιμικροβιακή δράση νανοσωματιδίων αργύρου έναντι θετικών κατά Gram βακίλων συγκρίνοντας αμιγή νανοσωματίδια αργύρου με νανοσωματίδια αργύρου επικαλυμμένα με κιτρικό νάτριο (sodium citrate), πολυβινυλοπυρρολιδόνη (Polyvinylpyrrolidone -PVP), και διακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη (branched polyethyleneimine- BPEI), το φορτίο σχετίζεται σημαντικά με την παρατηρούμενη αντιβακτηριακή δράση. Πιο συγκεκριμένα, προέκυψε πως αυξανόμενη της αρνητικότητας του φορτίου (επικάλυψη με κιτρικό νάτριο) η αντιμικροβιακή δράση των νανοσωματιδίων αργύρου φθίνει ενώ σε περιπτώσεις όπου το φορτίο είναι θετικό (συνδυασμός θετικά φορτισμένου πολυμερούς-υπερδιακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη με νανοσωματίδια αργύρου) η αντιβακτηριακή δράση αυξάνει. Επίσης, η ύπαρξη της επικάλυψης συμβάλλει στην αποφυγή σχηματισμού συσσωματωμάτων λόγω στερεοχημικής ή/και ηλεκτροστατικής παρεμπόδισης <sup>45</sup>. Στο σημείο αυτό διαφαίνεται και η συμβολή των πολυμερών ως εκμαγεία για τη σύνθεση ελεγχόμενων δομών αργύρου. Στην παρούσα εργασία, το πολυμερές που εξετάζεται είναι η υπερδιακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη και λειτουργεί τόσο ως μέσο σύνθεσης ελεγχόμενων δομών αργύρου από ιόντα αργύρου λόγω του αναγωγικού της χαρακτήρα όσο και ως διασπορέας για την αποφυγή σχηματισμού συσσωματωμάτων. Παράλληλα, επιτρέπει τη σύνδεση ανόργανων δομών (αργύρου-πυριτίας) με στόχο τη σύνθεση υλικών πυρήνα-κελύφους με αντιβακτηριακή δράση ενώ επιλύει το πρόβλημα της διαλυτότητας μη υδατοδιαλυτών δραστικών ουσιών που στην περίπτωση αυτή είναι ο άργυρος.

Η πολυ(αιθυλεν)ιμίνη ανήκει στην κατηγορία των κατιονικών πολυμερών και εμφανίζει την υψηλότερη πυκνότητα θετικού φορτίου όταν πρωτονιωθεί πλήρως σε υδατικά διαλύματα ενώ διακρίνεται σε γραμμική (Linear Poly(ethylene)imine- LPEI) και διακλαδισμένη (Branched Poly(ethylene)imine- BPEI) (εικόνα 3.5)<sup>46</sup>. Για τη σύνθεση της δεύτερης, λαμβάνει χώρα κατιονικός πολυμερισμός της αζιριδίνης είτε σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία αλκοολικού ή υδατικού διαλύματος είτε σε χαμηλές θερμοκρασίες απουσία διαλυτών, σύμφωνα με την πορεία αντιδράσεων εκκίνησης,

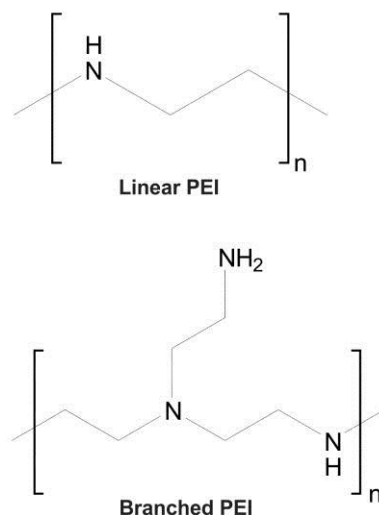


προόδου και τερματισμού. Οι δραστικές ομάδες της πολυ(αιθυλεν)ιμίνης είναι οι αμινο-ομάδες, οι οποίες διακρίνονται σε δευτεροταγείς (NH) στην περίπτωση των γραμμικών μορίων, ενώ η διακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη πέραν των δευτεροταγών (NH) αμινο-ομάδων διαθέτει επιπλέον πρωτοταγείς (NH<sub>2</sub>) και τριτοταγείς αμινο-ομάδες (N). Οι αναλογίες πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών αμινο-ομάδων κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 1:1:1 και 1:2:1 και ποικίλλουν ανάλογα με το βαθμό διακλαδώσεως του πολυμερούς<sup>47</sup>. Η πολυ(αιθυλεν)ιμίνη διατίθεται εμπορικά σε μεγάλο εύρος μοριακών βαρών και βαθμού διακλάδωσης και η επιλογή του βέλτιστου πολυμερούς καθορίζεται από τις απαιτήσεις της τελικής εφαρμογής.

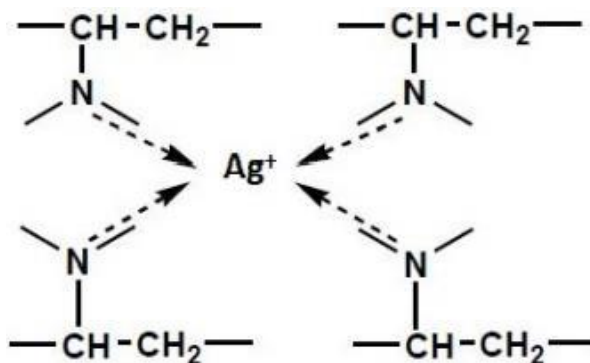
Τα διακλαδισμένα πολυμερή ανήκουν στην κατηγορία των δενδριτικών πολυμερών και διακρίνονται σε δενδριτικά πολυμερή ελεγχόμενης δομής (δενδριμερή) και στα «τυχαία» υπερδιακλαδισμένα πολυμερή στα οποία η συμμετρία και ο απόλυτος έλεγχος των χαρακτηριστικών τους θυσιάζεται προκειμένου να μειωθεί το κόστος παραγωγής τους. Παρουσιάζουν πολυδιασπορά και ακανόνιστη δομή όσον αφορά στη διακλάδωση, η οποία προσομοιάζει τη δομή ενός δέντρου με μεγάλα και μικρότερα κλαδιά. Στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους συγκαταλέγονται επίσης η υψηλή διαλυτότητα και θερμική σταθερότητα, τα οποία επηρεάζονται σημαντικά από τον βαθμό διακλάδωσης<sup>48</sup>. Παρόλα αυτά, αυτή η τυχαία δομή που εμφανίζουν επιτρέπει την ενσωμάτωση σε αυτά ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους, μετατρέποντας το κύριο μειονέκτημά τους σε σημαντικό πλεονέκτημα, λειτουργώντας ως εξαιρετικοί φορείς δραστικών ουσιών ενθυλακώνοντας τις στο εσωτερικό τους.

Οι δραστικές ομάδες της πολυ(αιθυλεν)ιμίνης επιτρέπουν τη σύμπλεξη με ιόντα μετάλλου όπως τα ιόντα αργύρου. Πιο συγκεκριμένα, οι αμινοομάδες επιτρέπουν τη δημιουργία σταθερών συμπλόκων μετάλλων λόγω του ελεύθερου ηλεκτρονιακού ζεύγους του αζώτου. Ο βαθμός αλληλεπίδρασης αμινο-ομάδων-μετάλλου εξαρτάται σημαντικά από παραμέτρους όπως η χημική σύσταση του πολυμερούς, ο βαθμός διακλαδώσεως, το φορτίο του μεταλλοϊόντος, η θερμοκρασία αλλά και το pH. Ειδικότερα, όσον αφορά στο pH, για χαμηλές τιμές όπου παρατηρείται μέγιστη πρωτονίωση των αμινο-ομάδων η αλληλεπίδραση μετάλλου-πολυμερούς είναι ασθενής ενώ για υψηλότερες τιμές pH η αλληλεπίδραση αυτή γίνεται ισχυρότερη

οδηγώντας στο σχηματισμό σταθερότερων συμπλόκων. Η συμπλοκοποίηση αυτή παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα 3.6 <sup>47</sup>.



Εικόνα 3.5. Δομή γραμμικής και διακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης<sup>49</sup>



Εικόνα 3.6. Συμπλοκοποίηση ιόντων αργύρου με της αμινο-ομάδες της υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης.

Έχοντας αναλύσει τα πλεονεκτήματα της υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης αξίζει να αναφερθεί το κύριο μειονέκτημά της το οποίο είναι η πιθανή τοξικότητα του πολυμερούς αυτού, η οποία αυξάνει καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος της ένωσης. Με στόχο τη μείωση της τοξικότητας εξετάζεται η χρήση αδρανούς υποστρώματος άμορφης πυριτίας, στο οποίο εναποτίθεται το πολυμερές που φέρει στο εσωτερικό του

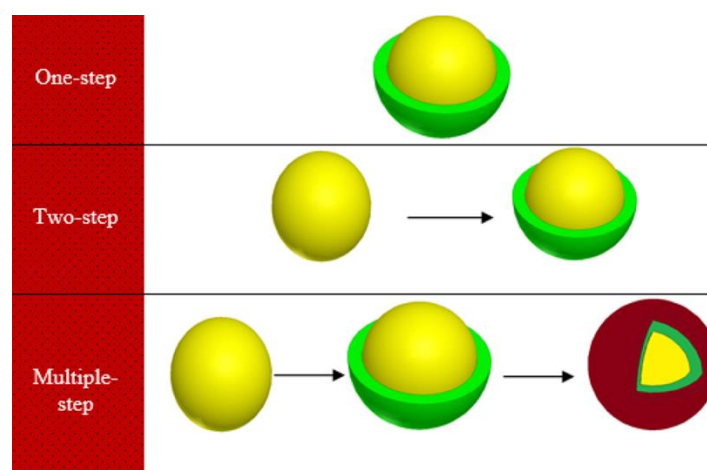
τα νανοσωματίδια αργύρου σχηματίζοντας αντιβακτηριακές δομές πυρήνα κελύφους πυριτίας-πολυ(αιθυλεν)ιμίνης-αργύρου<sup>50</sup>. Η σύνθεση της πυριτίας, της οποίας οι διαστάσεις εμπίπτουν στην νανοκλίμακα, πραγματοποιείται βιο-μιμητικά σε περιβάλλον χαμηλών θερμοκρασιών, απουσία διαλυτών τοξικού χαρακτήρα με τη μέθοδο της καταβύθισης παρουσία της πολυ(αιθυλεν)ιμίνης<sup>51</sup>. Βιβλιογραφικά έχει διαπιστωθεί η αντιβακτηριακή δράση σύνθετων υλικών πυρήνα – κελύφους πυριτίας –αργύρου<sup>52</sup>.

Το διοξείδιο του πυριτίου ή πυριτία ( $\text{SiO}_2$ ) αποτελεί μία ένωση η οποία απαντάται σε αφθονία στη φύση σε άμορφη ή κρυσταλλική δομή σε πετρώματα, ορυκτά, πολύτιμους και ημιπολύτιμους λίθους. Στα χαρακτηριστικά της συγκαταλέγεται η οπτική της διαπερατότητα στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα σε μήκη κύματος από 300 nm έως 800nm και η σταθερότητά της σε υδατικά μέσα. Η πυριτία αποτελεί το μοναδικό οξείδιο του ημιαγωγίμου πυριτίου και χρησιμοποιείται μαζί με διάφορα μέταλλα, όπως ο χρυσός, ο άργυρος, το νικέλιο, για την σύνθεση νανοσωματιδίων πυρήνα - κελύφους λειτουργώντας είτε ως υπόστρωμα για την ακινητοποίηση νανοσωματιδίων μετάλλων είτε ως κέλυφος. Η εφαρμογή των υλικών πυριτίας-μετάλλου στο πεδίο της βιοϊατρικής βασίζεται στο γεγονός πως το αδρανές, χαμηλού κόστους και βιοσυμβατό αυτό υπόστρωμα επιτρέπει τον έλεγχο της μορφολογίας και της γεωμετρίας του μεταλλικού κελύφους ενώ μειώνει την τοξικότητα του τελικού σύνθετου υλικού<sup>53</sup>.

Οι τρόποι σύνθεσης νανοϋλικών πυρήνα κελύφους περιλαμβάνουν ποικίλες τεχνικές. Έχει αναφερθεί η σύνθεση νανοδομών είτε μέσω προσέγγισης από κάτω προς τα πάνω (bottom-up) είτε μέσω προσέγγισης από πάνω προς τα κάτω (top-down). Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των μεθόδων αυτών αναλύθηκαν σε προηγούμενη ενότητα όμως η επικρατέστερη μέθοδος για τη σύνθεση νανοϋλικών πυριτίας-αργύρου είναι η (bottom up). Η πορεία σύνθεσης των υλικών πυρήνα-κελύφους μπορεί να ολοκληρώνεται στα εξής στάδια (εικόνα 3.7):

- Ένα στάδιο: Ο πυρήνας και το κέλυφος συντίθενται “in situ”
- Δύο στάδια : Προηγείται η σύνθεση του πυρήνα και ακολουθεί η δημιουργία της επικάλυψης στην επιφάνεια του.

- *Πολλαπλά στάδια:* Προηγείται η σύνθεση του πυρήνα και ακολουθεί η δημιουργία της επικάλυψης στην επιφάνεια του. Στη συνέχεια εναποτίθεται το δεύτερο ή πολλαπλά στρώματα επικάλυψης ενώ δύναται σε τελικό στάδιο ο αρχικός πυρήνας να αφαιρεθεί έχοντας πλέον ολοκληρώσει το ρόλο του ως εκμαγείο για τη σύνθεση κελύφους ορισμένης δομής<sup>54</sup>.



Εικόνα 3.7. Μέθοδοι Σύνθεσης Υβριδικών Νανοσωματιδίων Πυρήνα Κελύφους<sup>54</sup>

Ανεξαρτήτως μεθόδου σύνθεσης, τα βασικά μειονεκτήματα σύνθεσης νανοϋλικών πυρήνα - κελύφους πυριτίας - αργύρου είναι τα εξής:

- Αδυναμία πλήρους ελέγχου του μεγέθους και του σχήματος
- Σχηματισμός Συσσωματωμάτων
- Αδυναμία Δημιουργίας Ομοιόμορφης κάλυψης του κελύφους
- Χαμηλή σταθερότητα κolloειδών συστημάτων

Για το σκοπό αυτό πολλές φορές λαμβάνει χώρα η επιφανειακή τροποποίηση του πυρήνα πυριτίας αλλά και η ενσωμάτωση διασπορέων. Η υπερδιακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη εξυπηρετεί και τους δύο σκοπούς καθώς λόγω στερεοχημικής αλλά και ηλεκτροστατικής παρεμπόδισης αποτρέπει το σχηματισμό συσσωματωμάτων μετάλλου, ενώ επιπλέον επιτρέπει τη δημιουργία ομοιόμορφης επικάλυψης. Ειδικά σε περιπτώσεις όπου η επιφάνεια του πυρήνα και του κελύφους είναι όμοια φορτισμένες

οπότε και η αλληλεπίδρασή τους είναι ασθενής έως αδύνατη είναι απαραίτητη η προσθήκη ενός ενδιάμεσου συνδετικού υλικού συνήθως οργανικού. Μία λύση για το παραπάνω πρόβλημα είναι η επιφανειακή χημική τροποποίηση των νανοσφαιριδίων πυριτίας με δραστικούς συνδέτες ή πολυμερή με στόχο τη μεταβολή του επιφανειακού τους φορτίου ευνοώντας κατά αυτό τον τρόπο την εναπόθεση και πρόσδεση των μεταλλικών νανοδομών στον ανόργανο πυρήνα πυριτίας. Οι υδροξυλομάδες OH του διοξειδίου του πυριτίου επιτρέπουν ομοιοπολική σύνδεση με διάφορες λειτουργικές ομάδες, μερικά παραδείγματα των οποίων φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 3.1)<sup>53</sup>

Πίνακας 3.1. Ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την επιφανειακή τροποποίηση του πυρήνα της πυριτίας<sup>53</sup>

Τροποποιητής Επιφάνειας SiO <sub>2</sub>	Λειτουργική Ομάδα
<b>(3-Aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS)</b>	NH <sub>2</sub>
<b>Polyethylenimine (PEI)</b>	N,NH <sub>2</sub> ,NH <sub>3</sub>
<b>(3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTS, MPTMS)</b>	SH
<b>Propyltrimethoxysilane (PTMS)</b>	CH <sub>3</sub>
<b>Methyltriethoxysilane (MTES)</b>	CH <sub>3</sub>
<b>Vinyltrimethoxysilane (VTMS)</b>	-CH=CH <sub>2</sub>
<b>APTES+ succinic anhydride</b>	COOH
<b>Tin (II) chloride SnCl<sub>2</sub></b>	Sn

Από τα παραπάνω προκύπτει ο ρόλος του κάθε ενός εκ των τριών υλικών που χρησιμοποιούνται για τις δομές πυρήνα-κελύφους πυριτίας-υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης αργύρου ξεχωριστά αλλά και συνεργιστικά αναδεικνύοντας τα οφέλη των υβριδικών οργανικών/ανόργανων νανοϋλικών ως αντιβακτηριακά υλικά. Ο

συνδυασμός υδατοδιαλυτών, υδρόφιλων πολυμερών με ανόργανες δομές και η ενσωμάτωση των τελευταίων στην πολυμερική μήτρα επιτρέπει τη σύνθεση νανοϋλικών με βελτιωμένες ιδιότητες έναντι των αμιγών ανόργανων ή οργανικών. Συμπερασματικά, τα υλικά αυτά αποτελούν πολλά υποσχόμενα εργαλεία στην αντιμετώπιση βακτηριακών στελεχών ενώ ανάλογα με τη μορφή τους (κόνεις, αιωρήματα, υμένια) δύναται να χρησιμοποιούνται είτε αυτούσια είτε ως επικάλυψη σε οργανικά ή ανόργανα πορώδη ή μη πορώδη υποστρώματα προσδίδοντας τους αντιβακτηριακό χαρακτήρα.

### Κεφάλαιο 3.3. Εφαρμογές Νανοσωματιδίων Πυρήνα – Κελύφους Πυριτίας-Αργύρου στη Διαχείριση της Περιβαλλοντικής Ρύπανσης

#### Κεφάλαιο 3.3.1. Εισαγωγή

Η περιβαλλοντική ρύπανση αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα θέματα τα οποία καλούνται να επιλύσουν οι σύγχρονες κοινωνίες σε παγκόσμιο επίπεδο. Διακρίνεται σε ατμοσφαιρική ρύπανση, ρύπανση του εδάφους και ρύπανση των υδάτων. Η ανθρώπινη δραστηριότητα και οι διαρκώς αυξανόμενες ανάγκες του πληθυσμού επιβαρύνουν σημαντικά τα ήδη καταπονημένα οικοσυστήματα<sup>55</sup>. Ανάμεσα στους ρυπαντές, οι οποίοι καταλήγουν στα υδάτινα οικοσυστήματα, ιδιαίτερα επιβαρυντικοί είναι οι οργανικοί ρύποι λόγω της τοξικότητας, της ανθεκτικότητας, της ικανότητας τους να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις αλλά και της βιοσυσσώρευσης στην τροφική αλυσίδα. Για την αφαίρεση των οργανικών ρυπαντών από τα ρυπασμένα νερά έχουν χρησιμοποιηθεί ποικίλες μέθοδοι όπως η καθίζηση, ο οζονισμός, η προσρόφηση, η ανταλλαγή ιόντων, η αντίστροφη όσμωση και οι προηγμένες διεργασίες οξειδωσης. Ωστόσο αυτές οι μέθοδοι είναι περιοριστικές καθώς συχνά περιλαμβάνουν υψηλό κεφάλαιο και λειτουργικό κόστος<sup>56</sup>.

Μία ειδική κατηγορία οργανικών ρύπων είναι οι φαινολικές ενώσεις. Οι φαινολικές ενώσεις συγκαταλέγονται στα χημικά αυξημένης επικινδυνότητας λόγω της υψηλής

τους τοξικότητας ενώ τείνουν να βιοσυσσωρεύονται και να παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα <sup>57</sup>. Χαρακτηριστικό παράδειγμα των ενώσεων αυτών είναι οι νιτροφαινόλες, παράγωγα των φαινολών με μία ή περισσότερες νιτρικές ομάδες συνδεδεμένες σε έναν βενζολικό δακτύλιο<sup>58</sup>. Οι νιτροφαινόλες έχουν ανθρωπογενή προέλευση, είναι δύστηκτες, εμφανίζουν υψηλή τοξικότητα και χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε χημικές βιομηχανίες. Η 2,4 δινιτροφαινόλη εντοπίζεται στα παραπροϊόντα κλωστοϋφαντουργίας, σε αστικά και αγροτικά απόβλητα. Η Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των Ηνωμένων Εθνών έχει κατατάξει ορισμένες από τις νιτροφαινόλες ως ρύπους προτεραιότητας θέτοντας τη μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση τους στο εύρος 1 με 20 ppb <sup>59</sup>. Η απευθείας διάθεσή τους στα υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα είναι επιβλαβής ενώ η αλληλεπίδρασή τους με άλλες ουσίες ενδέχεται να οδηγεί στο σχηματισμό δευτερογενών ρύπων με αυξημένη τοξικότητα. Όσον αφορά στις συνέπειες επαφής του ανθρώπου με αυτή την κατηγορία ρύπων, οι νιτροφαινόλες έχουν θεωρηθεί υπεύθυνες για βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα και σε όργανα όπως οι πνεύμονες, τα μάτια, το συκώτι <sup>58,60</sup>. Από τη στιγμή που οι νιτροφαινόλες εισέλθουν στα υδάτινα μέσα η αποδόμηση ή η απομάκρυνση τους είναι ιδιαίτερα δυσχερής εξαιτίας της αυξημένης διαλυτότητάς τους στο νερό. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη τις βλαπτικές συνέπειες που έχουν αυτές οι ενώσεις γίνεται εμφανής η ανάγκη ανάπτυξης αποδοτικών και οικονομικών μεθόδων για την διάσπαση των νιτροφαινολών και των παράγωγων τους <sup>61</sup>.

Οι νιτροφαινόλες κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη θέση της νιτρικής ομάδας στην ορθό-νιτροφαινόλη (2-nitrophenol - 2-NP), στην μέτα-νιτροφαινόλη (3-nitrophenol - 3-NP) και στην πάρα-νιτροφαινόλη (4-nitrophenol - 4-NP), αντίστοιχα. Κάθε τύπος νιτροφαινόλης έχει ξεχωριστή μορφολογία, διαλυτότητα και τοξικότητα <sup>58</sup>. Η 4-νιτροφαινόλη βρίσκεται ανάμεσα στους 114 οργανικούς ρύπους προτεραιότητας σύμφωνα με την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των Ηνωμένων Εθνών και η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωσή της δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 20ppb <sup>62</sup>. Η 4-νιτροφαινόλη απαντάται σε σημαντικές ποσότητες σε βιομηχανίες παραγωγής φαρμάκων και βαφών <sup>63</sup>. Ανάμεσα στις συνέπειες που έχουν καταγραφεί έπειτα από τη βραχυπρόθεσμη εισπνοή ή κατάποση 4-νιτροφαινόλης συγκαταλέγονται η εμφάνιση κεφαλαλγίας, κατάπτωσης κ.α. ενώ κατά την επαφή με τα μάτια παρατηρείται

ερεθισμός<sup>64</sup>. Τέλος, η υψηλή σταθερότητα της 4-νιτροφαινόλης αλλά και η αυξημένη διαλυτότητά της σε υδατικά μέσα αποτελούν τους κύριους λόγους για τους οποίους η αποδόμησή της αποτελεί μια πολύ απαιτητική διαδικασία<sup>65</sup>.

Για την απομάκρυνση της 4-νιτροφαινόλης από τα υδάτινα συστήματα, έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές. Η προσρόφησή της σε επιλεγμένα υποστρώματα και ο μετέπειτα καθαρισμός των υποστρωμάτων αυτών αποτελεί μία από αυτές τις τεχνικές. Παρόλα αυτά, η μέθοδος αυτή δεν επιλύει ουσιαστικά το πρόβλημα αλλά το μετατοπίζει οδηγώντας σε δευτερογενή ρύπανση<sup>66</sup>. Επιπλέον, οι βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας του ρύπου ενώ πλεονεκτούν από άποψη τοξικότητας έναντι των χημικών μεθόδων αποτυγχάνουν στην απομόλυνση υδάτων από την 4-νιτροφαινόλη λόγω της υψηλής τοξικότητας της τελευταίας<sup>67</sup>.

Συνεπώς, λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιότητες του ρύπου 4-νιτροφαινόλη αλλά και την παρουσία της σε πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών, προκύπτει η ανάγκη εξεύρεσης νέων μεθόδων παραγωγής ή η βελτίωση των ήδη υφιστάμενων με στόχο τη βελτίωση της απόδοσης της βιομηχανικής δραστηριότητας αλλά και των μεθόδων διαχείρισης των παραπροϊόντων που καταλήγουν στα οικοσυστήματα, ιδίως των οργανικών, μέσω της μείωσης του απαιτούμενου χρόνου παραγωγής καταναλωτικών αγαθών, της εξοικονόμησης πόρων αλλά και της ορθής διαχείρισης των βιομηχανικών αποβλήτων. Μπορεί η αύξηση της παραγωγής με την ταυτόχρονη μείωση των πρώτων υλών πριν από την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας να φάνταζε αδύνατη όμως πλέον η αξιοποίηση των νανοϋλικών στον τομέα της κατάλυσης έχει αλλάξει σημαντικά τα δεδομένα.

Με τον όρο κατάλυση περιγράφεται η δράση ενός υλικού (καταλύτη), η οποία επιταχύνει το ρυθμό μίας χημικής αντίδρασης, χωρίς να συμμετέχει σε αυτή. Διακρίνεται σε δύο κύριες κατηγορίες με βάση τη φύση του καταλύτη και τη φάση που διεξάγεται η καταλυτική αντίδραση:



- Ομογενής κατάλυση (homogeneous catalysis): Στην περίπτωση αυτή ο καταλύτης βρίσκεται στην ίδια φάση με τα αντιδρώντα, συνήθως αέρια ή υγρή.
- Ετερογενής κατάλυση (heterogeneous catalysis): Στην περίπτωση αυτή ο καταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τα αντιδρώντα, με τον πρώτο να είναι κυρίως σε στερεή κατάσταση και τα δεύτερα σε αέρια ή υγρή.

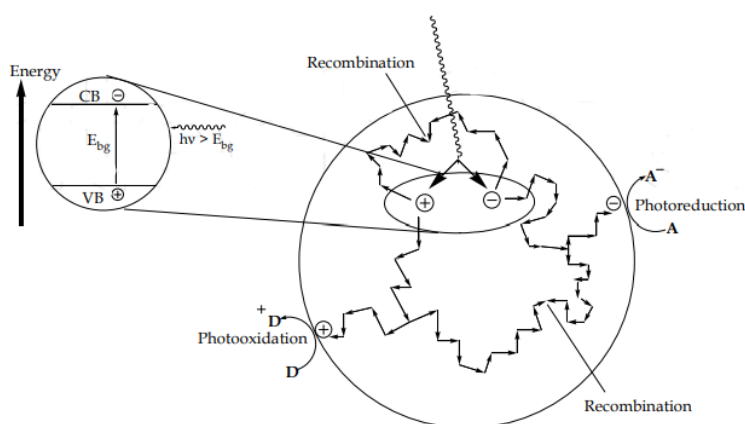
Στα πλεονεκτήματα της ομογενούς κατάλυσης συγκαταλέγονται οι ταχείς χρόνοι αντίδρασης λόγω καλύτερης επαφής μεταξύ καταλύτη και μέσου αντίδρασης, η ελαχιστοποίηση ενδιάμεσων παραπροϊόντων και η υψηλή εκλεκτικότητα<sup>68</sup>. Από την άλλη, στην περίπτωση της ετερογενούς κατάλυσης, η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη για αυτό και συχνά αναφέρεται και ως επιφανειακή. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση αυτή τουλάχιστον ένα εκ των αντιδρώντων προσροφώνται στα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του καταλύτη, αποδυναμώνονται οι δεσμοί τους και δημιουργούνται νέες ενώσεις. Με λίγα λόγια, η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει τρία στάδια : την προσρόφηση των αντιδρώντων, τη χημική αντίδραση και τέλος την εκρόφηση των προϊόντων από την επιφάνεια του καταλυτικού υλικού. Ο παρατηρούμενος ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από το βραδύτερο βήμα εκ των τριών για αυτό και ονομάζεται ρυθμορυθμιστικό στάδιο. Το κύριο πλεονέκτημα της ετερογενούς κατάλυσης είναι η σχετικά εύκολη και οικονομική ανάκτηση του καταλύτη, με σκοπό την επαναχρησιμοποίησή του σε συναπτούς καταλυτικούς κύκλους.

Σχετικά με τη δράση των καταλυτών, παρέχουν μια εναλλακτική οδό αντίδρασης με χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης χωρίς να εντοπίζονται στα τελικά προϊόντα. Η καταλυόμενη αντίδραση μπορεί να περιλαμβάνει πολλές ενδιάμεσες και μεταβατικές καταστάσεις συμπλόκων<sup>69,70</sup>.

Ο καλύτερος και πιο εποικοδομητικός συνδυασμός καταλύτη και αντιδρώντων επιτυγχάνεται όταν η αλληλεπίδραση τους δεν είναι ούτε πολύ ασθενής ούτε πολύ ισχυρή. Στην πρώτη περίπτωση, δεν επιτυγχάνεται μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόν, ενώ στην δεύτερη σχηματίζεται μία σταθερή ενδιάμεση φάση, η διάσπαση της οποίας δεν είναι εφικτή ή απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας<sup>69,70</sup>. Υπολογίζεται πως στο 85% όλων των χημικών διεργασιών χρησιμοποιούνται καταλύτες ετερογενείς ή ομογενείς σε αναλογία 75:25<sup>71</sup>.

Η τεχνολογία της φωτοκατάλυσης είναι παρόμοια με αυτή της κατάλυσης, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, με τη διαφορά πως ο ρυθμός χημικής αντίδρασης επιταχύνεται έπειτα από ενεργοποίηση του φωτοκαταλύτη λόγω έκθεσής του σε φωτεινή ακτινοβολία δεδομένου μήκους κύματος. Ο φωτοκαταλύτης λειτουργεί ως καταλυτικό υλικό όπου απορροφά το φως, δημιουργώντας έτσι ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών και άρα χημικούς μετασχηματισμούς μεταξύ των αντιδρώντων. Το υλικό αυτό είναι συνήθως ημιαγωγίμο και το ενεργειακό του χάσμα (Energy gap  $E_g$  ή αλλιώς ενεργειακή διαφορά ζώνης σθένους και αγωγιμότητας) κυμαίνεται από 1.5 μέχρι 3eV. Ομοίως με την κατάλυση, οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις κατηγοριοποιούνται σε δύο τύπους ανάλογα τη φυσική κατάσταση των συστατικών :

- Ομογενής φωτοκατάλυση (homogeneous photocatalysis), όπου ο ημιαγωγός και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση, στερεή, αέρια ή υγρή.
- Ετερογενής φωτοκατάλυση (heterogeneous photocatalysis), όπου ο ημιαγωγός και τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις<sup>72,73</sup>.



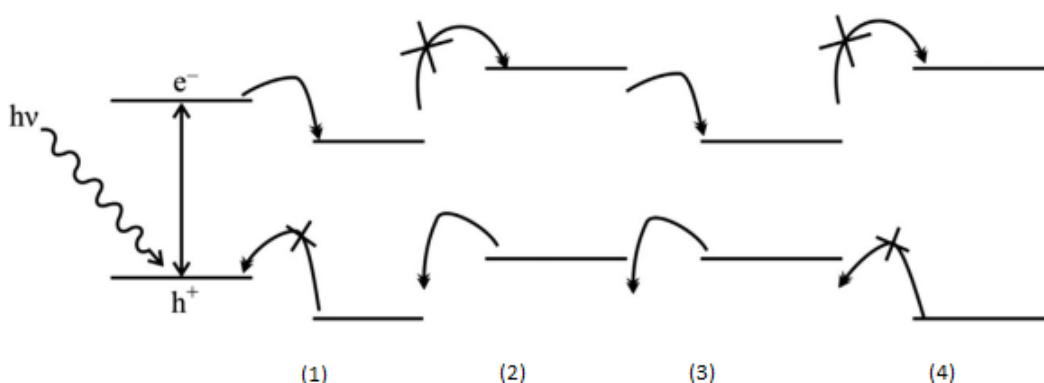
Εικόνα 3.8. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας<sup>74</sup>

Κατά τη φωτοκατάλυση, λοιπόν, ο εκάστοτε φωτοκαταλύτης εκτίθεται σε ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και η ενέργεια των φωτονίων απορροφάται από ένα ηλεκτρόνιο  $e^-$  της ζώνης σθένους (VB) οπότε και διεγείρεται στη ζώνη αγωγιμότητας (CB), δημιουργώντας έτσι μία οπή  $h^+$  στην πρώτη. Με λίγα λόγια πραγματοποιείται

φωτοδιέγερση και σχηματισμός ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών, αλλά η ακριβής δράση διαφέρει ανάλογα με το είδος της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας. Η σπουδαιότητα αυτής της διαδικασίας έγκειται στο γεγονός ότι παρέχεται ταυτόχρονα αναγωγικό και οξειδωτικό περιβάλλον από τα διεγερμένα ηλεκτρόνια και τις οπές αντίστοιχα (εικόνα 3.8)<sup>74</sup>

Η αλληλεπίδραση του υποστρώματος και του ημιαγωγικού φωτοκαταλυτικού υλικού πραγματοποιείται με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους ανάλογα τις σχετικές θέσεις των ζωνών αγωγιμότητας, σθένους και τα οξειδοαναγωγικά επίπεδα του υποστρώματος, όπως φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 3.9 : <sup>72,74</sup>

1. Αναγωγή υποστρώματος, όταν τα οξειδοαναγωγικά επίπεδά του είναι χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του φωτοκαταλύτη.
2. Οξείδωση υποστρώματος, όταν τα οξειδοαναγωγικά επίπεδά του είναι υψηλότερα από τη ζώνη σθένους του φωτοκαταλύτη.
3. Οξειδοαναγωγή υποστρώματος, όταν τα οξειδοαναγωγικά επίπεδά του είναι χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας και υψηλότερα από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού.
4. Καμία αντίδραση, όταν τα οξειδοαναγωγικά επίπεδα του υποστρώματος είναι υψηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας και χαμηλότερα από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού.



Εικόνα 3.9. Πιθανές αλληλεπιδράσεις υποστρώματος - φωτοκαταλυτικού υλικού. 1)Αναγωγή, 2)Οξείδωση, 3)Οξειδοαναγωγή, 4)Καμία αντίδραση<sup>72</sup>

Ορισμένοι από τους πιο διαδεδομένους φωτοκαταλύτες είναι τα οξειδία των μετάλλων και πιο συγκεκριμένα το διοξείδιο του τιτανίου ( $\text{TiO}_2$ ), το οξειδίο του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}$ ), το διοξειδίου του δημητρίου ( $\text{CeO}_2$ ) με επικρατέστερο το πρώτο. Τα χαρακτηριστικά ενός καλού φωτοκαταλύτη είναι: η χημική και βιολογική του αδράνεια, η αντίστασή του σε φαινόμενα φωτοδιάβρωσης, η εύκολη και οικονομική παραγωγή του καθώς επίσης σημαντικό είναι η διάθεσή του στο περιβάλλον να μην επιβαρύνει τα οικοσυστήματα στα οποία ενδεχομένως καταλήγει. Άλλα χαρακτηριστικά που συμβάλλουν θετικά είναι το χαμηλό κόστος τους, η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και η καλή απόδοση ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις<sup>72,75</sup>. Τέλος, ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο διαδραματίζει το ενεργειακό χάσμα των φωτοκαταλυτών και το μήκος κύματος στο οποίο απορροφούν. Εν γένει, προτιμώνται υλικά τα οποία εμφανίζουν χαμηλές τιμές ενεργειακού χάσματος με αποτέλεσμα η ενεργοποίησή τους να λαμβάνει χώρα όσο το δυνατόν πλησιέστερα στο φάσμα του ορατού μειώνοντας τις απαιτήσεις για έκθεση σε μήκη κύματος που εμπίπτουν στο υπεριώδες.

Η κατάλυση με νανοσωματίδια αργύρου παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον στον τομέα της βιομηχανικής κατάλυσης καθώς επιτυγχάνει την ελαχιστοποίηση της ποσότητας χρησιμοποιούμενων υλικών σε σχέση με τον άργυρο στη μακροκλίμακα μειώνοντας σημαντικά το κόστος παραγωγής. Η αύξηση διαθέσιμης επιφάνειας προς τον όγκο του υλικού καθιστά τα νανοσωματίδια αργύρου ιδιαίτερα δραστικά. Επιπλέον τα νανοσωματίδια αργύρου υπερτερούν έναντι των αντίστοιχων νανοσωματιδίου χρυσού, πλατίνας και παλλαδίου λόγω του χαμηλότερου κόστους των πρώτων<sup>76</sup>. Επιπλέον λόγω του μικρού τους μεγέθους δρουν στο όριο ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης καθώς διαθέτουν μεγάλη ενεργή διαθέσιμη επιφάνεια επαφής με τα μέσα στα οποία διασπείρονται χωρίς όμως να ενσωματώνονται σε αυτά καθιστώντας σχετικά εύκολη την ανάκτηση και επαναχρησιμοποίησή τους. Όταν συνδυάζονται με αδρανή, σχετικά υποστρώματα όπως η πυριτία, τότε επιτυγχάνεται σημαντική εξοικονόμηση μετάλλου αξιοποιώντας τη δραστική επιφάνεια του μετάλλου μειώνοντας παράλληλα το κόστος των τελικών υλικών. Επιπλέον, οι κολλοειδείς νανοδομές πυρήνα κελύφους πυριτίας – αργύρου μπορούν να δρουν ως πολυλειτουργικές καταλυτικές επικαλύψεις σε συμβατικά υλικά αλλάζοντας δραστικά τις ιδιότητες και την απόδοσή τους.

Όσον αφορά στα μειονεκτήματα των μεταλλικών νανοδομών αργύρου αξίζει να αναφερθεί η τάση τους να συσσωματώνονται μειώνοντας κατά αυτό τον τρόπο την

ειδική επιφάνεια τους, η χαμηλή σταθερότητά τους όταν βρίσκονται διεσπαρμένες σε υδατικά και άλλα μέσα αλλά και η ευκολία με την οποία οξειδώνονται. Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της καταλυτικής τους απόδοσης<sup>77</sup>. Με στόχο τη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων αργύρου αλλά και την αποφυγή φαινομένων οξειδωσης συχνά χρησιμοποιούνται κατάλληλα υποστρώματα ενώ επίσης γίνεται τροποποίηση των νανοσωματιδίων με τη χρήση χημικών μέσων. Πιο συγκεκριμένα, μέσα από την επιφανειακή τροποποίηση των μεταλλικών νανοσωματιδίων με χρήση πολυμερών ή άλλων επιφανειοδραστικών μέσων επιτυγχάνεται αποφυγή της συσσωμάτωσης λόγω στερεοχημικής/ηλεκτροστατικής παρεμπόδισης και αύξηση της υδροφιλικότητας. Παρά τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν τα πρόσθετα αυτά, η παρουσία τους επιφέρει μείωση της καταλυτικής απόδοσης των νανοσωματιδίων αργύρου καθώς μειώνεται η προσβασιμότητα των αντιδρώντων στα νανοσωματίδια ενώ πιθανή είναι η αλλαγή του μηχανισμού της καταλυτικής αντίδρασης<sup>78</sup>. Συνεπώς απαιτείται η εξισορρόπηση της καταλυτικής απόδοσης απόδοσης με τη σταθερότητα καθώς βελτιώνοντας τη δεύτερη συχνά υποβαθμίζεται η πρώτη.

Τέλος, ένα ακόμη δύσκολο σημείο το οποίο εντοπίζεται κατά τη χρήση των νανοδομών αργύρου σε καταλυτικές διεργασίες είναι αυτό του διαχωρισμού και της ανάκτησης μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας στην οποία συμμετέχουν καθιστώντας δυσχερή την επαναχρησιμοποίησή τους. Ένας τρόπος επίλυσης του παραπάνω θέματος είναι η ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων αργύρου σε κατάλληλο υπόστρωμα όπως αυτό της πυριτίας που εξετάστηκε στην παρούσα εργασία<sup>77</sup>. Πέραν της πυριτίας έχει αναφερθεί η χρήση πολυμερικών υποστρωμάτων ή άλλων ανόργανων υλικών χαμηλού κόστους σε σχέση με το μεταλλικό άργυρο όπως το οξειδίο του ψευδαργύρου, το διοξειδίο του δημητρίου, το διοξειδίο του ζirkονίου, η αλούμινα, η τιτανία και άλλα<sup>79</sup>. Τα παραπάνω πέρα από την ενδεχόμενη ενίσχυση των καταλυτικών ιδιοτήτων του τελικού υλικού καθώς είναι φωτοκαταλυτικά και τα ίδια (τιτανία, δημητρία, οξειδίο του ψευδαργύρου) βελτιώνουν τη σταθερότητα των καταλυτών ενώ προσφέρουν λύση στο πρόβλημα του διαχωρισμού από το μέσο της αντίδρασης<sup>80</sup>.

Παραπάνω αναφέρθηκαν οι πιο γνωστοί ημιαγώγιμοι φωτοκαταλύτες με κυρίαρχο το διοξειδίο του τιτανίου. Το κύριο μειονέκτημα του φωτοκαταλύτη αυτού είναι το μεγάλο ενεργειακό χάσμα το οποίο διαθέτει με αποτέλεσμα να ενεργοποιείται στην περιοχή του υπεριώδους (2-4% της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας) μειώνοντας έτσι την απόδοση του υπό έκθεση στη φυσική ηλιακή ακτινοβολία. Με στόχο λοιπόν την

σύνθεση αποδοτικών φωτοκαταλυτών οι οποίοι ενεργοποιούνται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως το ηλιακό φως η ερευνητική κοινότητα στράφηκε στη σύνθεση φωτοκαλυτών οι οποίοι απορροφούν στην περιοχή του ορατού. Μία κατηγορία αυτών των υλικών είναι οι φωτοκαταλύτες συμπλόκων αργύρου<sup>81</sup>.

Τα τελευταία χρόνια έχει αναφερθεί πως οι ενώσεις με βάση τον άργυρο, αποτελούν φωτοκαταλύτες υψηλής απόδοσης, οι οποίοι λειτουργούν στην περιοχή του ορατού φωτός<sup>82</sup>. Πιο συγκεκριμένα, οι ημιαγωγοί με βάση τον άργυρο διαθέτουν υψηλή κινητικότητα φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών οδηγώντας σε αυξημένες φωτοκαταλυτικές αποδόσεις. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ενσωμάτωση p-block στοιχείων με μικρό ενεργειακό χάσμα, όπως τα οξειδία του αργύρου  $Ag_2O$  ( $E_g = 1.3eV$ ). Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν νέοι ημιαγωγιμοί φωτοκαταλύτες με διευρυμένο ενεργειακό χάσμα και βελτιωμένη οξειδωτική ικανότητα και σταθερότητα<sup>82,83</sup>. Ορισμένα παραδείγματα φωτοκαταλυτών με βάση τον άργυρο είναι τα υλικά  $AgSbO_3$ ,  $AgMO_2$  ( $M = Al, Ga, In$ ),  $Ag_3PO_4$ <sup>82,84</sup> αλλά και ο ανθρακικός άργυρος ( $Ag_2CO_3$ ), τα οποία δρουν στην περιοχή του ορατού.

Ο ανθρακικός άργυρος θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους ημιαγωγιμους φωτοκαταλύτες με βάση τον άργυρο<sup>82,84,85</sup>. Η φωτοκαταλυτική του δράση στο ορατό φως προκύπτει ως συνέργεια μεταξύ του μικρού ενεργειακού χάσματος, του υψηλού οξειδωτικού δυναμικού των φωτοπαραγόμενων οπών και της υψηλής διαχωριστικής ικανότητας των φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών<sup>84</sup>. Ορισμένες από τις καταλυτικές εφαρμογές του περιλαμβάνουν τη διάσπαση χρωστικών όπως το πορτοκαλί του μεθυλίου, το κυανό του μεθυλενίου αλλά και της ροδαμίνης υπό έκθεση σε ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού. Όσον αφορά στους χρόνους αντίδρασης, ο ανθρακικός άργυρος μπορεί να συγκριθεί με έναν από τους πιο κοινούς φωτοκαταλύτες, το διοξείδιο του τιτανίου. Σε μελέτες συγκριτικές μελέτες διάσπασης κοινών ρύπων μεταξύ των δύο προέκυψαν τα εξής: Στην περίπτωση χρήσης ανθρακικού αργύρου για τους ρύπους πορτοκαλί του μεθυλίου, κυανό του μεθυλενίου και της ροδαμίνης B, η παρατηρούμενη μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων ήταν μεγαλύτερη από 92%, 97% 98% σε χρόνους 15 min, 30 min και 35 min αντίστοιχα. Υπό τις ίδιες συνθήκες, μόνο το 2% του πορτοκαλί του μεθυλίου, το 4% του κυανού του μεθυλενίου και το 7% της ροδαμίνης διασπάστηκαν με την χρήση  $TiO_2$ . Συνεπώς, ο ανθρακικός άργυρος λειτουργεί ως εξαιρετικός φωτοκαταλύτης και πλεονεκτεί σε σχέση με το διοξείδιο του τιτανίου σε καταλυτικές διεργασίες απομάκρυνσης χρωστικών υπό την ακτινοβολία

ορατού φωτός<sup>82</sup>. Παρόλα αυτά, η χρήση του ανθρακικού αργύρου ως φωτοκαταλύτη παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα.

Το κυριότερο πρόβλημα του ανθρακικού αργύρου ως φωτοκαταλύτης είναι η φωτοδιάβρωση αποτρέποντας συχνά την χρήση του σε επαναλαμβανόμενους καταλυτικούς κύκλους<sup>82,85,86</sup>. Πιο συγκεκριμένα, έχει παρατηρηθεί η απελευθέρωση ιόντων αργύρου κατά την καταλυτική διεργασία με αποτέλεσμα την δημιουργία μεταλλικού αργύρου σε αναγωγικά περιβάλλοντα οδηγώντας σε απενεργοποίηση του καταλύτη<sup>86,87</sup>. Επιπλέον, σύμφωνα με τους Dai, Yu και Liu μετά από ορισμένους φωτοκαταλυτικούς κύκλους παρατηρείται η εμφάνιση οπών στην επιφάνεια του χρησιμοποιημένου  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , υποδεικνύοντας την μερική απενεργοποίηση του καταλύτη<sup>87</sup>. Μία λύση στο πρόβλημα αυτό είναι η ακινητοποίηση του σε υπόστρωμα, όπως αυτό της πυριτίας, όπως θα αναλυθεί σε επόμενη ενότητα επιτρέποντας κατά αυτό τον τρόπο τη σύνθεση αποδοτικών και επαναχρησιμοποιούμενων φωτοκαταλυτών<sup>88</sup>.

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτή η αξία των υβριδικών νανοδομών στον τομέα της κατάλυσης. Η δυνατότητα επιτάχυνσης χημικών αντιδράσεων αξιοποιώντας επαναχρησιμοποιούμενα νανοϋλικά αδρανούς πυρήνα ελαχιστοποιώντας κατά αυτό τον τρόπο την ποσότητα μετάλλου αποτελεί ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα των νανοδομών ως καταλύτες. Επιδιώκοντας όσο το δυνατό μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας προς όγκο εξοικονομούνται οι μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες (μέταλλα) και αυξάνει η δραστηριότητα των παραγόμενων υλικών. Συνεπώς τα υλικά αυτά συνεισφέρουν σημαντικά στη διαχείριση φυσικών πόρων ενώ ταυτόχρονα επιτρέπουν την επιτάχυνση χημικών αντιδράσεων.

### Κεφάλαιο 3.4. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

- (1) Ghosh Chaudhuri, R.; Paria, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (4), 2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>.
- (2) Khatami, M.; Alijani, H. Q.; Nejad, M. S.; Varma, R. S. Core@shell Nanoparticles: Greener Synthesis Using Natural Plant Products. *Applied Sciences* **2018**, *8* (3), 411.

<https://doi.org/10.3390/app8030411>.

- (3) Chiozzi, V.; Rossi, F. Inorganic–Organic Core/Shell Nanoparticles: Progress and Applications. *Nanoscale Adv.* **2020**, *2* (11), 5090–5105. <https://doi.org/10.1039/D0NA00411A>.
- (4) Chun, J.-Y.; Choi, M.-J.; Min, S.-G.; Weiss, J. Formation and Stability of Multiple-Layered Liposomes by Layer-by-Layer Electrostatic Deposition of Biopolymers. *Food Hydrocolloids* **2013**, *30* (1), 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.05.024>.
- (5) Cao, Y.; Dong, X.; Chen, X. Polymer-Modified Liposomes for Drug Delivery: From Fundamentals to Applications. *Pharmaceutics* **2022**, *14* (4), 778. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14040778>.
- (6) Hernandez, X.; Medina, C.; Quiroz, A.; Burgos-Díaz, C. ..., *Multilayer Oil-in-Water (o/w) Emulsions as a System of Flavour Encapsulation: Effect of Number of Layers and Biopolymer on the Retention of Limonene*; 2015.
- (7) Eom, N.; Messing, M. E.; Johansson, J.; Deppert, K. General Trends in Core–Shell Preferences for Bimetallic Nanoparticles. *ACS Nano* **2021**. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01500>.
- (8) van der Hoeven, J. E. S.; Jelic, J.; Olthof, L. A.; Totarella, G.; van Dijk-Moes, R. J. A.; Krafft, J.-M.; Louis, C.; Studt, F.; van Blaaderen, A.; de Jongh, P. E. Unlocking Synergy in Bimetallic Catalysts by Core–Shell Design. *Nat. Mater.* **2021**, *20* (9), 1216–1220. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-00996-3>.
- (9) Singh, C.; Mehata, A. K.; Priya, V.; Malik, A. K.; Setia, A.; Suseela, M. N. L.; Vikas; Gokul, P.; Samridhi; Singh, S. K.; Muthu, M. S. Bimetallic Au–Ag Nanoparticles: Advanced Nanotechnology for Tackling Antimicrobial Resistance. *Molecules* **2022**, *27* (20), 7059. <https://doi.org/10.3390/molecules27207059>.
- (10) Reiss, P.; Protière, M.; Li, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small* **2009**, *5* (2), 154–168. <https://doi.org/10.1002/sml.200800841>.
- (11) Ikake, H.; Hara, S.; Shimizu, S. Skillful Control of Dispersion and 3D Network Structures: Advances in Functional Organic–Inorganic Nano-Hybrid Materials Prepared Using the Sol-Gel Method. *Polymers* **2022**, *14* (16), 3247. <https://doi.org/10.3390/polym14163247>.
- (12) Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L. Applications of Advanced Hybrid Organic–Inorganic Nanomaterials: From Laboratory to Market. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (2), 696–753. <https://doi.org/10.1039/C0CS00136H>.



- (13) Wang, R.; Degirmenci, V.; Xin, H.; Li, Y.; Wang, L.; Chen, J.; Hu, X.; Zhang, D. PEI-Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Enable Efficient Delivery of Therapeutic SiRNA Targeting REST into Glioblastoma Cells. *Int J Mol Sci* **2018**, *19* (8), 2230. <https://doi.org/10.3390/ijms19082230>.
- (14) Burke, N. A. D.; Stöver, H. D. H.; Dawson, F. P. Magnetic Nanocomposites: Preparation and Characterization of Polymer-Coated Iron Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (11), 4752–4761. <https://doi.org/10.1021/cm020126q>.
- (15) Kawahashi, N.; Shiho, H. Copper and Copper Compounds as Coatings Onpolystyrene Particles and as Hollow Spheres. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10* (10), 2294–2297. <https://doi.org/10.1039/B000788I>.
- (16) Mahdavian, A. R.; Ashjari, M.; Makoo, A. B. Preparation of Poly (Styrene–Methyl Methacrylate)/SiO<sub>2</sub> Composite Nanoparticles via Emulsion Polymerization. An Investigation into the Compatibilization. *European Polymer Journal* **2007**, *43* (2), 336–344. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.10.004>.
- (17) Hutchings, M. I.; Truman, A. W.; Wilkinson, B. Antibiotics: Past, Present and Future. *Current Opinion in Microbiology* **2019**, *51*, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.mib.2019.10.008>.
- (18) Lobanovska, M.; Pilla, G. Penicillin’s Discovery and Antibiotic Resistance: Lessons for the Future? *Yale J Biol Med* **2017**, *90* (1), 135–145.
- (19) *Assessing the health burden of infections with antibiotic-resistant bacteria in the EU/EEA, 2016-2020*. European Centre for Disease Prevention and Control. <https://www.ecdc.europa.eu/en/publications-data/health-burden-infections-antibiotic-resistant-bacteria-2016-2020> (accessed 2022-12-17).
- (20) Murray, C. J.; Ikuta, K. S.; Sharara, F.; Swetschinski, L.; Aguilar, G. R.; Gray, A.; Han, C.; Bisignano, C.; Rao, P.; Wool, E.; Johnson, S. C.; Browne, A. J.; Chipeta, M. G.; Fell, F.; Hackett, S.; Haines-Woodhouse, G.; Hamadani, B. H. K.; Kumaran, E. A. P.; McManigal, B.; Agarwal, R.; Akech, S.; Albertson, S.; Amuasi, J.; Andrews, J.; Aravkin, A.; Ashley, E.; Bailey, F.; Baker, S.; Basnyat, B.; Bekker, A.; Bender, R.; Bethou, A.; Bielicki, J.; Boonkasidecha, S.; Bukosia, J.; Carvalho, C.; Castañeda-Orjuela, C.; Chansamouth, V.; Chaurasia, S.; Chiurchiù, S.; Chowdhury, F.; Cook, A. J.; Cooper, B.; Cressey, T. R.; Criollo-Mora, E.; Cunningham, M.; Darboe, S.; Day, N. P. J.; Luca, M. D.; Dokova, K.; Dramowski, A.; Dunachie, S. J.; Eckmanns, T.; Eibach, D.; Emami, A.; Feasey, N.; Fisher-Pearson, N.; Forrest, K.; Garrett, D.; Gastmeier, P.; Giref, A. Z.; Greer, R. C.; Gupta, V.; Haller, S.; Haselbeck, A.;

Hay, S. I.; Holm, M.; Hopkins, S.; Iregbu, K. C.; Jacobs, J.; Jarovsky, D.; Javanmardi, F.; Khorana, M.; Kisson, N.; Kobeissi, E.; Kostyanov, T.; Krapp, F.; Krumkamp, R.; Kumar, A.; Kyu, H. H.; Lim, C.; Limmathurotsakul, D.; Loftus, M. J.; Lunn, M.; Ma, J.; Mturi, N.; Munera-Huertas, T.; Musicha, P.; Mussi-Pinhata, M. M.; Nakamura, T.; Nanavati, R.; Nangia, S.; Newton, P.; Ngoun, C.; Novotney, A.; Nwakanma, D.; Obiero, C. W.; Olivas-Martinez, A.; Olliaro, P.; Ooko, E.; Ortiz-Brizuela, E.; Peleg, A. Y.; Perrone, C.; Plakkal, N.; Ponce-de-Leon, A.; Raad, M.; Ramdin, T.; Riddell, A.; Roberts, T.; Robotham, J. V.; Roca, A.; Rudd, K. E.; Russell, N.; Schnall, J.; Scott, J. A. G.; Shivamallappa, M.; Sifuentes-Osornio, J.; Steenkeste, N.; Stewardson, A. J.; Stoeva, T.; Tasak, N.; Thaiprakong, A.; Thwaites, G.; Turner, C.; Turner, P.; Doorn, H. R. van; Velaphi, S.; Vongpradith, A.; Vu, H.; Walsh, T.; Waner, S.; Wangrangsimakul, T.; Wozniak, T.; Zheng, P.; Sartorius, B.; Lopez, A. D.; Stergachis, A.; Moore, C.; Dolecek, C.; Naghavi, M. Global Burden of Bacterial Antimicrobial Resistance in 2019: A Systematic Analysis. *The Lancet* **2022**, *399* (10325), 629–655. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(21\)02724-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(21)02724-0).

(21) Panáček, A.; Kvítek, L.; Smékalová, M.; Večeřová, R.; Kolář, M.; Röderová, M.; Dyčka, F.; Šebela, M.; Pruček, R.; Tomanec, O.; Zbořil, R. Bacterial Resistance to Silver Nanoparticles and How to Overcome It. *Nature Nanotech* **2018**, *13* (1), 65–71. <https://doi.org/10.1038/s41565-017-0013-y>.

(22) Kim, J. S.; Kuk, E.; Yu, K. N.; Kim, J.-H.; Park, S. J.; Lee, H. J.; Kim, S. H.; Park, Y. K.; Park, Y. H.; Hwang, C.-Y.; Kim, Y.-K.; Lee, Y.-S.; Jeong, D. H.; Cho, M.-H. Antimicrobial Effects of Silver Nanoparticles. *Nanomedicine* **2007**, *3* (1), 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2006.12.001>.

(23) Prabhu, S.; Poulouse, E. K. Silver Nanoparticles: Mechanism of Antimicrobial Action, Synthesis, Medical Applications, and Toxicity Effects. *Int Nano Lett* **2012**, *2* (1), 32. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-2-32>.

(24) Rai, M. k.; Deshmukh, S. d.; Ingle, A. p.; Gade, A. k. Silver Nanoparticles: The Powerful Nanoweapon against Multidrug-Resistant Bacteria. *Journal of Applied Microbiology* **2012**, *112* (5), 841–852. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2012.05253.x>.

(25) Yang, W.; Shen, C.; Ji, Q.; An, H.; Wang, J.; Liu, Q.; Zhang, Z. Food Storage Material Silver Nanoparticles Interfere with DNA Replication Fidelity and Bind with DNA. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 085102. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/8/085102>.

(26) Hatchett, D. W.; White, H. S. Electrochemistry of Sulfur Adlayers on the Low-Index

Faces of Silver. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (23), 9854–9859. <https://doi.org/10.1021/jp953757z>.

(27) Basu, S.; Jana, S.; Pande, S.; Pal, T. Interaction of DNA Bases with Silver Nanoparticles: Assembly Quantified through SPRS and SERS. *J Colloid Interface Sci* **2008**, *321* (2), 288–293. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.02.015>.

(28) Shrivastava, S.; Bera, T.; Roy, A.; Singh, G.; Ramachandrarao, P.; Dash, D. Characterization of Enhanced Antibacterial Effects of Novel Silver Nanoparticles. *Nanotechnology* **2007**, *18* (22), 225103. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/22/225103>.

(29) Silva, L. P.; Silveira, A. P.; Bonatto, C. C.; Reis, I. G.; Milreu, P. V. Chapter 26 - Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agents: Past, Present, and Future. In *Nanostructures for Antimicrobial Therapy*; Fikai, A., Grumezescu, A. M., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier, 2017; pp 577–596. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46152-8.00026-3>.

(30) Kim, S.; Choi, J. E.; Choi, J.; Chung, K.-H.; Park, K.; Yi, J.; Ryu, D.-Y. Oxidative Stress-Dependent Toxicity of Silver Nanoparticles in Human Hepatoma Cells. *Toxicol In Vitro* **2009**, *23* (6), 1076–1084. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2009.06.001>.

(31) Yamanaka, M.; Hara, K.; Kudo, J. Bactericidal Actions of a Silver Ion Solution on Escherichia Coli, Studied by Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy and Proteomic Analysis. *Appl Environ Microbiol* **2005**, *71* (11), 7589–7593. <https://doi.org/10.1128/AEM.71.11.7589-7593.2005>.

(32) Matsumura, Y.; Yoshikata, K.; Kunisaki, S.; Tsuchido, T. Mode of Bactericidal Action of Silver Zeolite and Its Comparison with That of Silver Nitrate. *Appl Environ Microbiol* **2003**, *69* (7), 4278–4281. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.7.4278-4281.2003>.

(33) Eustis, S.; El-Sayed, M. A. Why Gold Nanoparticles Are More Precious than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance and Its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (3), 209–217. <https://doi.org/10.1039/B514191E>.

(34) Ahmad, N.; Sharma, S.; Singh, V. N.; Shamsi, S. F.; Fatma, A.; Mehta, B. R. Biosynthesis of Silver Nanoparticles from Desmodium Triflorum: A Novel Approach Towards Weed Utilization. *Biotechnol Res Int* **2011**, *2011*, 454090. <https://doi.org/10.4061/2011/454090>.

(35) Kakakhel, M. A.; Sajjad, W.; Wu, F.; Bibi, N.; Shah, K.; Yali, Z.; Wang, W. Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Shortcomings, Animal Blood a Potential Source

for Silver Nanoparticles: A Review. *Journal of Hazardous Materials Advances* **2021**, *1*, 100005. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2021.100005>.

(36) Lok, C.-N.; Ho, C.-M.; Chen, R.; He, Q.-Y.; Yu, W.-Y.; Sun, H.; Tam, P. K.-H.; Chiu, J.-F.; Che, C.-M. Silver Nanoparticles: Partial Oxidation and Antibacterial Activities. *J Biol Inorg Chem* **2007**, *12* (4), 527–534. <https://doi.org/10.1007/s00775-007-0208-z>.

(37) Qin, Z.; Zheng, Y.; Wang, Y.; Du, T.; Li, C.; Wang, X.; Jiang, H. Versatile Roles of Silver in Ag-Based Nanoalloys for Antibacterial Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *449*, 214218. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214218>.

(38) Durán, N.; Durán, M.; de Jesus, M. B.; Seabra, A. B.; Fávaro, W. J.; Nakazato, G. Silver Nanoparticles: A New View on Mechanistic Aspects on Antimicrobial Activity. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **2016**, *12* (3), 789–799. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2015.11.016>.

(39) Zheng, K.; Setyawati, M. I.; Leong, D. T.; Xie, J. Antimicrobial Silver Nanomaterials. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *357*, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.019>.

(40) Hong, X.; Wen, J.; Xiong, X.; Hu, Y. Shape Effect on the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Synthesized via a Microwave-Assisted Method. *Environ Sci Pollut Res Int* **2016**, *23* (5), 4489–4497. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5668-z>.

(41) Cheon, J. Y.; Kim, S. J.; Rhee, Y. H.; Kwon, O. H.; Park, W. H. Shape-Dependent Antimicrobial Activities of Silver Nanoparticles. *Int J Nanomedicine* **2019**, *14*, 2773–2780. <https://doi.org/10.2147/IJN.S196472>.

(42) Raza, M. A.; Kanwal, Z.; Rauf, A.; Sabri, A. N.; Riaz, S.; Naseem, S. Size- and Shape-Dependent Antibacterial Studies of Silver Nanoparticles Synthesized by Wet Chemical Routes. *Nanomaterials (Basel)* **2016**, *6* (4), 74. <https://doi.org/10.3390/nano6040074>.

(43) Pal, S.; Tak, Y. K.; Song, J. M. Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium *Escherichia Coli*. *Appl Environ Microbiol* **2007**, *73* (6), 1712–1720. <https://doi.org/10.1128/AEM.02218-06>.

(44) Franci, G.; Falanga, A.; Galdiero, S.; Palomba, L.; Rai, M.; Morelli, G.; Galdiero, M. Silver Nanoparticles as Potential Antibacterial Agents. *Molecules* **2015**, *20* (5), 8856–8874. <https://doi.org/10.3390/molecules20058856>.

(45) El Badawy, A. M.; Silva, R. G.; Morris, B.; Scheckel, K. G.; Suidan, M. T.; Tolaymat,

T. M. Surface Charge-Dependent Toxicity of Silver Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (1), 283–287. <https://doi.org/10.1021/es1034188>.

(46) von Harpe, A.; Petersen, H.; Li, Y.; Kissel, T. Characterization of Commercially Available and Synthesized Polyethylenimines for Gene Delivery. *Journal of Controlled Release* **2000**, *69* (2), 309–322. [https://doi.org/10.1016/S0168-3659\(00\)00317-5](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(00)00317-5).

(47) Rivas, B. L.; Pereira, E. D.; Moreno-Villoslada, I. Water-Soluble Polymer–Metal Ion Interactions. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28* (2), 173–208. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00028-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00028-X).

(48) Voit, B. I.; Lederer, A. Hyperbranched and Highly Branched Polymer Architectures—Synthetic Strategies and Major Characterization Aspects. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5924–5973. <https://doi.org/10.1021/cr900068q>.

(49) Kafil, V.; Omid, Y. Cytotoxic Impacts of Linear and Branched Polyethylenimine Nanostructures in A431 Cells. *Bioimpacts* **2017**, *1* (1), 23–30. <https://doi.org/10.5681/bi.2011.004>.

(50) Pamukçu, A.; Erdoğan, N.; Şen Karaman, D. Polyethylenimine-Grafted Mesoporous Silica Nanocarriers Markedly Enhance the Bactericidal Effect of Curcumin against *Staphylococcus Aureus* Biofilm. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **2022**, *110* (11), 2506–2520. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.35108>.

(51) Arkas, M.; Douloudi, M.; Nikoli, E.; Karountzou, G.; Kitsou, I.; Kavetsou, E.; Korres, D.; Vouyiouka, S.; Tsetsekou, A.; Giannakopoulos, K.; Papageorgiou, M. Investigation of Two Bioinspired Reaction Mechanisms for the Optimization of Nano Catalysts Generated from Hyperbranched Polymer Matrices. *Reactive and Functional Polymers* **2022**, *174*, 105238. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105238>.

(52) Calabrese, C.; La Parola, V.; Testa, M. L.; Liotta, L. F. Antifouling and Antimicrobial Activity of Ag, Cu and Fe Nanoparticles Supported on Silica and Titania. *Inorganica Chimica Acta* **2022**, *529*, 120636. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120636>.

(53) Jankiewicz, B. J.; Jamiola, D.; Choma, J.; Jaroniec, M. Silica–Metal Core–Shell Nanostructures. *Advances in Colloid and Interface Science* **2012**, *170* (1), 28–47. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.11.002>.

(54) Khatami, M.; Alijani, H. Q.; Sharifi, I. Biosynthesis of Bimetallic and Core–Shell Nanoparticles: Their Biomedical Applications – a Review. *IET Nanobiotechnology* **2018**, *12*

- (7), 879–887. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2017.0308>.
- (55) Muralikrishna, I. V.; Manickam, V. Chapter One - Introduction. In *Environmental Management*; Muralikrishna, I. V., Manickam, V., Eds.; Butterworth-Heinemann, 2017; pp 1–4. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811989-1.00001-4>.
- (56) Rashed, M. N. *Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater*; IntechOpen, 2013. <https://doi.org/10.5772/54048>.
- (57) Anku, W. W.; Mamo, M. A.; Govender, P. P. *Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods*; IntechOpen, 2017. <https://doi.org/10.5772/66927>.
- (58) Fatima, R.; Afridi, M. N.; Kumar, V.; Lee, J.; Ali, I.; Kim, K.-H.; Kim, J.-O. Photocatalytic Degradation Performance of Various Types of Modified TiO<sub>2</sub> against Nitrophenols in Aqueous Systems. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *231*, 899–912. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.292>.
- (59) Arora, P. K.; Srivastava, A.; Singh, V. P. Bacterial Degradation of Nitrophenols and Their Derivatives. *Journal of Hazardous Materials* **2014**, *266*, 42–59. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.011>.
- (60) Diaz de Tuesta, J. L.; Quintanilla, A.; Casas, J. A.; Morales-Torres, S.; Faria, J. L.; Silva, A. M. T.; Gomes, H. T. The PH Effect on the Kinetics of 4-Nitrophenol Removal by CWPO with Doped Carbon Black Catalysts. *Catalysis Today* **2020**, *356*, 216–225. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.033>.
- (61) Xiong, Z.; Zhang, H.; Zhang, W.; Lai, B.; Yao, G. Removal of Nitrophenols and Their Derivatives by Chemical Redox: A Review. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *359*, 13–31. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.111>.
- (62) Chen, D.; Ray, A. K. Photodegradation Kinetics of 4-Nitrophenol in TiO<sub>2</sub> Suspension. *Water Research* **1998**, *32* (11), 3223–3234. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00118-3).
- (63) San, N.; Hatipoğlu, A.; Koçtürk, G.; Çınar, Z. Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions: Theoretical Prediction of the Intermediates. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, *146* (3), 189–197. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00620-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00620-7).
- (64) EPA. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/4-nitrophenol.pdf>, 2016.

- (65) Zhang, W.; Xiao, X.; An, T.; Song, Z.; Fu, J.; Sheng, G.; Cui, M. Kinetics, Degradation Pathway and Reaction Mechanism of Advanced Oxidation of 4-Nitrophenol in Water by a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2003**, *78* (7), 788–794. <https://doi.org/10.1002/jctb.864>.
- (66) Tchieno, F. M. M.; Tonle, I. K. P-Nitrophenol Determination and Remediation: An Overview. *Reviews in Analytical Chemistry* **2018**, *37* (2). <https://doi.org/10.1515/revac-2017-0019>.
- (67) Urkude, K.; Thakare, S. R.; Gawande, S. An Energy Efficient Photocatalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2014**, *2* (1), 759–764. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.019>.
- (68) Bhuyan, N.; Dutta, A.; Mohan, R.; Bora, N.; Kataki, R. Chapter 26 - Advances in Nanotechnology for Biofuel Production. In *Nanomaterials*; Kumar, R. P., Bharathiraja, B., Eds.; Academic Press, 2021; pp 533–562. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822401-4.00008-8>.
- (69) Kakaei, K.; Esrafil, M. D.; Ehsani, A. Chapter 1 - Introduction to Catalysis. In *Interface Science and Technology*; Kakaei, K., Esrafil, M. D., Ehsani, A., Eds.; Graphene Surfaces; Elsevier, 2019; Vol. 27, pp 1–21. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814523-4.00001-0>.
- (70) Inglezakis, V. J.; Pouloupoulos, S. G. 2 - Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis. In *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*; Inglezakis, V. J., Pouloupoulos, S. G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2006; pp 31–56. <https://doi.org/10.1016/B978-044452783-7/50002-1>.
- (71) Cornils, B.; Herrmann, W. A. Concepts in Homogeneous Catalysis: The Industrial View. *Journal of Catalysis* **2003**, *216* (1), 23–31. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00128-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00128-8).
- (72) Ameta, R.; Solanki, M. S.; Benjamin, S.; Ameta, S. C. Chapter 6 - Photocatalysis. In *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*; Ameta, S. C., Ameta, R., Eds.; Academic Press, 2018; pp 135–175. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>.
- (73) Yang, X.; Wang, D. Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1* (12), 6657–6693. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01345>.
- (74) Haque, M. M.; Bahnemann, D.; Muneer, M.; Haque, M. M.; Bahnemann, D.; Muneer,

M. *Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: Mechanisms and Kinetics*; IntechOpen, 2012. <https://doi.org/10.5772/34522>.

(75) Hendrix, Y.; Lazaro, A.; Yu, Q.; Brouwers, J. Titania-Silica Composites: A Review on the Photocatalytic Activity and Synthesis Methods. *World Journal of Nano Science and Engineering* **2015**, *5* (4), 161–177. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2015.54018>.

(76) Dong, X.-Y.; Gao, Z.-W.; Yang, K.-F.; Zhang, W.-Q.; Xu, L.-W. Nanosilver as a New Generation of Silver Catalysts in Organic Transformations for Efficient Synthesis of Fine Chemicals. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5* (5), 2554–2574. <https://doi.org/10.1039/C5CY00285K>.

(77) Bolla, P. A.; Huggias, S.; Serradell, M. A.; Ruggera, J. F.; Casella, M. L. Synthesis and Catalytic Application of Silver Nanoparticles Supported on Lactobacillus Kefiri S-Layer Proteins. *Nanomaterials* **2020**, *10* (11), 2322. <https://doi.org/10.3390/nano10112322>.

(78) Jiang, Z.-J.; Liu, C.-Y.; Sun, L.-W. Catalytic Properties of Silver Nanoparticles Supported on Silica Spheres. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (5), 1730–1735. <https://doi.org/10.1021/jp046032g>.

(79) Zhang, P.; Shao, C.; Zhang, Z.; Zhang, M.; Mu, J.; Guo, Z.; Liu, Y. In Situ Assembly of Well-Dispersed Ag Nanoparticles (AgNPs) on Electrospun Carbon Nanofibers (CNFs) for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *Nanoscale* **2011**, *3* (8), 3357–3363. <https://doi.org/10.1039/C1NR10405E>.

(80) Deveci, İ.; Mercimek, B. Performance of SiO<sub>2</sub>/Ag Core/Shell Particles in Sonocatalytic Degradation of Rhodamine B. *Ultrason Sonochem* **2019**, *51*, 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.10.025>.

(81) Yu, C.; Li, G.; Kumar, S.; Yang, K.; Jin, R. Phase Transformation Synthesis of Novel Ag<sub>2</sub>O/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Heterostructures with High Visible Light Efficiency in Photocatalytic Degradation of Pollutants. *Advanced Materials* **2014**, *26* (6), 892–898. <https://doi.org/10.1002/adma.201304173>.

(82) Dong, H.; Chen, G.; Sun, J.; Li, C.; Yu, Y.; Chen, D. A Novel High-Efficiency Visible-Light Sensitive Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Photocatalyst with Universal Photodegradation Performances: Simple Synthesis, Reaction Mechanism and First-Principles Study. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *134–135*, 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.041>.

(83) Xu, C.; Liu, Y.; Huang, B.; Li, H.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y. Preparation, Characterization, and Photocatalytic Properties of Silver Carbonate. *Applied Surface Science*



**2011**, 257 (20), 8732–8736. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.060>.

(84) Dai, G.; Yu, J.; Liu, G. A New Approach for Photocorrosion Inhibition of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Photocatalyst with Highly Visible-Light-Responsive Reactivity. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (29), 15519–15524. <https://doi.org/10.1021/jp305669f>.

(85) Tian, J.; Liu, R.; Liu, Z.; Yu, C.; Liu, M. Boosting the Photocatalytic Performance of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Crystals in Phenol Degradation via Coupling with Trace N-CQDs. *Chinese Journal of Catalysis* **2017**, 38 (12), 1999–2008. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62926-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62926-7).

(86) Wang, Y.; Ren, P.; Feng, C.; Zheng, X.; Wang, Z.; Li, D. Photocatalytic Behavior and Photo-Corrosion of Visible-Light-Active Silver Carbonate/Titanium Dioxide. *Materials Letters* **2014**, 115, 85–88. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.025>.

(87) Dai, G.; Yu, J.; Liu, G. A New Approach for Photocorrosion Inhibition of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Photocatalyst with Highly Visible-Light-Responsive Reactivity. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (29), 15519–15524. <https://doi.org/10.1021/jp305669f>.

(88) Papageorgiou, M.; Kitsou, I.; Gkomoza, P.; Roussi, E.; Lychna, E.; Angelopoulou, P.; Papalouka, V.; Tsetsekou, A. Synthesis of a Biomimetically Formed Core–Shell SiO<sub>2</sub>@Ag Photocatalyst for the Degradation of Aqueous Organic Pollutants. *Inorganic Chemistry Communications* **2022**, 144, 109901. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109901>.

## **Κεφάλαιο 4. Χαρακτηρισμός Νανოსωματιδίων Πυρήνα – Κελύφους**

### **Κεφάλαιο 4.1. Εισαγωγή**

Η σύνθεση και η βελτιστοποίηση των νανოსωματιδίων πυριτίας – αργύρου είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το χαρακτηρισμό των υλικών αυτών. Η σταθερότητα των κολλοειδών συστημάτων, το ποσοστό κάλυψης του πυρήνα από το εκάστοτε κέλυφος, οι οπτικές, βιολογικές, αντιμικροβιακές και καταλυτικές ιδιότητες αλλά και η συμπεριφορά των υλικών αυτών ανεξαρτήτως μορφής (κόνεις, αιωρήματα, λεπτά υμένια) αποτελούν βασικό κομμάτι διερεύνησης κατά το σχεδιασμό δομών στη νανοκλίμακα. Στην ενότητα αυτή αναπτύσσονται ορισμένες από τις κυριότερες μεθόδους χαρακτηρισμού καταστροφικές ή μη, τα μειονεκτήματα και τα πλεονεκτήματα τους αλλά και οι βασικές αρχές μεθόδου που τις διέπουν. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται αναφορά στις πληροφορίες που λαμβάνονται μέσα από την ανάλυση με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM, Στοιχειακή Ανάλυση (Energy Dispersive Spectroscopy-EDS), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης (Transmission Electron Microscope- TEM), μετρήσεων ζ-δυναμικού (z-potential), Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy -FT-IR), φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-Χ (X-ray Diffraction Analysis- XRD), τη Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους (Ultraviolet-visible Spectroscopy- UV-vis). Οι παραπάνω τεχνικές επιτρέπουν τον ακριβή προσδιορισμό του μεγέθους, του σχήματος, του φορτίου αλλά και των επιφανειακών χαρακτηριστικών των νανοδομών.

## Κεφάλαιο 4.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σε συνδυασμό με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης που θα αναλυθεί στην αμέσως επόμενη υποενότητα (4.3) αποτελούν ίσως τα σημαντικότερα εργαλεία χαρακτηρισμού νανοδομών καθώς δίνουν άμεση πληροφορία σχετικά με το μέγεθος, το σχήμα αλλά και τη δομή των υπό μελέτη υλικών. Σε αντίθεση με τα οπτικά μικροσκόπια, στα οποία χρησιμοποιείται φωτεινή πηγή στο φάσμα του ορατού και φακοί υάλου για την δημιουργία μεγεθυμένων εικόνων στη μικροκλίμακα, στην ηλεκτρονική μικροσκοπία αξιοποιείται δέσμη επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων σε συνδυασμό με ηλεκτρομαγνητικούς φακούς εστίασης για την αποτύπωση εικόνων πολύ υψηλής ανάλυσης λόγω του σαφώς μικρότερου μήκους κύματος που εμφανίζουν τα ηλεκτρόνια σε σχέση με τα φωτόνια<sup>1,2</sup>. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης αποτελεί μία τεχνική επιφανειακής απεικόνισης προσφέροντας εικόνες υψηλής ευκρίνειας λόγω της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία σαρώνει το δείγμα, με την επιφάνεια του υλικού. Η διακριτική ικανότητα των Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης φτάνει στο 1 nm και η μέγιστη επιτρεπτή μεγέθυνση είναι 400000. Ακολουθούν ορισμένα στοιχεία για τον τρόπο λειτουργίας του οργάνου.

Καθώς η αρνητικά φορτισμένη δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα, λόγω της διάταξης των ατόμων και των ηλεκτρονιακών νεφών παράγονται σήματα τα οποία αντικατοπτρίζουν τα τοπογραφικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας των δειγμάτων αλλά και την ατομική τους σύσταση. Πιο συγκεκριμένα, η αλληλεπίδραση αυτή οδηγεί στην εκπομπή από τα επιφανειακά άτομα των δοκιμίων ακτίνων Χ, ελαστικά οπισθοσκεδαζόμενων (πρωτογενών) ηλεκτρονίων, ανελαστικών (δευτερογενών) ηλεκτρονίων και ηλεκτρονίων Auger. Τα σήματα αυτά συλλέγονται από συλλέκτες ηλεκτρονίων (ανιχνευτές), και επεξεργάζονται από ένα υπολογιστικό πρόγραμμα το οποίο συνθέτει την επιθυμητή εικόνα. Οι δύο ομάδες ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση της εικόνας είναι τα δευτερεύοντα και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Εξ αυτών, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια επιτρέπουν τη δημιουργία εικόνων υψηλής ευκρίνειας αποτυπώνοντας λεπτομερώς τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων στην κλίμακα 1-5nm δίνοντας πληροφορία για τα

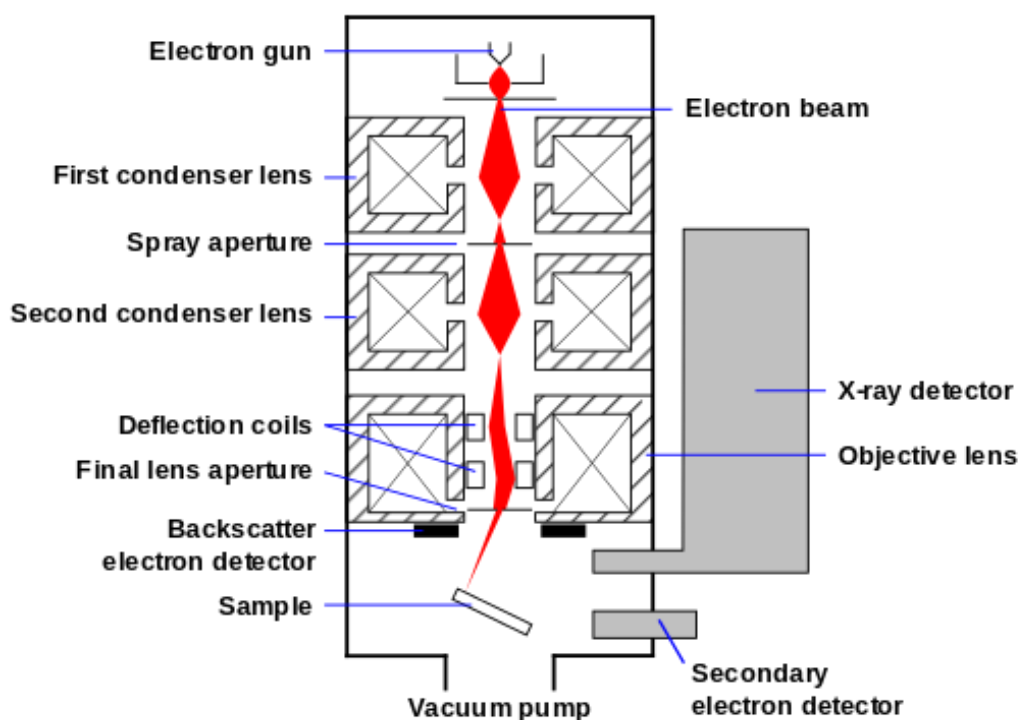
τοπολογικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας, ενώ τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια υποδεικνύουν την αντίθεση ανάμεσα στις διάφορες φάσεις πολυφασικών δειγμάτων.

Οι ακτίνες X προκαλούνται λόγω ελαστικών σκεδάσεων μεταξύ της στοχευμένης δέσμης ηλεκτρονίων και των ηλεκτρονίων που είναι διαθέσιμα στα τροχιακά των ατόμων του δείγματος. Λόγω των σκεδάσεων αυτών προκαλείται διέγερση των ηλεκτρονίων σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Κατά την αποδιέγερση των ηλεκτρονίων προκύπτει η εκπομπή ακτίνων-X, των οποίων το μήκος κύματος μεταβάλλεται ανάλογα με τη διαφορά ενέργειας των δύο ενεργειακών επιπέδων. Κάθε χημικό στοιχείο έχει χαρακτηριστικό μήκος κύματος που εκπέμπει. Εφαρμόζοντας λοιπόν ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς ενέργειας των ακτίνων-X (energy dispersive X-Ray analysis-EDX) επιτυγχάνεται η μελέτη της στοιχειακής σύστασης του δείγματος. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η μέθοδος αυτή είναι μη καταστροφική συνεπώς είναι εφικτή η διενέργεια πολλαπλών μετρήσεων στο ίδιο δείγμα.

Οι πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων της κατευθυνόμενης δέσμης και της επιφάνειας του υπό μελέτη δοκιμίου διακρίνονται σε ελαστικές και ανελαστικές σκεδάσεις. Οι ελαστικές λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στα ηλεκτρόνια της κατευθυνόμενης δέσμης και του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργούν τα ατομικά ηλεκτρόνια του δείγματος. Εξαιτίας αυτών των αλληλεπιδράσεων, η κατεύθυνση των πρωτογενών ηλεκτρονίων αλλάζει χωρίς να μεταβάλλεται σημαντικά η ενέργειά τους ( η μεταβολή της ενέργειας είναι συνήθως μικρότερη από 1 eV). Στην περίπτωση που τα πρωτογενή ηλεκτρόνια ανατραπούν και γυρίσουν προς τα πίσω τότε ονομάζονται οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons), και έχουν ενέργεια, η οποία συνήθως κυμαίνεται από 50 eV έως περίπου την αρχική ενέργεια των πρωτογενών ηλεκτρονίων. Τα δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται από διαφορετικό βάθος από το δείγμα, με αποτέλεσμα η ενέργειά τους να παραμένει χαμηλή. Συγκεκριμένα τα δευτερογενή απελευθερώνονται από βάθος από περίπου 5 έως 50 nm, ενώ τα οπισθοσκεδαζόμενα από βάθος το οποίο είναι αρκετές φορές μεγαλύτερο<sup>3</sup>. Αντίθετα, στην ανελαστική σκέδαση η μεταφορά ενέργειας από τη δέσμη ηλεκτρονίων στα άτομα του δείγματος οδηγεί στην απομάκρυνση ηλεκτρονίων από το

άτομο ως δευτερεύοντα ηλεκτρόνια με ενέργεια συχνά μικρότερη των 50 eV. Η συμπλήρωση των κενών που προκύπτουν λόγω εκπομπής δευτερογενών ηλεκτρονίων από μεγαλύτερης ενέργειας τροχιακά οδηγεί στην παραγωγή ακτίνων-Χ με χαρακτηριστικό μήκος κύματος που αντιστοιχεί στην ενεργειακή αυτή μετάπτωση<sup>4</sup>. Ακολουθούν ορισμένες πληροφορίες σχετικά με τον τρόπο λειτουργίας του οργάνου αυτού αλλά και με την πορεία προετοιμασίας των δειγμάτων.

Η διάταξη ενός Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα 4.1. Στην κορυφή της διάταξης εντοπίζεται η πηγή ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται νήμα βολφραμίου ως κάθοδος, αυτό θερμαίνεται με αποτέλεσμα την εκπομπή ηλεκτρονίων, τα οποία εν συνεχεία επιταχύνονται λόγω εφαρμογής τάσης 1-40 kV και στη συνέχεια συμπυκνώνονται δημιουργώντας μία στενή δέσμη. Τα υπό μελέτη δείγματα τοποθετούνται στο κάτω μέρος της στήλης. Τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται προς τα κάτω περνώντας από ηλεκτρομαγνητικούς φακούς εστίασης, οι οποίοι καθορίζουν το πάχος της κατευθυνόμενης δέσμης (spot size) και το οποίο με τη σειρά του επηρεάζει την ευκρίνεια της εικόνας που λαμβάνει ο χρήστης του οργάνου. Όσο μειώνεται το πάχος της δέσμης ηλεκτρονίων τόσο περισσότερο αυξάνει η ευκρίνεια. Στη συνέχεια η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα ενώ μέσω ανιχνευτή συλλέγονται τα σήματα των εκπομπών ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του δείγματος. Η διακύμανση των εντάσεων των σημάτων καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος επιτρέπει τη δημιουργία εικόνας, η οποία αποτυπώνει τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Η ταυτόχρονη αξιοποίηση ενσωματωμένου συστήματος ανίχνευσης της διασποράς ενέργειας των ακτίνων-Χ επιτρέπει την ανίχνευση στοιχείων που βρίσκονται στην επιφάνεια του δείγματος. Συνεπώς η τεχνική ανάλυσης μέσω Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης, ιδιαίτερα όταν διαθέτει ενσωματωμένο σύστημα ανίχνευσης της διασποράς ενέργειας των ακτίνων-Χ, επιτρέπει τον γρήγορο προσδιορισμό της σύστασης υλικών ενώ ταυτόχρονα δίνει πληροφορίες για το μέγεθος και το σχήμα των δομών. Στην περίπτωση των νανοϋλικών τα χαρακτηριστικά αυτά είναι ιδιαίτερα σημαντικά οπότε η τεχνική αυτή αποτελεί συχνά το πρώτο στάδιο χαρακτηρισμού.



Εικόνα 4.1. Διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. Πηγή: (File:Schema MEB (it).svg; User:Steff, modified by User:ARTEderivative work MarcoTolo, CC BY-SA 1.0 <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/1.0>)

Κλείνοντας, θα αναφερθούν τα κύρια μειονεκτήματα της μεθόδου. Αρχικά η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης προσφέρει εικόνες χαμηλής ευκρίνειας σε σχέση με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης που θα αναλυθεί στην αμέσως επόμενη υποενότητα. Επιπλέον, η στοιχειακή ανάλυση δεν αφορά το σύνολο του δείγματος αλλά μόνο την μικρή περιοχή ελέγχου οπότε σε ανομοιογενή συστήματα απαιτεί πολλαπλές μετρήσεις για να αυξηθεί το όριο εμπιστοσύνης. Τέλος, τα δείγματα που εξετάζονται μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης πρέπει να είναι αγώγιμα. Συνεπώς σε περιπτώσεις ημιαγώγιμων υλικών ή μονωτών απαιτείται η επίστρωσή τους με ένα αγώγιμο φιλμ όπως αυτό του χρυσού πριν από την παρατήρησή τους<sup>1-4</sup>. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης SEM τύπου JEOL6380LV για τη μορφολογική παρατήρηση των δειγμάτων με ενσωματωμένο σύστημα διασποράς ενέργειας ακτίνων-Χ. Πριν από τη μελέτη των ημιαγώγιμων δειγμάτων πυριτίας-αργύρου πραγματοποιήθηκε επικάλυψή τους με χρυσό.

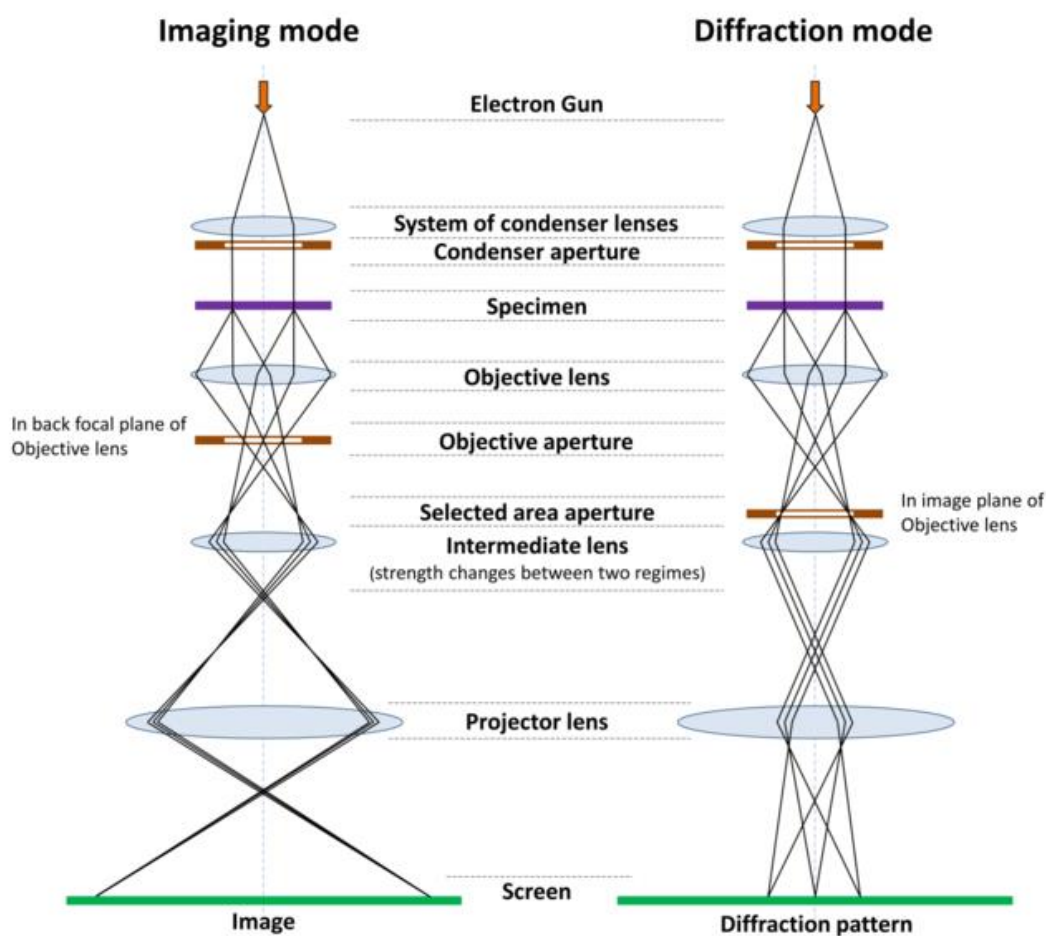
### Κεφάλαιο 4.3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης επιτρέπει τον ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό νανοδομών σε ατομικό επίπεδο (<1nm). Ως προς τη διάταξη και τον τρόπο λειτουργίας εμφανίζει αρκετά κοινά στοιχεία με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης όμως διαφοροποιείται κυρίως ως προς το σημείο στο οποίο τοποθετείται το δείγμα προς παρατήρηση αλλά και τη μορφή του (εικόνα 4.2). Στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης, η υψηλής ενέργειας κατευθυνόμενη δέσμη (100-300kV) Ηλεκτρονίων διαπερνά το δείγμα. Καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων εισέρχεται στο εξαιρετικά λεπτό δείγμα, αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων της δέσμης και του δείγματος οδηγούν σε εκτροπή μέρους των ηλεκτρονίων λόγω ελαστικών ή ανελαστικών σκεδάσεων. Τα σήματα που λαμβάνονται λόγω των σκεδαζόμενων ή μη ηλεκτρονίων ενισχύονται μέσα από διαδοχικούς ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και στη συνέχεια προβάλλονται στην οθόνη δημιουργώντας αντίθεση μεταξύ φωτεινών και σκοτεινών περιοχών ανάλογα με την πυκνότητα των σκεδαζόμενων ή μη σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων<sup>2,5</sup>. Η μελέτη δειγμάτων μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης προϋποθέτει πως το πάχος τους είναι εξαιρετικά λεπτό, συνήθως μικρότερο από 1μm, έτσι ώστε να είναι εφικτή η διέλευση των ηλεκτρονίων μέσα από αυτά. Συνεπώς, η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για τη μελέτη νανοϋλικών είτε σε μορφή κόκκων είτε σε μορφή αιωρημάτων.

Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι τα δεδομένα που λαμβάνονται αφορούν σε μία εξαιρετικά μικρή περιοχή του δείγματος. Συνεπώς είναι πιθανό οι μετρήσεις που λαμβάνονται να μην είναι αντιπροσωπευτικές του συνόλου των υπό μελέτη υλικών (φαινόμενα συσσωμάτωσης ή άλλες ατέλειες του υλικού). Παρόλα αυτά αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό εργαλείο για την κατανόηση της δομής της ύλης στη νανοκλίμακα δίνοντας εικόνες υψηλής ευκρίνειας και προσφέροντας πληροφορίες σχετικά με το σχήμα αλλά και τη δομή των νανοϋλικών. Επιπλέον, με την ενσωμάτωση συστήματος διασποράς ενέργειας ακτίνων-Χ είναι εφικτή στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων.

Στην παρούσα διατριβή, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης JEM-2100-HR της εταιρείας JEOL. Η συσκευή είναι εξοπλισμένη και με Στοιχειακό Αναλυτή

EDS καθώς και με Σαρωτή Σταθερής Δέσμης Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης (STEM). Για την ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε διασπορά αυτών σε αιθανόλη ή ακετόνη με τη χρήση λουτρού υπερήχων. Εν συνεχεία, μία σταγόνα αιωρήματος μεταφερόταν σε δειγματοφορέα εσχάρας χαλκού ή νικελίου καλυμμένου με φιλμ άνθρακα. Ακολουθούσε ξήρανση στο πυριαντήριο προς απομάκρυνση της υγρασίας.



Εικόνα 4.2. Διάταξη Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διερχόμενης Δέσμης. Πηγή: Eric Kvaalen, CC BY-SA 4.0 <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0>



#### Κεφάλαιο 4.4. Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτίνων-Χ

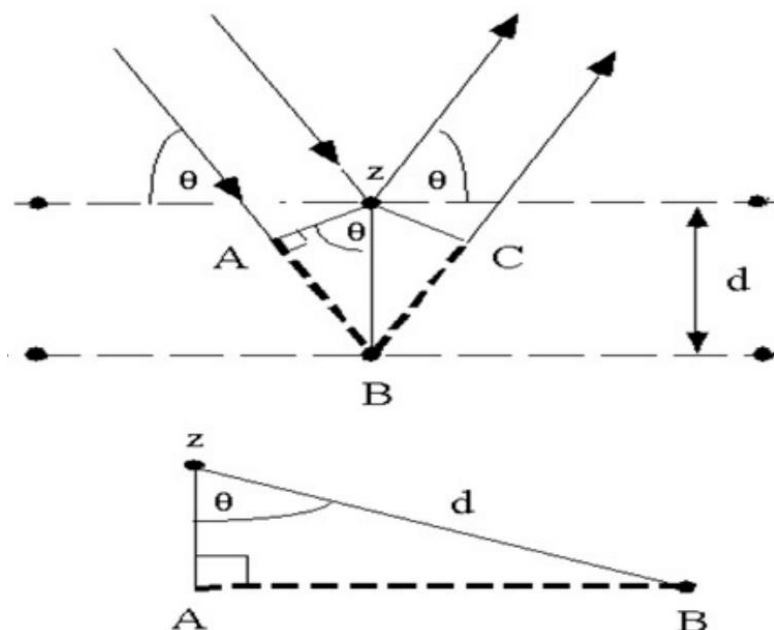
Μία ακόμη σημαντική ιδιότητα των νανοϋλικών είναι ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Μέσω της φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων-Χ είναι εφικτός ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής, του μεγέθους των κρυσταλλικών κόκκων αλλά και της σύστασης των δειγμάτων<sup>6</sup>. Τα νανοϋλικά μπορεί να είναι είτε μονοκρυσταλλικά είτε να αποτελούνται από πολλαπλές κρυσταλλικές φάσεις. Ο βαθμός κρυσταλλικότητάς τους επηρεάζει τις ιδιότητές τους συμπεριλαμβανομένων της αντιμικροβιακής τους δράσης<sup>7</sup>, της τοξικότητας<sup>5</sup> αλλά και της καταλυτικής τους συμπεριφοράς<sup>8</sup>. Συνεπώς, η γνώση του βαθμού κρυσταλλικότητας αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη σύνθεση λειτουργικών νανοϋλικών.

Η διάταξη ενός περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ (εικόνα 4.3) περιλαμβάνει την πηγή ακτίνων-Χ, την τράπεζα στην οποία τοποθετούνται οι δειγματοφορείς των υπό μελέτη δοκιμίων, τον ανιχνευτή έντασης ακτίνων-Χ αλλά και ηλεκτρόδια. Ο ανιχνευτής, η πηγή ακτίνων-Χ και τα ηλεκτρόδια βρίσκονται τοποθετημένοι στην περιφέρεια ενός κύκλου, στο κέντρο του οποίου τοποθετείται το δείγμα. Η αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ με τα ατομικά επίπεδα οδηγεί σε διαφορετικούς βαθμούς διαπερατότητας, απορρόφησης, διάθλασης, περίθλασης και σκέδασης των ακτίνων-Χ. Οι ακτίνες-Χ περιθλώνται κατά διαφορετικό τρόπο ανάλογα με το υλικό στο οποίο προσπίπτουν δίνοντας πληροφορία για την ατομική διεύθυνση των υπό μελέτη δειγμάτων. Οι ακτίνες-Χ αποτελούν χαμηλού μήκους κύματος ακτινοβολία, στο επίπεδο της ατομικής κλίμακας. Κατά την επιβράδυνση ηλεκτρικά φορτισμένων σωματιδίων κατάλληλης ενέργειας παράγονται ακτίνες-Χ. Οι ακτίνες-Χ που εκπέμπονται προς όλες τις διευθύνσεις ευθυγραμμίζονται και κατευθύνονται στο υπό εξέταση δείγμα. Με τη βοήθεια ανιχνευτή συλλέγεται το σήμα και χρησιμοποιώντας ένα μικροεπεξεργαστή λαμβάνεται ένα φάσμα για μεταβλητές γωνίες μεταξύ δείγματος, ανιχνευτή και πηγής εκπομπής ακτινοβολίας. Κατά την πρόσκρουση των ακτίνων-Χ με το κρυσταλλικό πλέγμα των δειγμάτων προκύπτει σκέδαση<sup>9,10</sup>.

Μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ είναι εφικτός ο υπολογισμός της απόστασης μεταξύ δυο κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω της εξίσωσης Bragg (εξίσωση 4.1) όπου λ

το μήκος κύματος των περιθλώμενων ακτίνων-Χ,  $d$  η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων,  $\theta$  η γωνία περίθλασης και  $n$  αέραια σταθερά.

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (4.1)$$



Εικόνα 4.3. Συσχέτιση απόστασης κρυσταλλικών επιπέδων με τη γωνία περίθλασης ακτίνων-Χ<sup>9</sup>.

Στην περίπτωση κρυσταλλικών δειγμάτων η σκεδαζόμενη ακτινοβολία βρίσκεται σε συμφωνία φάσης οπότε λαμβάνονται έντονες , μικρού εύρους κορυφές, λόγω συμβολής. Αντίθετα για άμορφα υλικά όπου ο προσανατολισμός των διευθύνσεων είναι τυχαίος, λόγω απόσβεσης παρατηρούνται ευρείες κορυφές. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί πως στην περίπτωση νανοϋλικών παρατηρούνται επίσης ευρείες κορυφές χαμηλής έντασης λόγω του μικρού τους μεγέθους αλλά και εξαιτίας του μικρού αριθμού κρυσταλλικών επιπέδων. Ακολουθεί σύγκριση των κορυφών που λαμβάνονται από τα φάσματα με βιβλιογραφικά δεδομένα για τον προσδιορισμό της σύστασης των δειγμάτων αλλά και των κρυσταλλικών επιπέδων<sup>9,10</sup>.

Κύριο μειονέκτημα της τεχνικής αυτής κατά τον χαρακτηρισμό νανοϋλικών αποτελεί το γεγονός πως τα φάσματα τα οποία λαμβάνονται συνοδεύονται συχνά από υψηλό θόρυβο και χαμηλής έντασης κορυφές λόγω της νανοκρυσταλλικότητας των δειγμάτων. Συνεπώς, από άποψη ευαισθησίας η μέθοδος της στοιχειακής ανάλυσης υπερτερεί για στοιχεία στη νανοκλίμακα ή για χαμηλές συγκεντρώσεις αυτών. Παρόλα αυτά, αποτελεί μία σχετικά εύκολη, μη καταστροφική τεχνική ιδιαίτερα χρήσιμη για το χαρακτηρισμό νανοδομών.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ ήταν το Bruker D8 Focus (εικόνα 4.4). Τα δείγματα προς παρατήρηση μεταφέρονταν σε κατάλληλο δειγματοφορέα δημιουργώντας μία ομοιόμορφη επίστρωση ενώ το γωνιακό εύρος αλλά και η ταχύτητα σάρωσης ρυθμιζονταν με τέτοιο τρόπο ώστε να αυξάνεται το παραγόμενο σήμα και να λαμβάνονται όσο το δυνατόν ευκρινέστερα φάσματα.



Εικόνα 4.4. Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ Bruker D8 Focus της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών (Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο).

## Κεφάλαιο 4.5. Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier

Η Φασματοσκοπία Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier αποτελεί μία τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως στον χαρακτηρισμό οργανικών και ανόργανων νανοϋλικών μελετώντας τη συμπεριφορά της ύλης όταν προσπίπτει σε αυτή υπέρυθρη ακτινοβολία<sup>10</sup>. Γνωρίζοντας τις συχνότητες δόνησης των μορίων είναι εφικτός ο προσδιορισμός της δομής της ύλης, των στοιχείων που την αποτελούν αλλά και του τρόπου με τον οποίο αυτά συνδέονται. Τα φάσματα απορρόφησης που λαμβάνονται είναι μοναδικά για κάθε υλικό όπως το ανθρώπινο δακτυλικό αποτύπωμα, επιτρέποντας κατά αυτό τον τρόπο την ποιοτική ανάλυση δειγμάτων άγνωστης σύστασης<sup>11</sup>. Η ένταση των κορυφών, το σχήμα αλλά και η θέση τους είναι καθοριστικής σημασίας για την ταυτοποίηση ενώσεων. Στα πλεονεκτήματα της μη καταστροφικής αυτής τεχνικής συμπεριλαμβάνεται η δυνατότητα μελέτης υλικών οποιασδήποτε φάσης (στερεής, υγρής, αέριας) αλλά και μορφής (σκόνη, συμπαγές υλικό, λεπτό υμένιο)<sup>12</sup>.

Η απορρόφηση ενέργειας στο φάσμα 4000 με 400  $\text{cm}^{-1}$  (μέση περιοχή) οδηγεί σε δονήσεις των δεσμών σε χαρακτηριστικές συχνότητες με απαραίτητη προϋπόθεση την παρουσία διπολικής ροπής στο υπό μελέτη μόριο. Οι δονήσεις αυτές διακρίνονται σε δονήσεις τάσης και κάμψης ή παραμόρφωσης. Οι δονήσεις παραμόρφωσης διακρίνονται σε δονήσεις ψαλιδισμού και σείσης, αιώρησης και συστροφής<sup>13</sup>. Οι δονήσεις τάσης μεταξύ δύο ατόμων περιλαμβάνουν τη συνεχή αλλαγή της απόστασης μεταξύ τους κατά μήκος του άξονα που τα συνδέει και διακρίνονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες. Στις δονήσεις ψαλιδισμού τα άτομα πλησιάζουν ή απομακρύνονται μεταξύ τους κινούμενα στο ίδιο επίπεδο ενώ στις δονήσεις σείσης η γωνία μεταξύ των ατόμων που δονούνται παραμένει σταθερή καθώς αυτά κινούνται προς την ίδια διεύθυνση. Στις δονήσεις αιώρησης τα άτομα κινούνται στην ίδια πλευρά μεταξύ τους εκτός του κεντρικού επιπέδου ισορροπίας ενώ στις δονήσεις συστροφής κινούνται με ανάποδη φορά μεταξύ τους<sup>14</sup>. Αξίζει να αναφερθεί πως οι δονήσεις τάσης συνήθως λαμβάνουν χώρα σε υψηλότερες ενέργειες σε σχέση με τις δονήσεις κάμψης ενώ για

τις τελευταίες ψηλότερη ενέργεια απαιτείται για τις ασύμμετρες δονήσεις σε σχέση με τις συμμετρικές.

Το φάσμα απορρόφησης μίας ουσίας στο υπέρυθρο υπολογίζεται από την εξίσωση 4.2. όπου  $I_0$  ή ένταση απορρόφησης του τυφλού δείγματος και  $I$  η ένταση απορρόφησης της υπό μελέτης ουσίας. Επιπλέον, μέσω της εξίσωσης 4.3 είναι εφικτή η συσχέτιση της απορρόφησης με τη συγκέντρωση των μορίων στο δείγμα, όπου  $A$ : η απορρόφηση,  $\epsilon$ : η μοριακή διαπερατότητα,  $l$ : το μήκος διαδρομής και  $c$  η συγκέντρωση<sup>14</sup>. Τα φάσματα απορρόφησης στο υπέρυθρο συνήθως παρουσιάζονται σε όρους ποσοστιαίας διαπερατότητας (%T) η οποία υπολογίζεται από την εξίσωση 4.4

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (4.2)$$

$$A = \epsilon l c \quad (4.3)$$

$$\%T = 100 \frac{I}{I_0} \quad (4.4)$$

Το βασικά μέρη ενός φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου είναι η φωτεινή πηγή, το ιντερφερόμετρο, ο ενισχυτής, ο αισθητήρας έντασης της ακτινοβολίας και ο ηλεκτρονικός υπολογιστής η οθόνη του οποίου αποτυπώνει το φάσμα. Η φωτεινή πηγή εκπέμπει ακτινοβολία ορισμένου εύρους μήκους κύματος, η οποία διαπερνά το δείγμα και το ιντερφερόμετρο και καταλήγει στον ανιχνευτή έντασης. Το σήμα ενισχύεται μέσω του ενισχυτή και ψηφιοποιείται (ιντερφερόγραμμα). Ακολούθως, μέσω αλγορίθμου μετασχηματισμού Fourier το ιντερφερόγραμμα μετατρέπεται σε φάσμα απορρόφησης της υπό μελέτη ουσίας.

Στην παρούσα διατριβή η ανάλυση των δειγμάτων με υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier πραγματοποιήθηκε με φασματοφωτόμετρο Nicolet 6700, το

οποίο ήταν εξοπλισμένο με εξάρτημα ATR κρυστάλλων διαμαντιού (SmartOrbit, Thermo Electron Corporation, Madison, WI) αλλά και με το φασματοφωτόμετρο JASCO FT/IR 4200.

#### Κεφάλαιο 4.6. Φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους

Η φασματοσκοπία Ορατού-Υπεριώδους εξετάζει την αλληλεπίδραση της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή του ορατού (190-400nm) και του υπεριώδους (400-800 nm) καταγράφοντας το ποσοστό της ακτινοβολίας που διέρχεται από τα υπό εξέταση δείγματα. Οι οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων εξαρτώνται σημαντικά από το μέγεθος, το σχήμα, το βαθμό συσσωμάτωσης και τη συγκέντρωσή τους.

Οι ιδιαίτερες ιδιότητες των μεταλλικών νανοσωματιδίων απορρέουν από τις διεγέρσεις των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας υπό την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και ονομάζονται επιφανειακά πλάσμονια. Λόγω των αλλαγών, είναι εφικτός ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων μετάλλων μέσω φασματοσκοπίας Ορατού-Υπεριώδους.

Η τεχνική ανάλυσης φασματοσκοπίας Ορατού-υπεριώδους αποτελεί μία σχετικά απλή και γρήγορη μέθοδο χαρακτηρισμού νανοδομών και ιδιαίτερα των κολλοειδών συστημάτων, ενώ δεν απαιτεί βαθμονόμηση. Πέραν της ταυτοποίησης της σύστασης των δειγμάτων, στην περίπτωση των νανοϋλικών, μέσω της φασματοσκοπίας Ορατού-Υπεριώδους λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος, το σχήμα, αλλά και το βαθμό συσσωμάτωσης τους χρησιμοποιώντας ελάχιστη ποσότητα δείγματος<sup>15</sup>. Στην περίπτωση των μεταλλικών νανοσωματιδίων αργύρου, αυτά εμφανίζουν μία χαρακτηριστική κορυφή στο εύρος 420-450 nm, ενώ έχει παρατηρηθεί πως αυξανόμενου του μεγέθους των νανοσωματιδίων υπάρχει μετατόπιση σε ψηλότερα μήκη κύματος. Συνεπώς υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ μεγέθους και φάσματος απορρόφησης που λαμβάνεται μέσω φασματοσκοπίας Ορατού-

υπεριώδους<sup>10</sup>. Για τους λόγους αυτούς χρησιμοποιείται ευρέως σε ερευνητικό αλλά και βιομηχανικό επίπεδο για την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση νανοϋλικών <sup>15</sup>.

Η διάταξη ενός φασματοφωτόμετρου ορατού-υπεριώδους περιλαμβάνει τη φωτεινή πηγή, τον ανιχνευτή, το μονοχρωμάτορα, τη θέση υποδοχής των κυψελίδων στις οποίες τοποθετείται το δείγμα (μονή ή διπλή θέση) και προαιρετικά ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αποτύπωση του φάσματος σε περίπτωση που το όργανο δεν διαθέτει ενσωματωμένη οθόνη. Το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένες οι κυψελίδες μπορεί να είναι πλαστικό, ύαλος ή χαλαζίας. Τα δύο πρώτα υλικά απορροφούν σε μήκη κύματος χαμηλότερα των 310 nm για αυτό συνήθως προτιμάται ο χαλαζίας ο οποίος είναι διαπερατός σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 180 nm<sup>10</sup>.

Σύμφωνα με το νόμο του Beer η απορρόφηση είναι ανάλογη του αριθμού των μορίων που απορροφούν την ακτινοβολία ενώ σύμφωνα με το νόμο του Lambert το ποσοστό της απορρόφησης είναι ανεξάρτητο της έντασης της ακτινοβολίας. Οι δύο αυτές σχέσεις συνοψίζονται στην εξίσωση 4.5 (Beer-Lambert), όπου  $I_0$ : η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και  $I$ : η ένταση της διερχόμενης ακτινοβολίας,  $\epsilon$ : ο συντελεστής μοριακής διαπερατότητας,  $l$ : το μήκος διαδρομής και  $c$ : η συγκέντρωση των μορίων που απορροφούν την ακτινοβολία. Ο συντελεστής μοριακής διαπερατότητας είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης αλλά και του μήκους διαδρομής ενώ η απορρόφηση εξαρτάται και από τα δύο<sup>15</sup>.

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c \quad (4.5)$$

Η λήψη του φάσματος απορρόφησης ενός δείγματος στο φάσμα του Ορατού-υπεριώδους πραγματοποιείται μέσα από μία σειρά βημάτων. Αρχικά, μονοχρωματική δέσμη ακτινοβολίας μεταβλητού μήκους κύματος φτάνει στον ανιχνευτή, χωρίς την ύπαρξη δείγματος στη θέση υποδοχής δειγμάτων προκειμένου να ληφθεί το φάσμα αναφοράς. Στη συνέχεια τοποθετείται το υπό μελέτη δείγμα. Σε ορισμένες περιπτώσεις επιλέγεται η λήψη φάσματος για τυφλό δείγμα, το οποίο περιέχει όλες τις ουσίες πλην αυτών που εξετάζονται και είναι συνήθως υδατικό, πριν από τη μέτρηση της

απορρόφησης της ουσίας που μας ενδιαφέρει. Η διαφορά στην ένταση της ακτινοβολίας που καταγράφεται μεταξύ του δείγματος αναφοράς και του υπό μελέτη δείγματος αποτυπώνεται συναρτήσει του μήκους κύματος. Το μήκος κύματος το οποίο αντιστοιχεί στη μέγιστη απορρόφηση της υπό μελέτη ουσίας είναι χαρακτηριστικό για κάθε ουσία ενώ είναι πιθανό μία ουσία να απορροφά σε περισσότερα του ενός μήκη κύματος οδηγώντας σε περισσότερες από μία κορυφές στο φάσμα απορρόφησης<sup>10</sup>. Τέλος, η ένταση, η θέση και το πλήθος των κορυφών αυτών συγκρίνονται με βιβλιογραφικά δεδομένα οπότε και ολοκληρώνεται ο ποιοτικός και ποσοτικός χαρακτηρισμός ενώσεων με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους. Στην παρούσα διατριβή η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο όργανο Cary60 με λαμπτήρα ξένου της εταιρείας Agilent. Κατάλληλη ποσότητα δείγματος μεταφερόταν σε κυψελίδα χαλαζία μήκους διαδρομής 1cm.

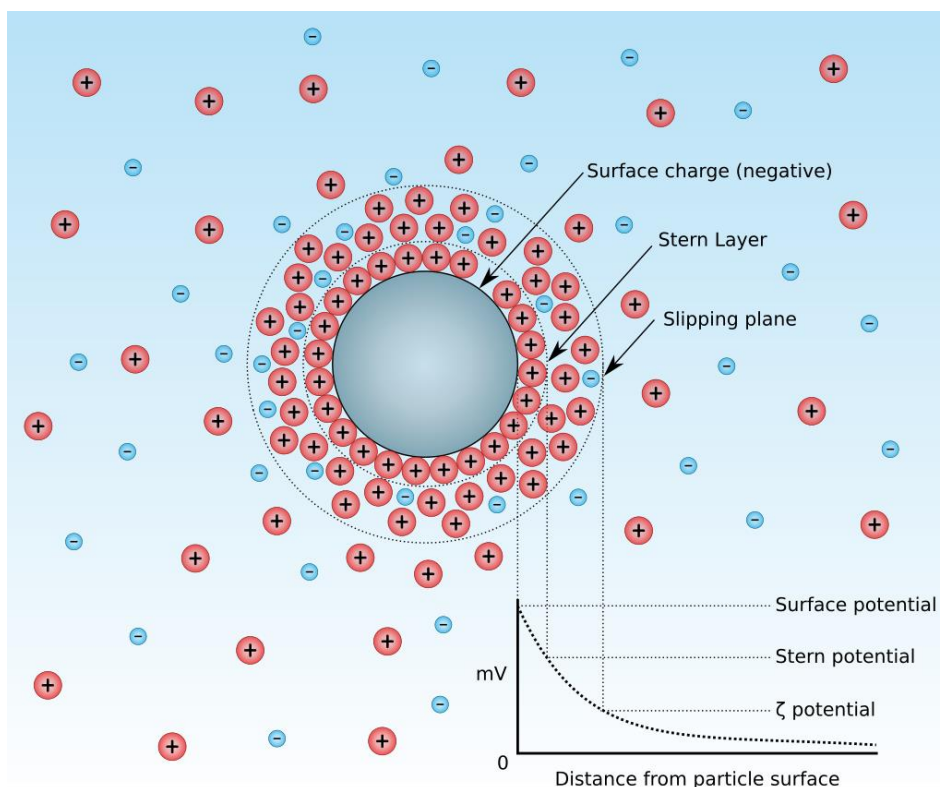
#### Κεφάλαιο 4.7. Ανάλυση ζ-Δυναμικού

Μία ακόμη σημαντική παράμετρος, η οποία λαμβάνεται υπόψη κατά τη σύνθεση αιωρημάτων, είναι η σταθερότητα. Η ανάλυση ζ-δυναμικού επιτρέπει τον προσδιορισμό του ηλεκτροστατικού φορτίου της διπλής στοιβάδας που περιβάλλει ένα σωματίδιο όταν αυτό βρίσκεται διεσπαρμένο μέσα σε ένα διαλύτη. Οι τιμές ζ-δυναμικού στο εύρος -10 έως +10 mV αντιστοιχούν σε σχετικά ουδέτερα σωματίδια, ενώ τιμές μεγαλύτερες από 30mV κατά απόλυτη τιμή αντιστοιχούν σε ισχυρά ιονισμένα σωματίδια με τις θετικές τιμές να αφορούν σε κατιονικά σωματίδια και τις αρνητικές σε ανιονικά σωματίδια. Το φορτίο των νανοσωματιδίων επηρεάζει πλην άλλων την τοξικότητα τους καθώς έχει διαπιστωθεί πως λόγω του ότι οι περισσότερες κυτταρικές μεμβράνες είναι αρνητικά φορτισμένες αλληλεπιδρούν ισχυρότερα με κατιονικά σωματίδια σε σχέση με τα ανιονικά<sup>19</sup>. Επιπλέον, οι τιμές ζ-δυναμικού αποτελούν μία ένδειξη για τη σταθερότητα νανοσωματιδίων διεσπαρμένων σε μέσο διαφορετικής φάσης. Σε προηγούμενο εδάφιο τονίστηκε πως ένα από τα κυριότερα προβλήματα στη σύνθεση νανοσωματιδίων είναι η τάση τους να συσσωματώνονται και να καθιζάνουν. Προκειμένου να αποφευχθούν τα φαινόμενα αυτά συχνά χρησιμοποιούνται κατάλληλα μέσα τα οποία είτε αλλάζουν το φορτίο των νανοσωματιδίων στοχεύοντας σε ηλεκτροστατική παρεμπόδιση είτε λόγω του υψηλού βαθμού διακλαδώσεώς τους



επιφέρουν στερεοχημική παρεμπόδιση, χωρίς να αποκλείεται κάποια ένωση και ιδίως τα πολυμερή να επιτελούν και τους δύο ρόλους.

Τα νανοσωματίδια όταν βρίσκονται διεσπαρμένα σε μία φάση διαθέτουν ένα αρχικό επιφανειακό φορτίο. Στην περίπτωση ιονικών διαλυμάτων, τα νανοσωματίδια περιβάλλονται από μία στοιβάδα ιόντων αντίθετου φορτίου, η οποία ονομάζεται στοιβάδα «Stern». Μία δεύτερη στοιβάδα, η οποία αποτελείται από χαλαρά συνδεδεμένα ιόντα, περιβάλλει την πρώτη. Οι δύο αυτές στοιβάδες αποτελούν την λεγόμενη ιοντική διπλοστοιβάδα. Κατά την κίνηση των σωματιδίων (κίνηση Brown) ή λόγω επιβολής φορτίου, η ταχύτητά τους μεταβάλλεται κατά τρόπο που εξαρτάται από το επιβαλλόμενο φορτίο και τη φύση του διαλύτη<sup>10,19</sup>. Κατά την κίνηση αυτή, τα ιόντα της διπλοστοιβάδας κινούνται μαζί με τα νανοσωματίδια ενώ η πυκνότητα αυτών μειώνεται καθώς αυξάνεται η απόσταση από τα νανοσωματίδια αυτά. Η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ορίου της εξωτερικής στοιβάδας, πέραν του οποίου τα ιόντα του διαλύτη δεν κινούνται μαζί με τα νανοσωματίδια και του διαλύτη ονομάζεται ζ-δυναμικό. Τα παραπάνω αποτυπώνονται σχηματικά στην εικόνα 4.5.



Εικόνα 4.5. Σχηματική απεικόνιση ιονικής συγκέντρωσης και διαφοράς δυναμικού σε συνάρτηση της απόστασης από την επιφάνεια φορτισμένου σωματιδίου το οποίο βρίσκεται διεσπαρμένο σε άλλη φάση. Πηγή: Modified and converted to SVG by Mjones1984. Original work by Larryisgood.

Οι μετρήσεις ζ-δυναμικού στηρίζονται στην εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στο υπό μελέτη δείγμα και στην καταγραφή των κινήσεων των νανοσωματιδίων (ηλεκτροφορητική κινητικότητα,  $\mu_e$ ). Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα υπολογίζεται από τη σχέση 4.6, όπου  $\mu_e$ : η ηλεκτροφορητική κινητικότητα,  $\zeta$ : το ζ-δυναμικό,  $\epsilon$ : η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη,  $\epsilon_0$ : η διαπερατότητα κενού και  $\eta$ : το ιξώδες. Η σχέση αυτή ισχύει μόνο όταν  $ka \gg 1$ , δηλαδή για μεγάλα σωματίδια με λεπτή ηλεκτρική διπλοστοιβάδα, όπου  $a$ : η ακτίνα των σωματιδίων και  $k$ : η παράμετρος Debye. Για τιμές  $ka \ll 1$  ισχύει η εξίσωση Hückel (4.7). Τέλος, ο Henry (εξίσωση 4.8) συνδύασε τις δύο αυτές εξισώσεις με τον όρο  $f(ka)$  να αντιστοιχεί σε μία αδιάστατη εξίσωση, η οποία λαμβάνει τιμές από 1.0 έως 1.5 ανάλογα. Η εξίσωση αυτή ισχύει με την παραδοχή πως τα σωματίδια είναι σφαιρικά και οι τιμές ζ-δυναμικού δεν ξεπερνούν τα 25mV. Επιπλέον, η οπισθέλκουσα δύναμη που ασκείται στο κινούμενο σωματίδιο εξαιτίας της ιονισμένης ατμόσφαιρας (φαινόμενο χαλάρωσης), θεωρείται αμελητέα<sup>5</sup>.

$$\mu_e = \frac{\zeta \epsilon \epsilon_0}{\eta} \quad (4.6)$$

$$\mu_e = \frac{2 \zeta \epsilon \epsilon_0}{3 \eta} \quad (4.7)$$

$$\mu_e = \frac{2 \zeta \epsilon \epsilon_0}{3 \eta} f(\kappa a) \quad (4.8)$$

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή της υποενότητας αυτής, οι τιμές ζ-δυναμικού προσφέρουν πληροφορία σχετικά με την ηλεκτροστατική σταθερότητα κολλοειδών συστημάτων ή αιωρημάτων. Όσο αυξάνεται κατά απόλυτη τιμή το ζ-δυναμικό τόσο ισχυρότερες οι ηλεκτροστατικές απώσεις. Για τιμές στο εύρος 0-5mV τα σωματίδια τείνουν να συσσωματώνονται καθώς η ηλεκτροστατική απώθηση λόγω φορτίου δεν επαρκεί για να υπερνικήσει τις ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις. Στο εύρος 5-20mV, αρχίζει να υπάρχει σταθεροποίηση, η οποία βελτιώνεται για τιμές 20-40mV. Οι τιμές μεγαλύτερες των 40mV αφορούν σε ισχυρά σταθεροποιημένα αιωρήματα λόγω ηλεκτροστατικής άπωσης. Φυσικά, οι τιμές αυτές επηρεάζονται σημαντικά από τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων και ιδίως από το pH. Σε δεδομένη τιμή pH επιτυγχάνεται μηδενισμός του φορτίου των νανοσωματιδίων και τιμή αυτή αντιστοιχεί στο ισοηλεκτρικό σημείο. Η μελέτη της σταθερότητας των αιωρημάτων σε διαφορετικές τιμές pH είναι ιδιαίτερα σημαντική ειδικά σε περιπτώσεις σχεδιασμού υλικών, τα οποία αποκρίνονται ανάλογα με τις μεταβολές του περιβάλλοντός τους και σε βιοεφαρμογές<sup>10</sup>.

Στην παρούσα διατριβή η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο όργανο Axios-EX 150 της εταιρείας Triton Hellas αλλά και στο όργανο Zetasizer της εταιρείας Malvern.

## Κεφάλαιο 4.8. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

- (1) Shanks, R. A. Chapter 2 - Characterization of Nanostructured Materials. In *Nanostructured Polymer Blends*; Thomas, S., Shanks, R., Chandrasekharakurup, S., Eds.; William Andrew Publishing: Oxford, 2014; pp 15–31. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3159-6.00002-X>.
- (2) Kaliva, M.; Vamvakaki, M. Chapter 17 - Nanomaterials Characterization. In *Polymer Science and Nanotechnology*; Narain, R., Ed.; Elsevier, 2020; pp 401–433. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816806-6.00017-0>.
- (3) Zhou, W.; Apkarian, R.; Wang, Z. L.; Joy, D. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*; Zhou, W., Wang, Z. L., Eds.; Springer: New York, NY, 2007; pp 1–40. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0\\_1](https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1).
- (4) Bondeson, D. Biopolymer-Based Nanocomposites: Processing and Properties. Doctoral thesis, Fakultet for ingeniørvitenskap og teknologi, 2007. <https://ntnuopen.ntnu.no/ntnu-xmlui/handle/11250/241305> (accessed 2023-02-02).
- (5) Mudalige, T.; Qu, H.; Van Haute, D.; Ansar, S. M.; Paredes, A.; Ingle, T. Chapter 11 - Characterization of Nanomaterials: Tools and Challenges. In *Nanomaterials for Food Applications*; López Rubio, A., Fabra Rovira, M. J., Martínez Sanz, M., Gómez-Mascaraque, L. G., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier, 2019; pp 313–353. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814130-4.00011-7>.
- (6) Mourdikoudis, S.; Pallares, R. M.; Thanh, N. T. K. Characterization Techniques for Nanoparticles: Comparison and Complementarity upon Studying Nanoparticle Properties. *Nanoscale* **2018**, *10* (27), 12871–12934. <https://doi.org/10.1039/C8NR02278J>.
- (7) Vishwanath, R.; Negi, B. Conventional and Green Methods of Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Antimicrobial Properties. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* **2021**, *4*, 100205. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100205>.
- (8) Hoshi, N.; Kato, M.; Hori, Y. Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Single Crystal Electrodes of Silver Ag(111), Ag(100) and Ag(110). *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *440* (1), 283–286. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00447-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00447-6).

- (9) Sharma, R.; Bisen, D. P.; Shukla, U.; Sharma, B. G. X-Ray Diffraction: A Powerful Method of Characterizing Nanomaterials. *Recent Research in Science and Technology* **2012**.
- (10) Titus, D.; James Jebaseelan Samuel, E.; Roopan, S. M. Chapter 12 - Nanoparticle Characterization Techniques. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*; Shukla, A. K., Iravani, S., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier, 2019; pp 303–319. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00012-5>.
- (11) Baudot, C.; Tan, C. M.; Kong, J. C. FTIR Spectroscopy as a Tool for Nano-Material Characterization. *Infrared Physics & Technology* **2010**, *53* (6), 434–438. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2010.09.002>.
- (12) Smith, B. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*; CRC Press: Boca Raton, 1998. <https://doi.org/10.1201/9780203750841>.
- (13) Ojeda, J. J.; Dittrich, M. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Molecular Analysis of Microbial Cells. In *Microbial Systems Biology: Methods and Protocols*; Navid, A., Ed.; Methods in Molecular Biology; Humana Press: Totowa, NJ, 2012; pp 187–211. [https://doi.org/10.1007/978-1-61779-827-6\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-61779-827-6_8).
- (14) Khan, S. A.; Khan, S. B.; Khan, L. U.; Farooq, A.; Akhtar, K.; Asiri, A. M. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization. In *Handbook of Materials Characterization*; Sharma, S. K., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2018; pp 317–344. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_9).
- (15) George, G.; Wilson, R.; Joy, J. Chapter 3 - Ultraviolet Spectroscopy: A Facile Approach for the Characterization of Nanomaterials. In *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*; Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A. K., Mishra, R. K., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier, 2017; pp 55–72. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00003-0>.
- (16) Chapter 1 - Introduction. In *Studies in Interface Science*; Dhont, J. K. G., Ed.; An Introduction to Dynamics of Colloids; Elsevier, 1996; Vol. 2, pp 1–67. [https://doi.org/10.1016/S1383-7303\(96\)80003-2](https://doi.org/10.1016/S1383-7303(96)80003-2).
- (17) Barhoum, A.; Luisa García-Betancourt, M. Chapter 10 - Physicochemical Characterization of Nanomaterials: Size, Morphology, Optical, Magnetic, and Electrical Properties. In *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*;

Barhoum, A., Makhlof, A. S. H., Eds.; *Micro and Nano Technologies*; Elsevier, 2018; pp 279–304. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00010-5>.

(18) Hackley, V. A.; Clogston, J. D. Measuring the Hydrodynamic Size of Nanoparticles in Aqueous Media Using Batch-Mode Dynamic Light Scattering. *Methods Mol Biol* **2011**, *697*, 35–52. [https://doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1_4).

(19) Clogston, J. D.; Patri, A. K. Zeta Potential Measurement. *Methods Mol Biol* **2011**, *697*, 63–70. [https://doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-60327-198-1_6).

## **Κεφάλαιο 5. Σύνθεση καταλυτικών νανοδομών με πυρήνα υπερδιακλαδισμένης πολύ(αιθυλεν)ιμίνης – αργύρου και κέλυφος αργύρου (HBPEI-Ag@SiO<sub>2</sub>)**

### Κεφάλαιο 5.1. Σύνοψη εργασίας

Ο στόχος της παρούσας πειραματικής ενότητας συνοψίζεται στη σύνθεση νανοκαταλυτών με εξωτερικό κέλυφος πυριτίας και πυρήνα υπερδιακλαδισμένης πολύ(αιθυλεν)ιμίνης στις κοιλότητες της οποίας έχουν ενθυλακωθεί νανοσωματίδια αργύρου. Η σύνθεση των υβριδικών αυτών οργανικών/ανόργανων νανοϋλικών πραγματοποιείται μέσα από δύο διαδοχικά βιομιμητικά στάδια. Αρχικά, ιόντα αργύρου ενσωματώνονται σε πολυμερικές μήτρες διαφορετικού μοριακού βάρους (2000 - 750000) και στη συνέχεια λόγω των αμινο-ομάδων που προσφέρουν κατάλληλο περιβάλλον, ανάγονται σε στοιχειακό άργυρο χωρίς την παρουσία πρόσθετου αναγωγικού μέσου. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει τη σύνθεση του πυριτικού κελύφους μέσα από αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης ενός πρόδρομου αντιδραστήριου, του τετρα(αιθοξυ)σιλανίου. Κατά τις αντιδράσεις αυτές μελετώνται ως παράμετροι το μοριακό βάρος των πολυμερών αλλά και το μέσο ρύθμισης του pH (ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών, HEPES και Trisma). Ο χαρακτηρισμός των νανοδομών πραγματοποιείται μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, φασματοσκοπίας ορατού – υπεριώδους, δυναμικής σκέδασης φωτός και το επιφανειακό φορτίο των υλικών εξετάζεται μέσω ανάλυσης ζ-δυναμικού. Τέλος ελέγχονται οι καταλυτικές ιδιότητες των υλικών μέσω πρότυπων αντιδράσεων επιβεβαιώνοντας την καταλυτική τους δράση σε περιπτώσεις οργανικών ρύπων ως έχουν αλλά και έπειτα από αφαίρεση της οργανικής μήτρας. Τα υλικά που προκύπτουν εμφανίζουν εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες, είναι επαχρησιμοποιούμενα, ενώ παρασκευάζονται σε ήπιες συνθήκες.

## Κεφάλαιο 5.2. Υλικά και Μέθοδοι

### Κεφάλαιο 5.2.1. Υλικά

Οι υπερδιακλαδισμένες πολυ(αιθυλεν)ιμίμες (HBPEIs) (Lupasol PR8515,  $M_w=2000$ , Lupasol G100  $M_w=5000$ , Lupasol WF,  $M_w=25,0000$ , Lupasol P,  $M_w=750,000$ ) παραχωρήθηκαν από τη BASF. Το τετρααιθυλ-ορθοπυριτικό οξύ, η νιτροφαινόλη και ο νιτρικός άργυρος αγοράστηκαν από τη Sigma-Aldrich, το διένυδρο μονόξινο φωσφορικό νάτριο από τη Fluka, η νιτροανιλίνη από τη Merck, το δισόξινο φωσφορικό νάτριο από τη Riedel de Haën, το Hepes από τη Sigma, το μετά νατρίου άλας του καθώς και το βορυδρίδιο του νατρίου από την Acros Organics, η βάση Trizma καθώς και το υδροχλωρικό της άλας από τη Research Organics. Όλες οι ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν όπως παραλήφθησαν και χωρίς περαιτέρω προεργασία. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό ( 18.2 M cm, Millipore Milli-Q system).

### Κεφάλαιο 5.2.2. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Νανοδομών

Για το χαρακτηρισμό των υλικών ελήφθησαν εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) της εταιρείας JEOL. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ζ-δυναμικού με τη χρήση οργάνου Axios-EX 150 της εταιρείας Triton Hellas.

Η καταλυτική απόδοση των δειγμάτων μελετήθηκε μέσω καταγραφής της αναγωγής των οργανικών ρύπων p-νιτροφαινόλης και p-νιτροανιλίνης με βορυδρίδιο του νατρίου με χρήση φασματοφωτομέτρου Carry 100. Πιο συγκεκριμένα, 0.010 g/LNaBH<sub>4</sub> και 0.005 g/L καταλύτη προστέθηκαν σε 50 ml υδατικού διαλύματος 4-νιτροφαινόλης ή νιτροανιλίνης (8ppm). Η αντίδραση αναγωγής έλαβε χώρα σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ πραγματοποιήθηκε διήθηση των δειγμάτων μέσα από μεμβράνες 0.45 mm πριν από τις φασματοσκοπικές μετρήσεις. Η παρακολούθηση της πορείας της αντίδρασης, και πιο συγκεκριμένα της μείωσης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και της αύξησης της συγκέντρωσης των προϊόντων, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπικά με

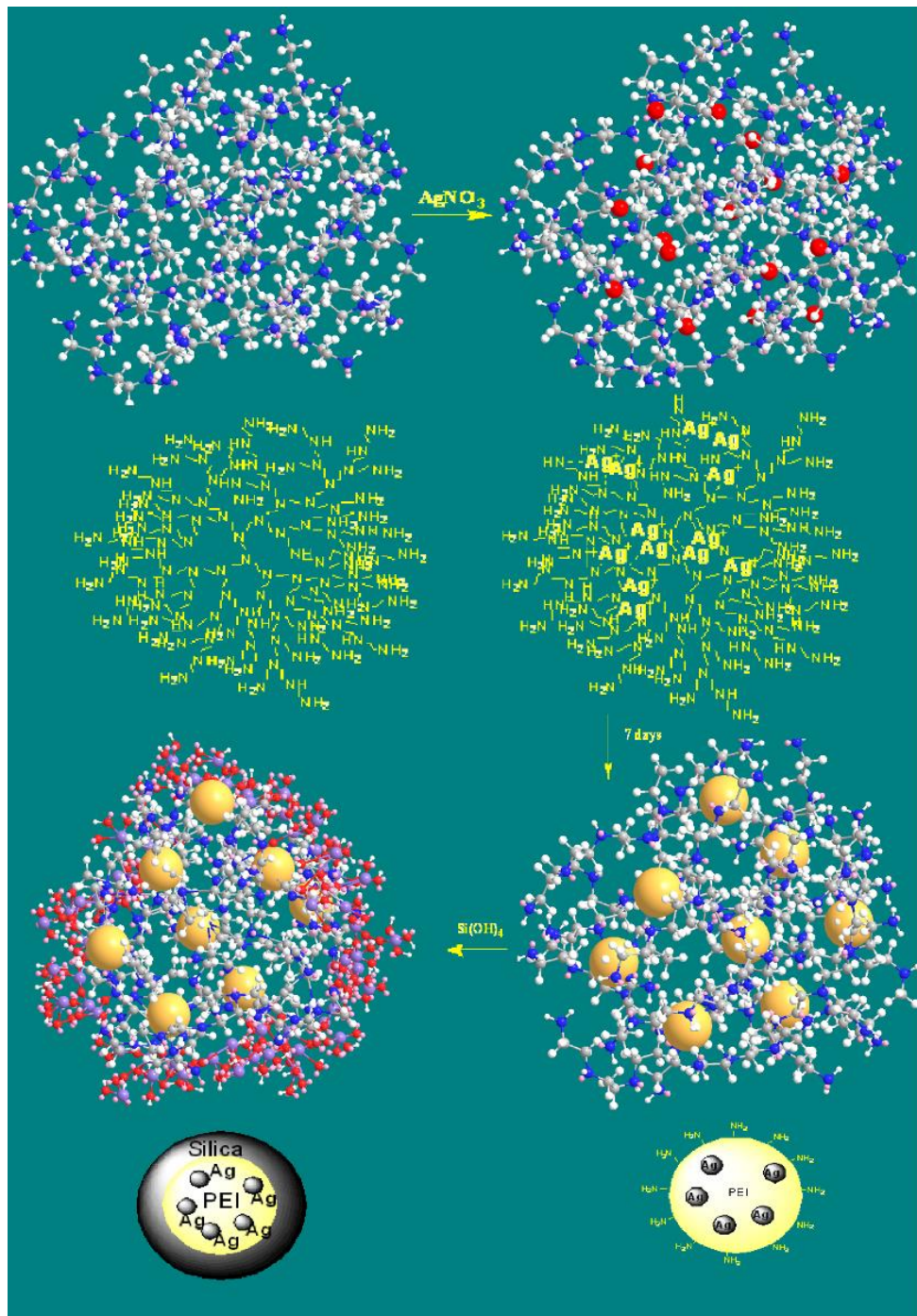


τη λήψη δειγμάτων σε τακτά χρονικά διαστήματα. Επιπλέον, για λόγους σύγκρισης εξετάστηκαν οι καταλυτικές ιδιότητες των υλικών έπειτα από αφαίρεση της πολυμερικής μήτρας μέσω πυρόλυσης. Ως προς τη θερμοκρασία πυρόλυσης, αυτή ήταν 700°C για διάστημα 3h με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10°C/min. Τέλος, μελετήθηκε η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών έπειτα από ανάκτησή τους για τρεις συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλους χωρίς να παρεμβάλλεται κάποιο στάδιο καθαρισμού πέραν της έκπλυσης με απιονισμένο νερό.

### Κεφάλαιο 5.2.3. Μέθοδοι Σύνθεσης Υβριδικών Υλικών

Η σύνθεση των υβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια, τον σχηματισμό νανοσωματιδίων αργύρου και τον σχηματισμό του πυριτικού κελύφους. Εν συντομία, επιχειρήθηκε η βιομιμητική σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από αρχικό διάλυμα νιτρικού αργύρου, συγκεντρώσεως 0.1 M. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικό μέσο πολυμερικό διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης, συγκέντρωσης 40 mM σε πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμινο-ομάδες. Οι τελευταίες είναι υπεύθυνες για την επιθυμητή αναγωγή του νιτρικού αργύρου σε στοιχειακό, σε μία προσπάθεια μίμησης βιολογικών ομάδων, οι οποίες παρατηρούνται σε μικροοργανισμούς και επιτρέπουν τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου από ιόντα αυτού. Η πορεία της αντίδρασης αναγωγής μελετήθηκε για διάστημα 7 ημερών με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους, ενώ παράλληλα εξετάσθηκε το μέγεθος των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων αργύρου μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός. Τα δείγματα παρέμειναν υπό ανάδευση για όλο το διάστημα των 7 ημερών, ενώ ο σχηματισμός των νανοσωματιδίων συνοδευόταν από σταδιακή αλλαγή του χρώματος από άχρωμο σε υποκίτρινο, πορτοκαλί και τέλος καφέ, μία πρώτη οπτική ένδειξη για το αυξανόμενο μέγεθος των νανοσωματιδίων στο διάστημα που εξετάσθηκαν. Τα Μοριακά Βάρη των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 2000, 5000, 25000 και 750000. Ακολούθησε η σύνθεση του πυριτικού κελύφους σύμφωνα με την εργασία των Arkas et al.<sup>1</sup> με ορισμένες τροποποιήσεις. Πιο συγκεκριμένα, μετά από την πάροδο των 7 ημερών σε 100 ml αιωρημάτων αργύρου-υπερδιακλαδισμένης πολύ(αιθυλεν)ιμίνης προστέθηκαν στάγδην και υπό ανάδευση 10 ml υδρολυμένου ορθοπυριτικού οξέος 1 M. Η όξινα καταλυόμενη υδρόλυση προέκυψε

από πρόδρομο πυριτίας, το τετρα(αιθοξυ)σιλάνιο σε υδατικό διάλυμα παρουσία υδροχλωρικού οξέος 5mM. Στη συνέχεια το pH ρυθμίστηκε στο 7.5 με τη βοήθεια τριών ρυθμιστικών μέσων (φωσφορικά, Trisma, Hepes). Η διάρκεια της αντίδρασης ορίστηκε στα 15 λεπτά, ενώ ακολούθησε φυγοκέντρηση 10 λεπτών, διπλή έκπλυση με απιονισμένο νερό και τέλος ξήρανση με πεντοξείδιο του φωσφόρου υπό κενό. Για λόγους σύγκρισης εξετάστηκε η απομάκρυνση της πολυμερικής μήτρας, αλλά και η σύνθεση νανοσφαιριδίων πυριτίας, τα οποία παρήχθησαν βιομιμητικά σε υπερδιακλαδισμένη πολύ(αιθυλεν)ιμίνη τεσσάρων μοριακών βαρών (2000, 5000, 25000, 750000) από ρυθμιστικά διαλύματα φωσφορικών, Hepes και Trisma, χωρίς να περιέχουν άργυρο. Η συνολική πορεία των δύο αυτών βιομιμητικών αντιδράσεων παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα 5.1. Η κατηγοριοποίηση των δειγμάτων βάσει του μοριακού βάρους υπερδιακλαδισμένης πολύ(αιθυλεν)ιμίνης και του μέσου ρύθμισης του pH για τα δείγματα με ή χωρίς πολυμερική μήτρα που περιέχουν ή όχι νανοσωματίδια αργύρου συνοψίζεται στον πίνακα 5.1.



Εικόνα 5.1. Πορεία βιομημητικής σύνθεσης νανοϋλικών με πυρήνα νανοσωματίδια αργύρου και κέλυφος πυριτίας σε μήτρα υπερδιακλαδισμένης πολύ(αιθυλεν)ιμίνης.

Πίνακας 5.1. Κατηγοριοποίηση Δειγμάτων με βάση το μοριακό βάρος, το μέσο ρύθμισης του pH, την παρουσία νανοσωματιδίων αργύρου αλλά και της υπερδιακλαδισμένης πολύ(αιθυλεν)ιμίνης. <sup>7,8</sup>

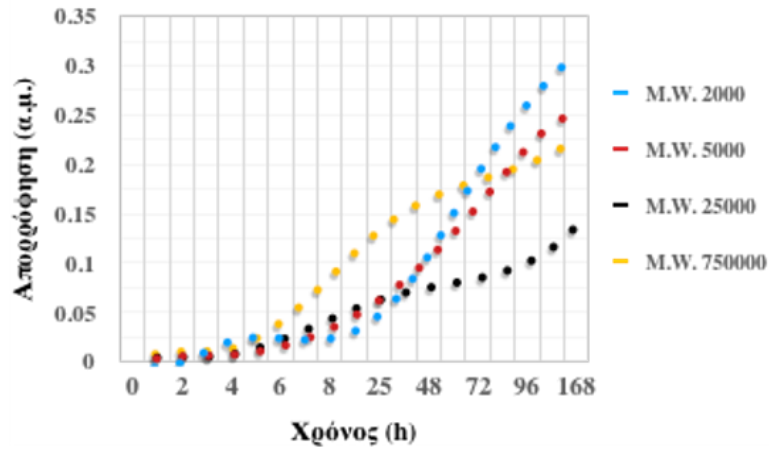
Mw/Μέθοδος-(Buffer)	2000	5000	25000	750000
<b>HBPEI-Phosphates</b>	2000-P	5000-P	25000-P	750000-P
<b>HBPEI-Trizma</b>	2000-T	5000-T	25000-T	750000-T
<b>HBPEI-Hepes</b>	2000-H	5000-H	25000-H	750000-H
<b>Ag-HBPEI-Phosphates</b>	Ag-2000-P	Ag-5000-P	Ag-25000-P	Ag-750000-P
<b>Ag-HBPEI-Trizma</b>	Ag-2000-T	Ag-5000-T	Ag-25000-T	Ag-750000-T
<b>Ag-HBPEI-Hepes</b>	Ag-2000-H	Ag-5000-H	Ag-25000-H	Ag-750000-H
<b>Ag-HBPEI-Phosphates- Calcination</b>	Ag-2000-P-C	Ag-5000-P-C	Ag-25000-P-C	Ag-750000-P-C
<b>Ag-HBPEI-Trizma- Calcination</b>	Ag-2000-T-C	Ag-5000-T-C	Ag-25000-T-C	Ag-750000-T-C
<b>Ag-HBPEI-Hepes- Calcination</b>	Ag-2000-H-C	Ag-5000-H-C	Ag-25000-H-C	Ag-750000-H-C

### Κεφάλαιο 5.3. Αποτελέσματα και Συζήτηση

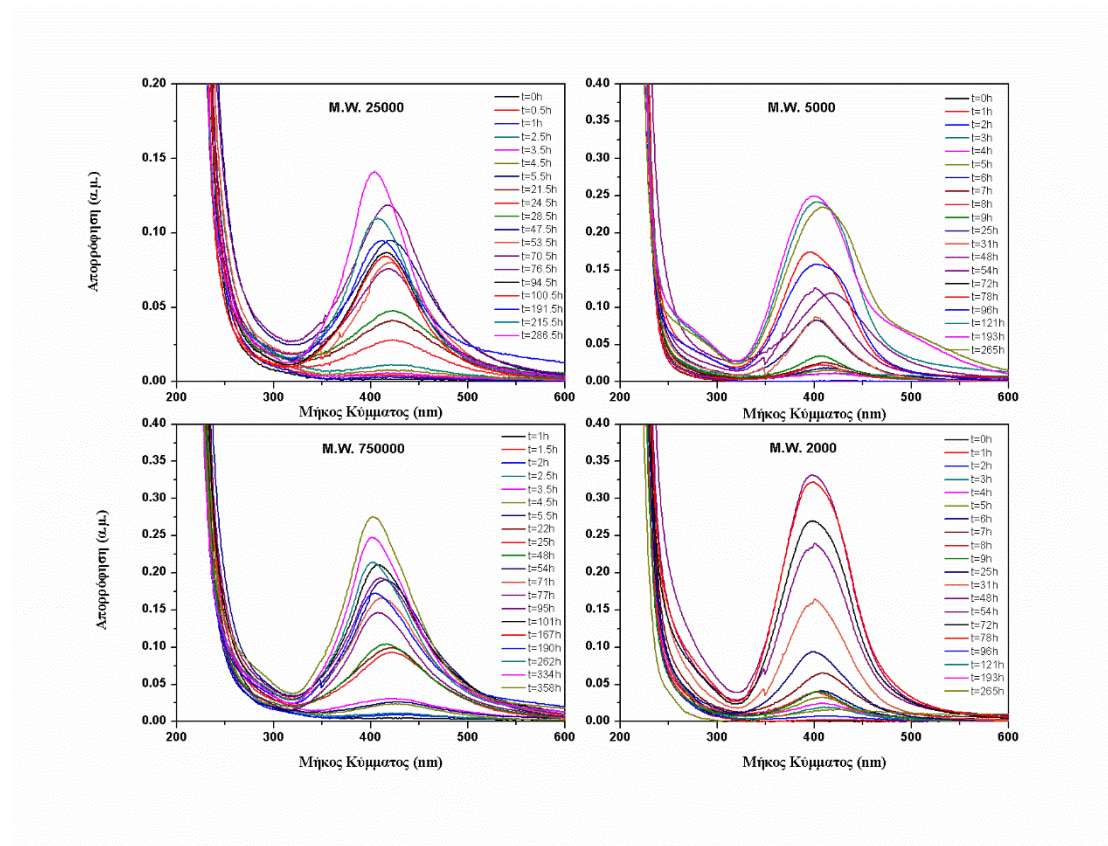
#### Κεφάλαιο 5.3.1. Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Ορατού-Υπεριώδους

Η πορεία σχηματισμού των νανοσωματιδίων αργύρου συνοδεύταν από την αλλαγή του χρώματος των δειγμάτων από άχρωμο σε υποκίτρινο, πορτοκαλί και τέλος καφέ σε διάστημα 7 ημερών. Η αλλαγή αυτή αποτέλεσε ένδειξη σχετικά με την αναγωγή ιόντων αργύρου σε στοιχειακό άργυρο, όμως η οπτική αυτή παρατήρηση επιβεβαιώθηκε μέσω Φασματοσκοπικής Ανάλυσης Ορατού-Υπεριώδους για διάστημα 7 ημερών. Σε τακτά χρονικά διαστήματα και για 7 ημέρες γινόταν καταγραφή

του φάσματος απορρόφησης για τα αιωρήματα πολύ(αιθυλεν)ιμίνης – αργύρου στο εύρος 200-800 nm. Τα νανοσωματίδια αργύρου εμφανίζουν μία χαρακτηριστική κορυφή περίπου στα 400 nm<sup>2</sup>. Η ένταση και η θέση ή μετατόπιση αυτής της κορυφής προσφέρουν πληροφορίες σχετικά με το μέγεθός τους<sup>3</sup>. Σύμφωνα με τα δεδομένα που αποτυπώνονται στην εικόνα 5.2 κατά τη διάρκεια των πρώτων 8 ωρών η ένταση της απορρόφησης παραμένει χαμηλή ανεξαρτήτως μοριακού βάρους του πολυμερούς. Στη συνέχεια, για τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη πολυμερούς η ταχύτητα σχηματισμού νανοσωματιδίων αργύρου αυξάνει σε σχέση με τα χαμηλότερου μοριακού βάρους πολυμερή. Από τη δεύτερη ημέρα και έως το τέλος των μετρήσεων (7<sup>η</sup> ημέρα) τα πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους εμφανίζουν απότομη αύξηση ως προς το σχηματισμό νανοσωματιδίων αργύρου σε σχέση με τα πολυμερή μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Συνεπώς, το μοριακό βάρος του πολυμερούς φαίνεται πως επηρεάζει την κινητική σχηματισμού νανοσωματιδίων αργύρου. Στην εικόνα 5.3 εμφανίζεται η πορεία σχηματισμού νανοσωματιδίων αργύρου από την αναγωγή ιόντων αργύρου για πολυμερική μήτρα πολύ(αιθυλεν)ιμίνη μοριακού βάρους 2000, 5000, 25000, 75000. Κατά το διάστημα των πρώτων 7 ημερών η κορυφή παραμένει περίπου στα 400 nm. Παρόλα αυτά, παρατηρούνται μετατοπίσεις της κορυφής σε χαμηλότερα και υψηλότερα μήκη κύματος υποδηλώνοντας είτε τον σχηματισμό νέων μικρότερων μεταλλικών νανοσωματιδίων είτε τον σχηματισμό συσσωματωμάτων αντίστοιχα. Σύμφωνα με τη μελέτη των Tzounis et al. για μεγάλους χρόνους αναγωγής παρατηρείται αποσταθεροποίηση του συστήματος λόγω της αύξησης του μεγέθους των νανοσωματιδίων αργύρου οδηγώντας σε μετατόπιση της κορυφής απορρόφησης σε υψηλότερα μήκη κύματος<sup>4</sup>.



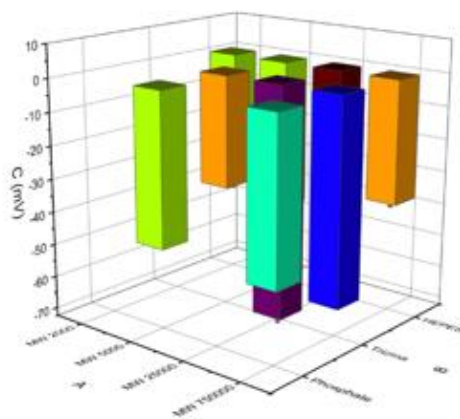
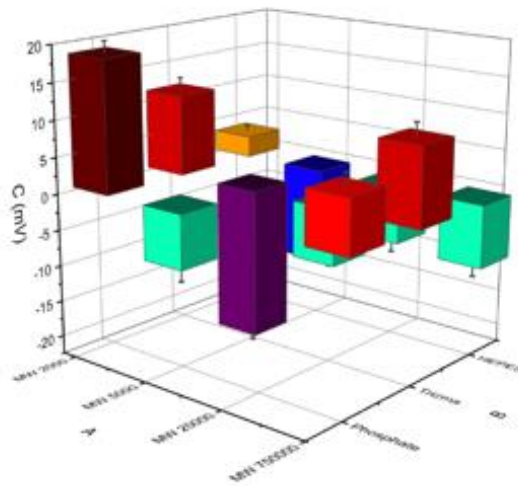
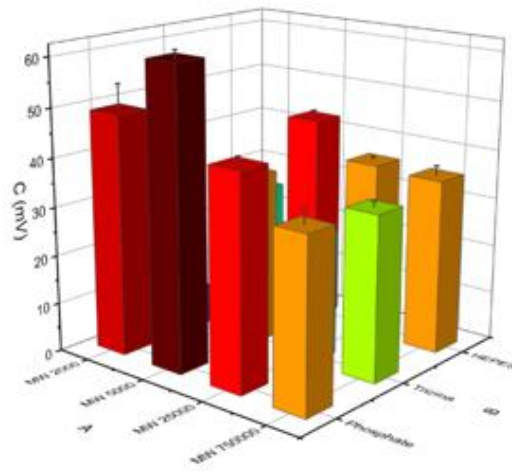
Εικόνα 5.2. Κινητική σχηματισμού νανοσωματιδίων αργύρου για πολύ(αιθυλεν)ιμίνη τεσσάρων μοριακών βαρών (2000, 5000, 25000, 750000).



Εικόνα 5.3. Κινητική Σχηματισμού νανοσωματιδίων αργύρου σε υπερδιακλαδισμένη πολύ(αιθυλεν)ιμίνη μοριακού βάρους 2000, 5000, 25000 και 750000.

### Κεφάλαιο 5.3.2. Αποτελέσματα Ανάλυσης ζ-δυναμικού

Η επόμενη μέθοδος χαρακτηρισμού των νανοϋλικών είχε ως στόχο τον προσδιορισμό του επιφανειακού τους φορτίου μέσα από τη μελέτη του ζ-δυναμικού. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής συνοψίζονται στην εικόνα 5.4 αλλά και στους πίνακες 5.2, 5.3 και 5.4. Οι τιμές αυτές αφορούν σε δείγματα πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης, δείγματα πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης - αργύρου αλλά και σε δείγματα πυριτίας - αργύρου μετά από την απομάκρυνση του πολυμερούς. Τα νανοσφαιρίδια πυριτίας- υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης εμφανίζουν στο σύνολο τους θετικό φορτίο λόγω των αμινοομάδων, οι οποίες μετατοπίζουν το ισοηλεκτρικό σημείο<sup>1</sup>. Το φορτίο των σύνθετων υλικών πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης - αργύρου είναι ελαφρώς θετικό, ουδέτερο ή και αρνητικό, ένδειξη πως η πλειοψηφία των νανοσωματιδίων αργύρου βρίσκεται σε μεταλλική μορφή. Το επιφανειακό φορτίο των δειγμάτων πυριτίας - αργύρου έπειτα από αφαίρεση της πολυμερικής μήτρας είναι έντονα αρνητικό όπως αναμένεται για την άμορφη πυριτία. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζουν ενδιαφέρον καθώς αποδεικνύεται πως το επιφανειακό φορτίο δύναται να προσαρμοστεί κατάλληλα έτσι ώστε να ευνοείται η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των υλικών αυτών με κατιονικές ή ανιονικές ενώσεις.



Εικόνα 5.4. Αποτελέσματα ζ-δυναμικού για τα υλικά πυριτίας -υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης, πυριτίας -υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης-αργύρου και πυριτίας- αργύρου έπειτα από αφαίρεση του πολυμερούς. <sup>7,8</sup>



Πίνακας 5.2. Μετρήσεις ζ-δυναμικού νανοσφαιριδίων πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης.<sup>7,8</sup>

	Phosphates		Trizma		Hepes	
HBPEI	mV	Error +/-	mV	Error +/-	mV	Error +/-
MW 2000	49.12	5.1	26.63	2.76	25.25	3.75
MW 5000	61.11	1.55	35.14	1.71	43.02	1.35
MW 25000	43.43	1.45	25.77	1.67	36.18	0.67
MW 750000	34.91	2.78	33.63	1.26	35.64	1.88

Πίνακας 5.3. Μετρήσεις ζ-δυναμικού νανοσφαιριδίων πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης-αργύρου.<sup>7,8</sup>

	Phosphates		Trizma		Hepes	
HBPEI	mV	Error +/-	mV	Error +/-	mV	Error +/-
MW 2000	18.22	1.63	11.14	1.74	2.92	0.77
MW 5000	-7.51	3.08	-20.47	2.33	-13.26	0.69
MW 25000	-7.3	1.3	-7.6	1.4	-7.92	2.56
MW 750000	7.13	1.8	10.57	1.91	-8.6	2.59

Πίνακας 5.4. Μετρήσεις ζ-δυναμικού νανοσφαιριδίων πυριτίας -αργύρου.<sup>7,8</sup>

	Phosphates		Trizma		Hepes	
HBPEI	mV	Error +/-	mV	Error +/-	mV	Error +/-
MW 2000	-38.45	0.78	-43.63	1.25	-42.32	2.97
MW 5000	-45.9	0.57	-33.78	0.88	-45.92	1.96
MW 25000	-41.52	0.64	-70.25	3.51	-11.26	3.12
MW 750000	-48.36	0.92	-61.68	2.07	-37.34	2.45

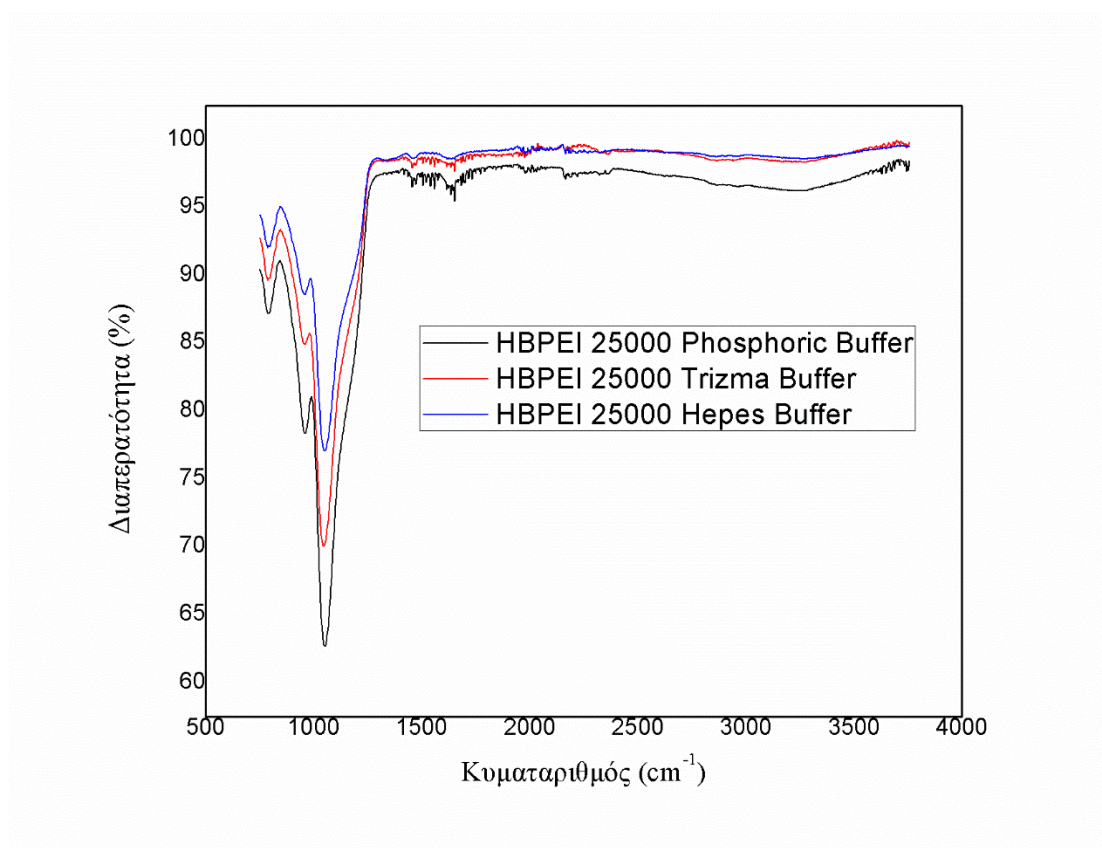
### Κεφάλαιο 5.3.3. Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier

Στην υποενότητα αυτή παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier. Οι θέσεις των κορυφών αλλά και η ερμηνεία τους βάσει δόνησης δεσμών συνοψίζονται στον πίνακα 5.5. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί πως οι περισσότερες κορυφές που αποδίδονται στους δεσμούς του πολυμερούς υπερκαλύπτονται από τις έντονες κορυφές της πυριτίας. Στην περίπτωση αφαίρεσης του πολυμερούς έπειτα από πύρωση στους 700°C οι κορυφές αυτές εξαφανίζονται εντελώς. Στην εικόνα 5.5 εμφανίζεται το φάσμα απορρόφησης για τα τρία διαφορετικά ρυθμιστικά μέσα χρησιμοποιώντας την πολυ(αιθυλεν)ιμίνη μοριακού βάρους 25000. Η εντονότερη κορυφή του φάσματος στα 1046  $\text{cm}^{-1}$  για το δείγμα αργύρου – πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης αντιστοιχεί στην ασύμμετρη δόνηση τάσης της αλυσίδας Si-O-Si. Κατά αντιστοιχία για το δείγμα το οποίο έχει υποστεί πύρωση η κορυφή αυτή εντοπίζεται στα 1085  $\text{cm}^{-1}$ . Η ένταση αυτής της κορυφής αλλά και το χαρακτηριστικό της σχήμα αποτελεί διαγνωστικό παράγοντα για την παρουσία της πυριτίας σε άγνωστης σύστασης δείγμα. Οι συμμετρικές δονήσεις τάσης της αλυσίδας Si-O-Si για τα υλικά αργύρου – πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης και αργύρου - πυριτίας εντοπίζονται στα 796  $\text{cm}^{-1}$  και 805  $\text{cm}^{-1}$  αντίστοιχα. Επιπλέον, η δόνηση κάμψης της αλυσίδας Si-O-Si εντοπίζεται περίπου στα 440  $\text{cm}^{-1}$  <sup>5,6</sup>.

Πίνακας 5.5. Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier. <sup>7,8</sup>

Τύπος Δόνησης	HBPEI	HBPEI-Silica	HBPEI-Ag-Silica	Calcinated Ag-Silica
$\nu_s$ Si-O-H	-	-	3750 (w/b)	-
$\nu_{as}$ NH	3350 (m)	3370 (sh)	3353	-
$\nu_s$ NH	3276 (m)	-	3278 (br)	-
$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub>	2932 (m)	2962 (w)	2970 (w)	-
$\nu_s$ CH <sub>2</sub>	2807 (s)	2853 (w)	2853 (w)	-
$\delta$ NH	1585 (m)	1640 (w)	1646 (w)	-
$\delta_{as}$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-	1524 (w)	1560 (w)	-
$\delta_s$ NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-	1473 (w)	1465 (w)	-
$\nu_{as}$ C-N	1105(m)	1105 (sh)	1105 (s)	-
$\nu_s$ C-N	1045 (m)	op	op	-
$\nu$ Si-O-Si	-	1042 (s)	1060 (s)	1080 (s)
$\nu$ Si-OH, Si-O <sup>-</sup>	-	964 (s)	971 (s)	-
$\delta$ Si-O-Si	-	785 (m)	793 (m)	797 (m)
$\rho$ CH <sub>2</sub>	760 (s)	-	-	-
$\delta$ Si-OH	-	550 (m)	560 (m)	-
$\rho$ Si-O-Si	-	442	452	450

Όπου  $\nu$ : δόνηση τάσης,  $\delta$ : δόνηση κάμψης και  $\rho$ : δόνηση σείσης. Το  $s$  αναφέρεται σε συμμετρική δόνηση και το  $as$  σε ασύμμετρη

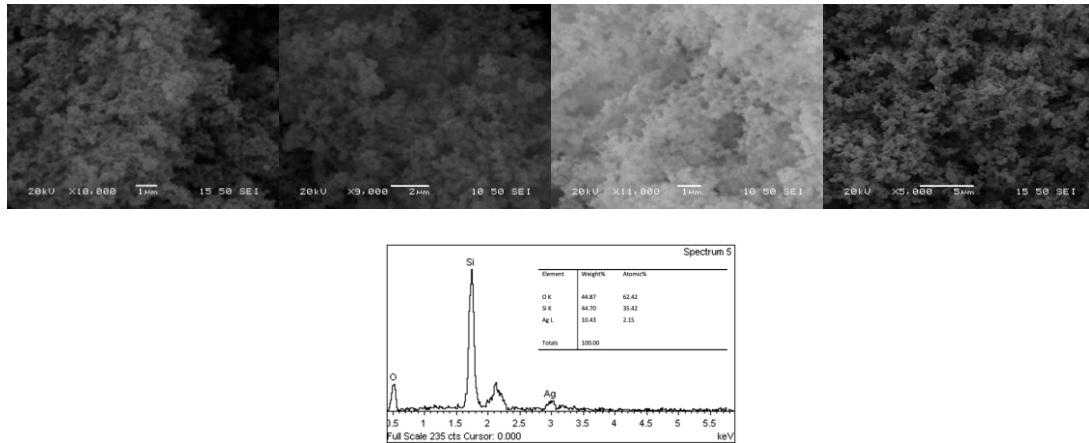


Εικόνα 5.5. Φάσμα Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού *Fourier* για νανοσωματίδια πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)μίνης μοριακού βάρους 25000 για τα τρία ρυθμιστικά διαλύματα.

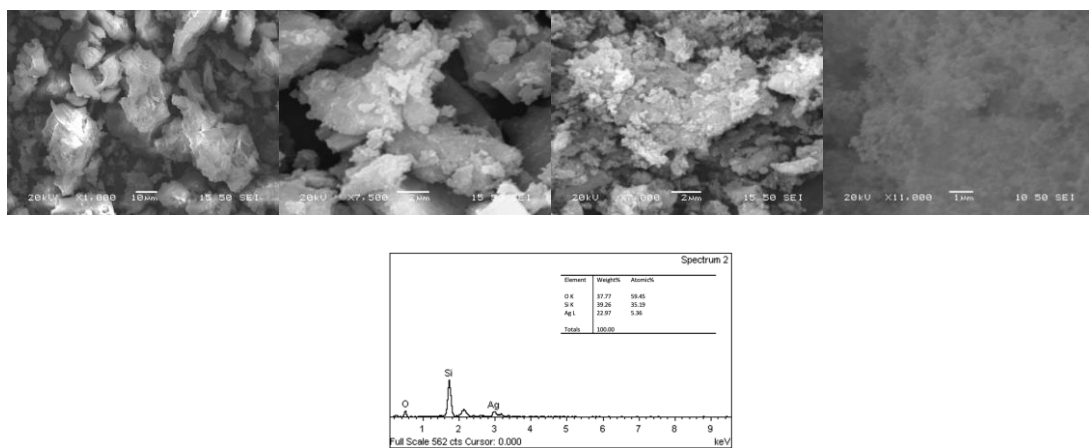
#### Κεφάλαιο 5.3.4. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης-Στοιχειακής Ανάλυσης

Η δομή των σύνθετων υλικών εξετάστηκε μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Στοιχειακής Ανάλυσης. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής παρουσιάζονται στις εικόνες 5.6, 5.7 και 5.8<sup>7,8</sup>. Είναι εμφανές πως το μέσο ρύθμισης του pH επηρεάζει σημαντικά την τελική νανοδομή. Στην περίπτωση των φωσφορικών για όλα τα μοριακά βάρη υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)μίνης τα νανοσωματίδια εμφανίζουν μία σχετικά σφαιρική και ομοιόμορφη δομή. Αντιθέτως, η χρήση των άλλων δύο ρυθμιστικών μέσων, Hepes και Trisma, οδηγεί σε δομές ακανόνιστου σχήματος. Επιπλέον αξίζει να αναφερθεί πως αυξανόμενου του μοριακού βάρους του πολυμερούς αυξάνει η ομοιομορφία ως προς το μέγεθος των νανοδομών. Τέλος,

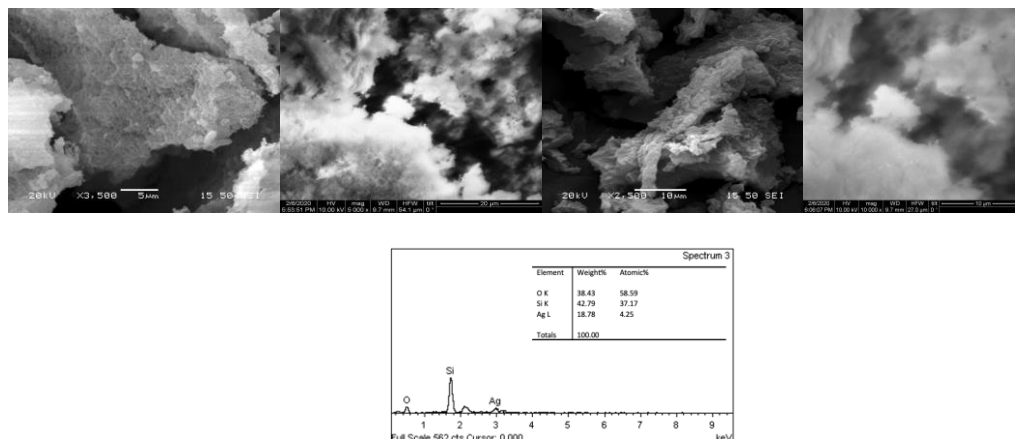
ανεξαρτήτως ρυθμιστικού μέσου, ανιχνεύονται τα βασικά στοιχεία πυρίτιο και άργυρος σε όλα τα δείγματα βάσει στοιχειακής ανάλυσης.



Εικόνα 5.6. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Στοιχειακής ανάλυσης για τα νανοσωματίδια αργύρου-πυριτίας-υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης μοριακών βαρών 2000,5000, 2500 και 750000 από τα αριστερά προς τα δεξιά για συνθέσεις βασισμένες σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών.



Εικόνα 5.7. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Στοιχειακής ανάλυσης για τα νανοσωματίδια αργύρου-πυριτίας-υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης μοριακών βαρών 2000,5000, 2500 και 750000 από τα αριστερά προς τα δεξιά για συνθέσεις βασισμένες σε ρυθμιστικό διάλυμα Ηepes.



Εικόνα 5.8. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Στοιχειακής ανάλυσης για τα νανοσωματίδια αργύρου-πυριτίας-υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης μοριακών βαρών 2000, 5000, 2500 και 75000 από τα αριστερά προς τα δεξιά για συνθέσεις βασισμένες σε ρυθμιστικό διάλυμα Trisma.

### Κεφάλαιο 5.3.5. Αξιολόγηση Καταλυτικών Ιδιοτήτων

Για την αξιολόγηση των καταλυτικών ιδιοτήτων επιλέχθηκαν δύο πρότυπες αντιδράσεις, η αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη και της 4-νιτροανιλίνης σε φαινυλδιαμίνη με τη χρήση του αναγωγικού  $\text{NaBH}_4$ . Όσον αφορά στην πρώτη αντίδραση, η υδρόλυση του βοροϋδριδίου του νατρίου οδηγεί σε αύξηση του pH του διαλύματος, αποπρωτονίωση της 4-νιτροφαινόλης και τον σχηματισμό του ιόντος 4-νιτροφαινόλη. Ο σχηματισμός του ιόντος αυτού επαληθεύεται με φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους μέσω της κορυφής που εμφανίζει στα 400 nm. Στην περίπτωση της 4-νιτροανιλίνης, η κορυφή αυτή εντοπίζεται στα 380nm. Απουσία καταλύτη, η αντίδραση αναγωγής λαμβάνει χώρα εξαιρετικά αργά λόγω απωστικών δυνάμεων μεταξύ των  $\text{BH}_4^-$  και  $4\text{NP}^-$ . Η πορεία της αντίδρασης εξελίσσεται με τελικό σχηματισμό του προϊόντος αμινοφαινόλη. Η πορεία αυτή συνοδεύεται από μείωση της απορρόφησης ιόντος της  $4\text{NP}^-$  στα 400 nm και αύξηση της απορρόφησης της 4-αμινοφαινόλης στα 300 nm επιτρέποντας την παρακολούθησή της. Παρά την ευρεία χρήση της αντίδρασης, παραμένουν αναπάντητα ερωτήματα σχετικά με τον ακριβή μηχανισμό ο οποίος λαμβάνει χώρα. Αξίζει να αναφερθεί η παρεμποδιστική δράση του

διαλυμένου οξυγόνου καθώς παρουσία αυτού σε αρχικό στάδιο δεν επιτρέπει την εκκίνηση της αντίδρασης αναγωγής, ενώ η εμφάνισή του σε δεύτερο στάδιο την αναστέλλει. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην παράλληλη αντίδραση σχηματισμού της νιτροφαινόλης η οποία ευνοείται και εντοπίζεται μέσα από αύξηση της απορρόφησης στα 400 nm. Συνεπώς, η διαδικασία αναγωγής της νιτροφαινόλης ξεκινάει μόνο όταν έχει πλέον καταναλωθεί όλη η ποσότητα του διαθέσιμου οξυγόνου. Για τον σκοπό αυτό προτείνεται συνήθως η απαέρωση των δειγμάτων. Ένας προτεινόμενος μηχανισμός ο οποίος θα εξεταστεί είναι ο ακόλουθος: 1. Ρόφηση αντιδρώντων στην επιφάνεια του καταλύτη (αντίδραση γρήγορη και αντιστρεπτή). 2. Αντίδραση μεταξύ των ροφημένων αντιδρώντων με κινητική ψευδοπρώτης τάξης και 3. Εκρόφηση προϊόντος (αντίδραση γρήγορη και αντιστρεπτή). Ο μηχανισμός αυτός προβλέπει πως το αργό και ρυθμορυθμιστικό στάδιο είναι αυτό της αντίδρασης. Τέλος, ο ρυθμός αναγωγής θεωρείται πρακτικά ανεξάρτητος της συγκεντρώσεως του χρησιμοποιούμενου αναγωγικού καθώς το βορουδρίδιο του νατρίου χρησιμοποιείται σε περίσσεια έναντι της νιτροφαινόλης επιτρέποντας τους υπολογισμούς βάσει αντιδράσεων ψευδο-1<sup>ης</sup> τάξης<sup>9-13</sup>. Οι σταθερές των ρυθμών αντίδρασης και οι συντελεστές γραμμικότητας για την περίπτωση του ρύπου 4-νιτροφαινόλη παρουσιάζονται στον πίνακα 5.6. Αντίστοιχα οι σταθερές των ρυθμών αντίδρασης και οι συντελεστές γραμμικότητας για την περίπτωση του ρύπου 4-νιτροανιλίνη παρουσιάζονται στον πίνακα 5.7. Στις εικόνες 5.9 και 5.10 παρουσιάζονται τυπικά φάσματα για την 4-νιτροανιλίνη και 4-νιτροανιλίνη αντίστοιχα και αφορούν δείγμα πυριτίας - αργύρου - πολυμερούς, το οποίο συντέθηκε με ρυθμιστικό μέσο φωσφορικών και πολυμερές μοριακού βάρους 25000. Η αντίστοιχη μεταβολή της συγκέντρωσης των ρύπων παρουσία αυτού του καταλύτη παρουσιάζεται στην εικόνα 5.11.

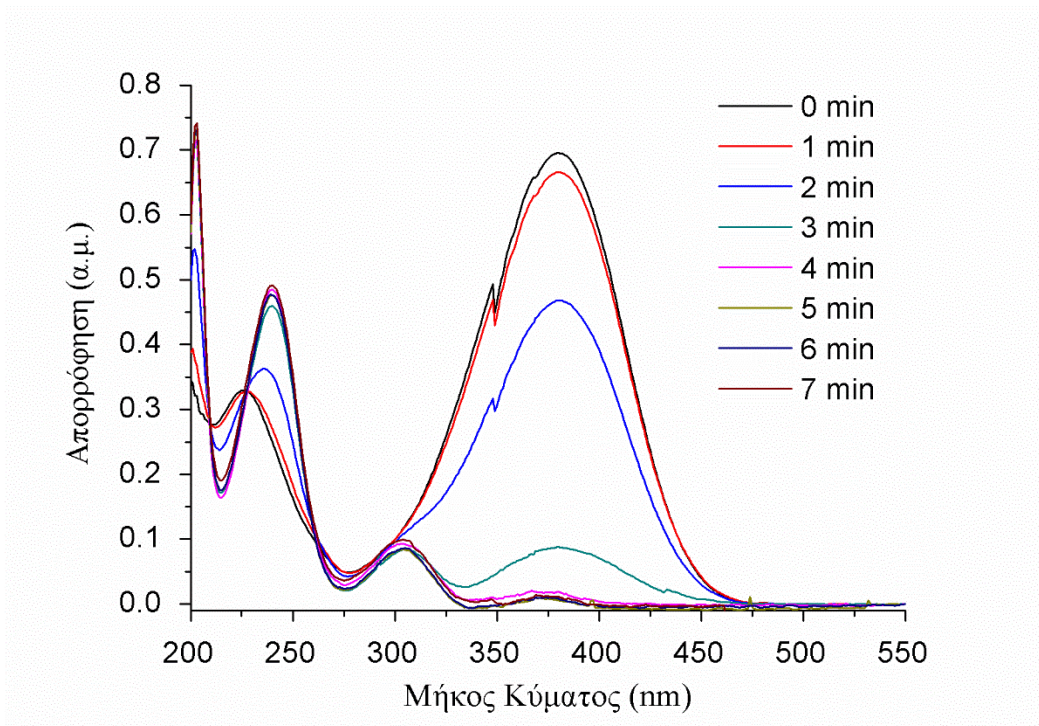
Πίνακας 5.6. Συντελεστές αντίδρασης και γραμμικότητας για την αντίδραση αναγωγής του ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη. <sup>7,8</sup>

4-nitrophenol reduction	k (s <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
Ag-2000-H	-0,0066	0,98603
Ag-2000-T	-0,0117	0,97281
Ag-2000-P	-0,0199	0,94508
Ag-5000-H	-0,0062	0,97534
Ag-5000-T	-0,0103	0,99668
Ag-5000-P	-0,0082	0,94446
Ag-25000-H	-0,009	0,94995
Ag-25000-T	-0,009	0,97246
Ag-25000-P	-0,0205	0,92134
Ag-750000-H	-0,0066	0,98456
Ag-750000-T	-0,0184	0,96252
Ag-750000-P	-0,0267	0,98517
Ag-2000-H-C	-0,0213	0,90459
Ag-2000-T-C	-0,0089	0,96961
Ag-2000-P-C	-0,0123	0,98676
Ag-5000-H-C	-0,0271	0,95951
Ag-5000-T-C	-0,0169	0,96965
Ag-5000-P-C	-0,0063	0,92089
Ag-25000-H-C	-0,0217	0,99606
Ag-25000-T-C	-0,0178	0,96688
Ag-25000-P-C	-0,024	0,99111
Ag-750000-H-C	-0,0294	0,96863
Ag-750000-T-C	-0,0149	0,92474
Ag-750000-P-C	-0,0181	0,97328

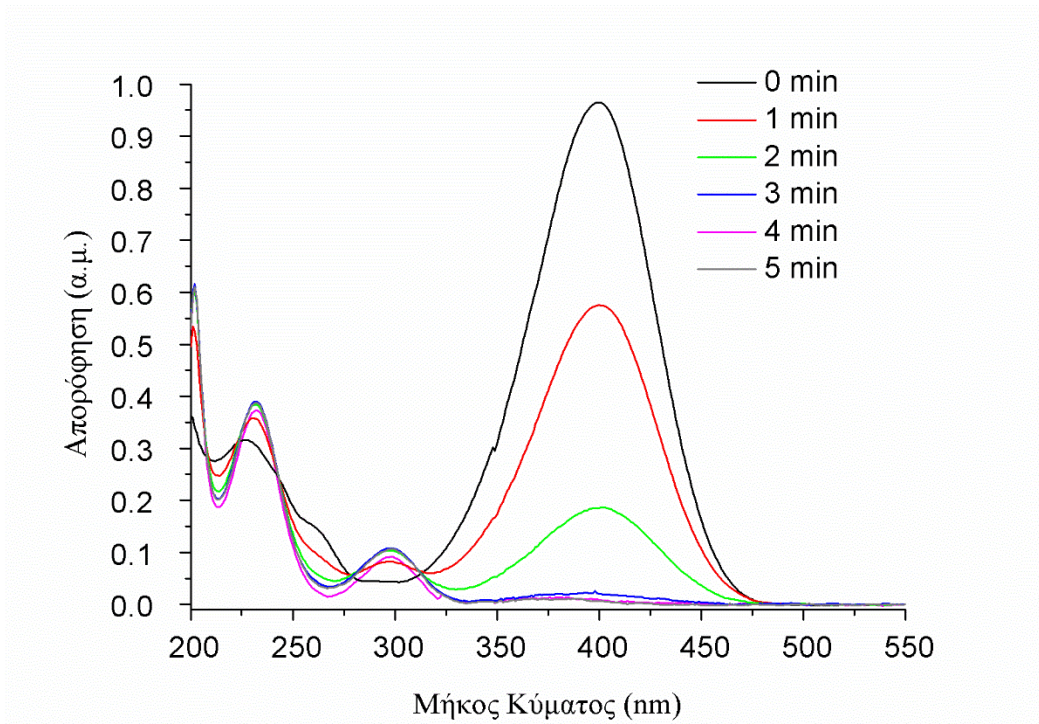


Πίνακας 5.7. Συντελεστές αντίδρασης και γραμμικότητας για την αντίδραση αναγωγής του ρύπου 4-νιτροανιλίνη σε φαινυλδιαμίνη. <sup>7,8</sup>

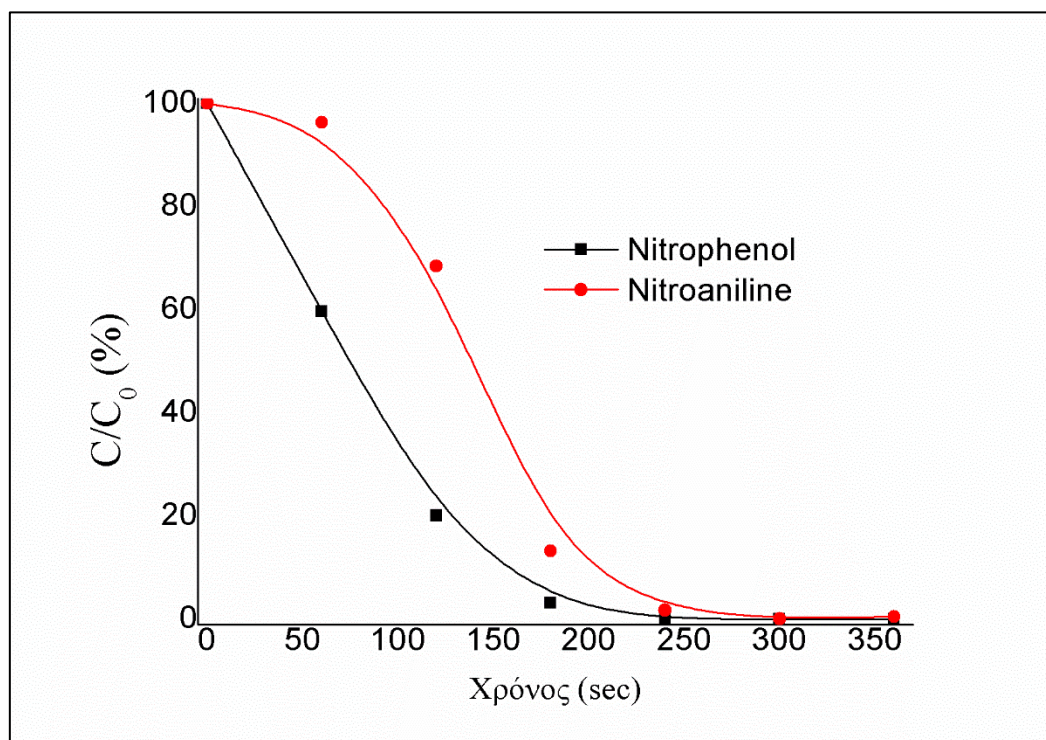
4-nitroaniline reduction	k (s <sup>-1</sup> )	r <sup>2</sup>
Ag-2000-H	-0,0131	0,95033
Ag-2000-T	-0,0133	0,92117
Ag-2000-P	-0,0186	0,93312
Ag-5000-H	-0,0076	0,9622
Ag-5000-T	-0,0085	0,91881
Ag-5000-P	-0,0089	0,93267
Ag-25000-H	-0,0071	0,9556
Ag-25000-T	-0,009	0,9549
Ag-25000-P	-0,011	0,85038
Ag-75000-H	-0,009	0,94232
Ag-75000-T	-0,0134	0,92531
Ag-75000-P	-0,0113	0,88634
Ag-2000-H-C	-0,0119	0,98077
Ag-2000-T-C	-0,0102	0,99122
Ag-2000-P-C	-0,0117	0,98096
Ag-5000-H-C	-0,025	0,89056
Ag-5000-T-C	-0,035	0,9261
Ag-5000-P-C	-0,0045	0,75507
Ag-25000-H-C	-0,0342	0,98993
Ag-25000-T-C	-0,0235	0,99171
Ag-25000-P-C	-0,0241	0,9775
Ag-75000-H-C	-0,0131	0,90123
Ag-75000-T-C	-0,0119	0,9549
Ag-75000-P-C	-0,0199	0,9661



Εικόνα 5.9. Φάσμα απορρόφησης κατά τη διάρκεια Αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροανιλίνη σε φαινυλδιαμίνη.<sup>7,8</sup>



Εικόνα 5.10. Φάσμα απορρόφησης κατά τη διάρκεια Αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη.<sup>7,8</sup>

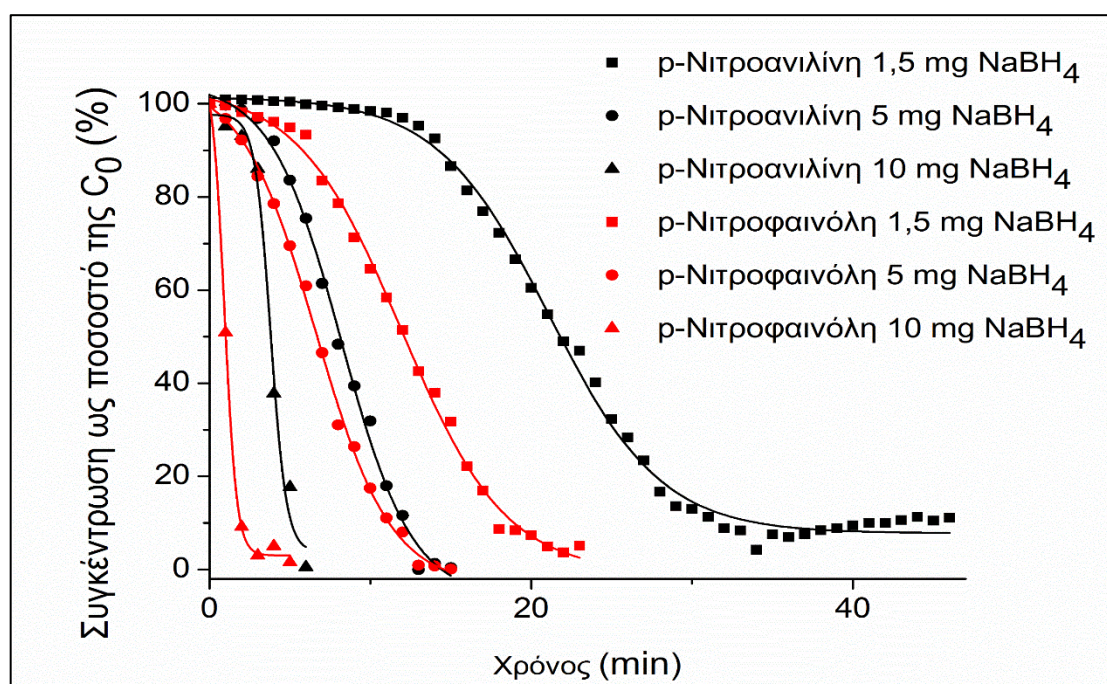


Εικόνα 5.11. Μεταβολή των συγκεντρώσεων των ρύπων ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης συναρτήσει του χρόνου. <sup>7,8</sup>

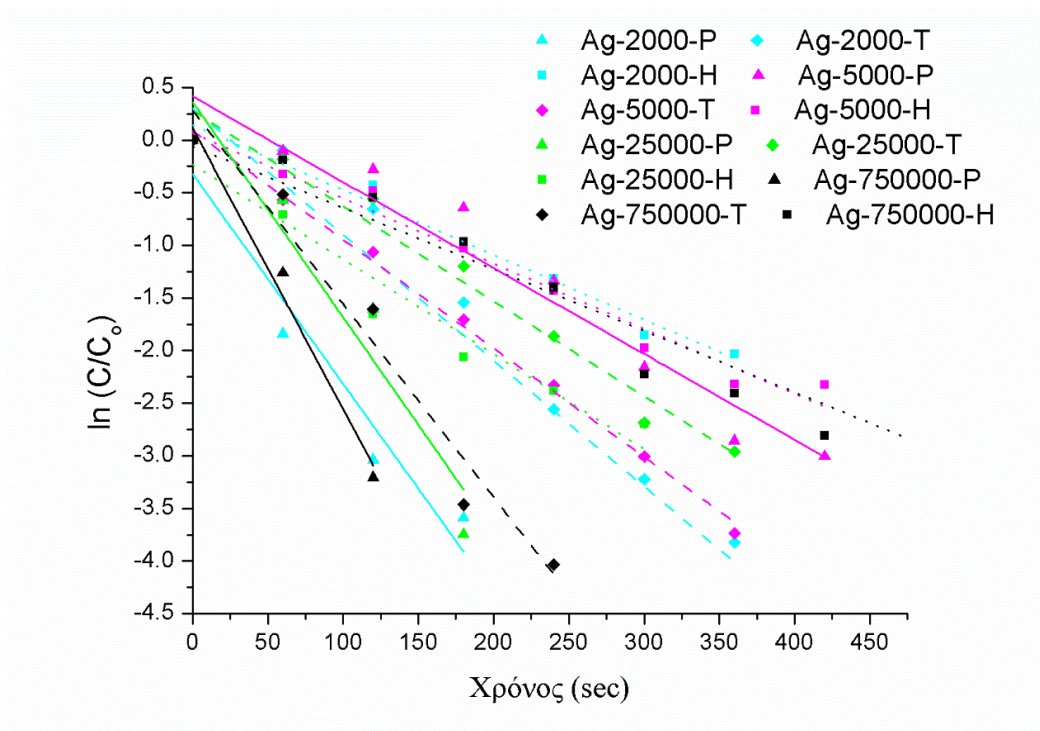
Απουσία καταλυτών, καμία εκ των δύο αντιδράσεων δεν προχωράει με ικανοποιητικό ρυθμό<sup>6</sup>. Με την προσθήκη των καταλυτών παρατηρείται ένας σταδιακός αποχρωματισμός των δειγμάτων που περιέχουν τους ρύπους. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί πως για χαμηλές συγκεντρώσεις αναγωγικού μέσου, βοροϋδριδίου του νατρίου, αυτό επηρεάζει σημαντικά την κινητική των αντιδράσεων (εικόνα 5.12). Για τον σκοπό αυτό είναι ιδιαίτερα κρίσιμη η εξασφάλιση περίσσειας του αναγωγικού μέσου σε σχέση με τον ρύπο. Η χρήση συγκεντρώσεων βοροϋδριδίου του νατρίου χαμηλότερων από 1.5 mg δεν επιτρέπει την επαρκώς ταχεία αναγωγή των ρύπων. Εξετάζοντας τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις αναγωγικού μέσου (1.5 mg, 5 mg και 10 mg) προκύπτει πως ο χρόνος αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης και της 4-νιτροανιλίνης είναι 3-21 min και 4-35 min αντίστοιχα. Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του αναγωγικού μέσου δεν επηρεάζει την κινητική της αντίδρασης. Συνεπώς, η ποσότητα των 15 mg αναγωγικού μέσου που χρησιμοποιείται για τη

μελέτη καταλυτικών ιδιοτήτων είναι επαρκής προκειμένου να εξασφαλίζεται περίσσεια, με αποτέλεσμα οι κινητικές αναγωγής των ρύπων να θεωρούνται ψευδοπρώτης τάξης.

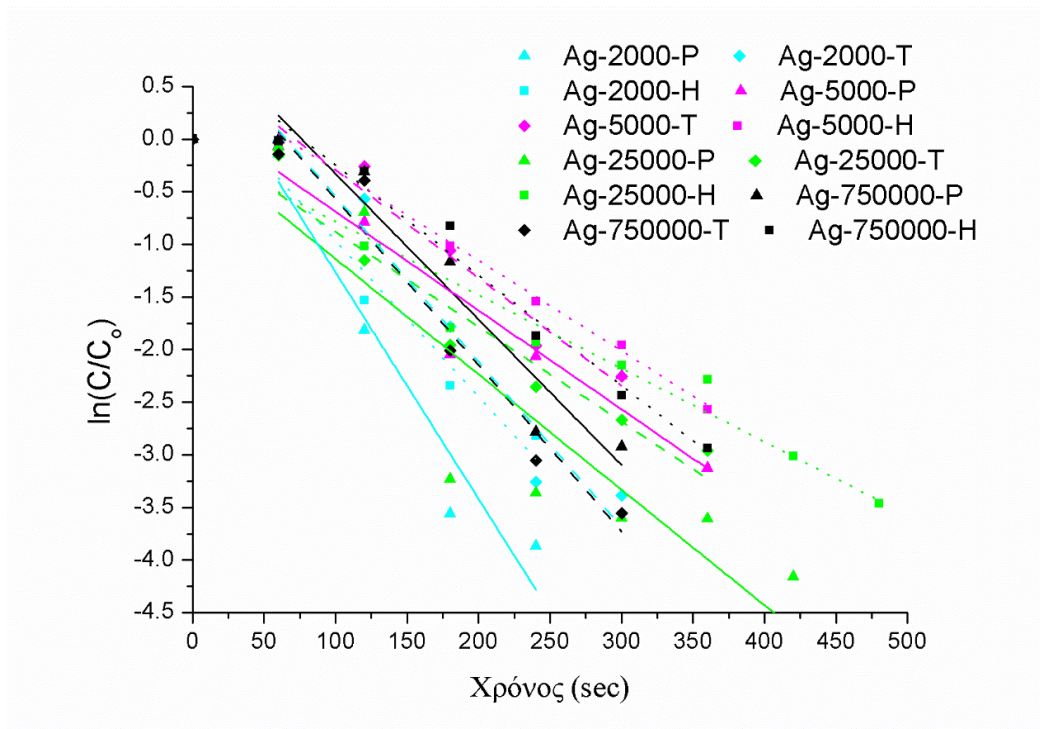
Η συσχέτιση του χρόνου της αντίδρασης (s) με τον λογαριθμικό λόγο απορρόφησης σε δεδομένη χρονική στιγμή προς την αρχική απορρόφηση  $\ln(C/C_0)$  παρουσιάζεται στην εικόνα 5.13 και 5.14 για το ρύπο 4-νιτροφαινόλη και 4-νιτροανιλίνη αντίστοιχα. Οι σταθερές ρυθμού αντίδρασης όπως συνοψίζονται στους πίνακες 5.6 και 5.7 υπολογίζονται από την κλίση αυτών των διαγραμμάτων στην περιοχή γραμμικότητας. Στην περίπτωση της 4-νιτροφαινόλης οι τιμές των σταθερών αντίδρασης κυμαίνονται από  $6.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  έως  $2.67 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  για την 4-νιτροφαινόλη και από  $7.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  έως  $1.86 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  για την 4-νιτροανιλίνη.



Εικόνα 5.12. Επίδραση της ποσότητας αναγωγικού στην Κινητική Αναγωγής των ρύπων. <sup>7,8</sup>

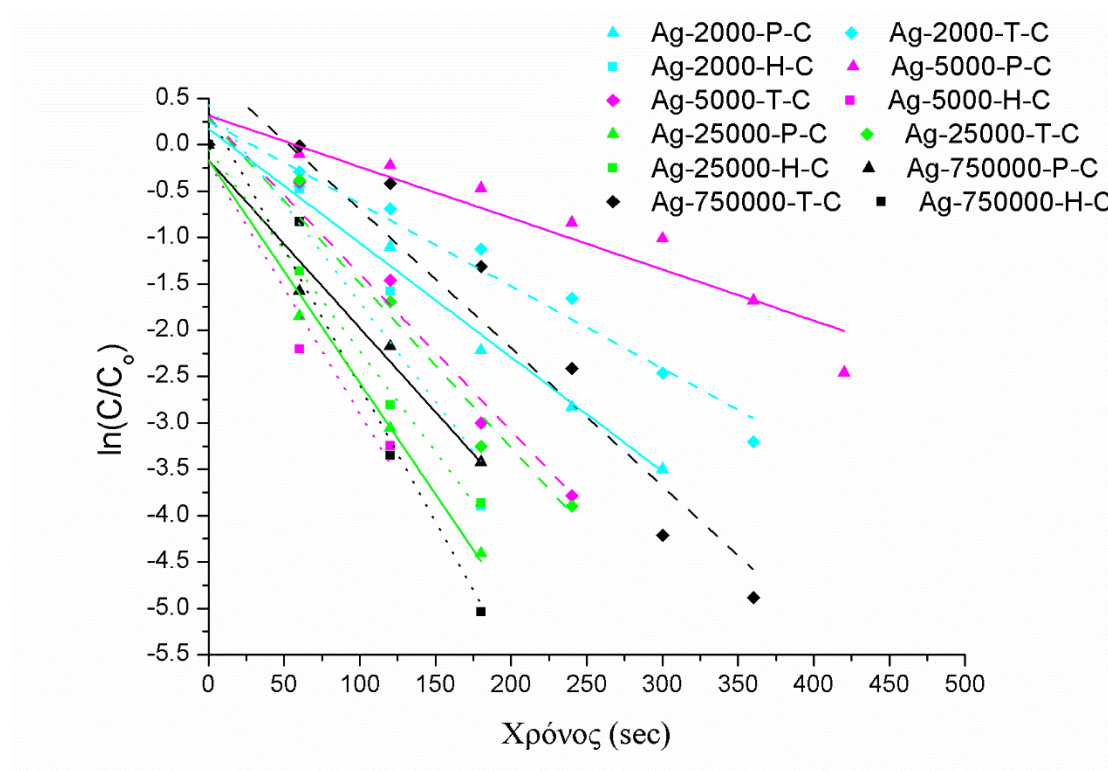


Εικόνα 5.13. Λογαριθμική μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου 4-νιτροφαινόλης. <sup>7,8</sup>

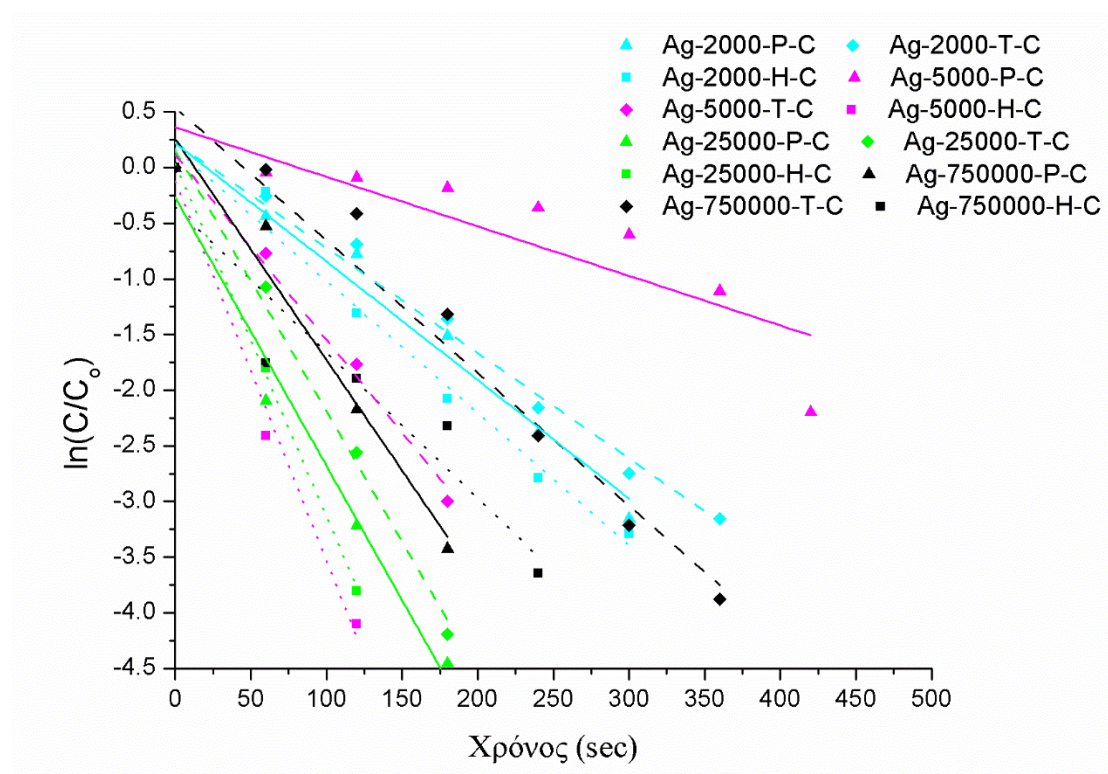


Εικόνα 5.14. Λογαριθμική μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου 4-νιτροανιλίνη. <sup>7,8</sup>

Η καταλυτική συμπεριφορά των δειγμάτων έπειτα από αφαίρεση του πολυμερούς μέσω πύρωσης παρουσιάζεται στην εικόνα 5.15 και στην εικόνα 5.16 για τους ρύπους 4-νιτροφαινόλη και 4-νιτροανιλίνη αντίστοιχα. Στις περιπτώσεις αυτές οι τιμές των σταθερών αντίδρασης κυμαίνονται από  $6.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  έως  $2.94 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  για το ρύπο 4-νιτροφαινόλη και μεταξύ  $4.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  έως  $3.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  για την 4-νιτροανιλίνη.



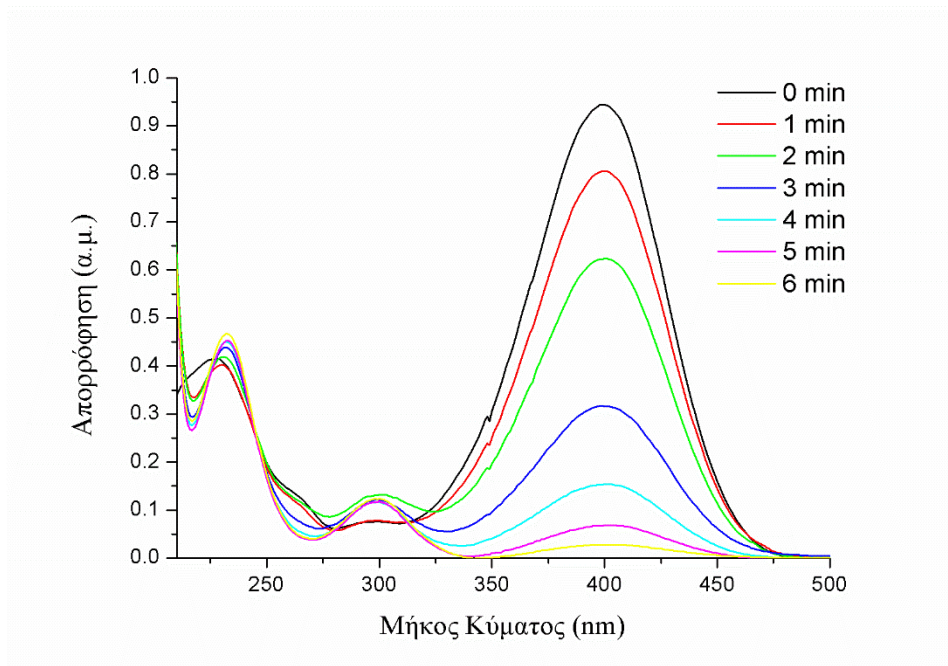
Εικόνα 5.15. Λογαριθμική μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου 4-νιτροφαινόλης για τα δείγματα έπειτα από πύρωση.<sup>7,8</sup>



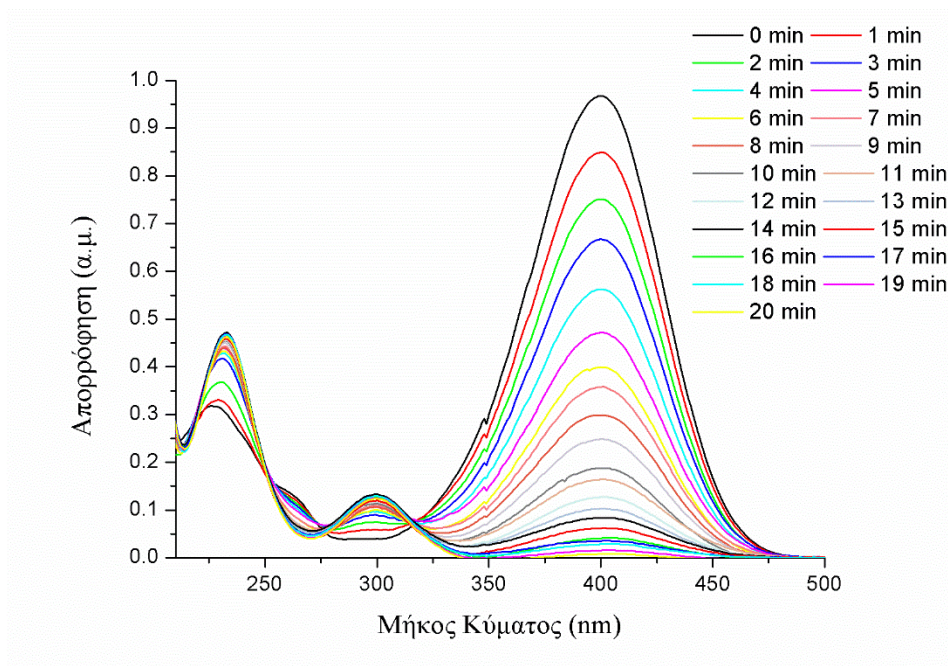
Εικόνα 5.16. Λογαριθμική μεταβολή της συγκέντρωσης του ρύπου 4-νιτροανιλίνη έπειτα από πύρωση. <sup>7,8</sup>

### Κεφάλαιο 5.3.6. Ανάκτηση και Επαναχρησιμοποίηση Καταλύτη

Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά ενός καταλύτη είναι η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής του. Για το σκοπό αυτό επιχειρείται μετά το πέρας του πρώτου καταλυτικού κύκλου, η ανάκτηση του καταλύτη μέσω φυγοκέντρησης και η επαναχρησιμοποίησή του σε νέο διάλυμα ρύπου. Το φάσμα απορρόφησης για το δεύτερο καταλυτικό κύκλο παρουσιάζεται στην εικόνα 5.17. Είναι εμφανές πως σε διάστημα 6 min η συγκέντρωση του ρύπου μειώνεται σημαντικά. Συνεπώς, ο καταλύτης δύναται να επαναχρησιμοποιηθεί. Λαμβάνοντας υπόψη τα ενθαρρυντικά αυτά αποτελέσματα, ο καταλύτης ανακτάται εκ νέου και επαναχρησιμοποιείται. Το φάσμα απορρόφησης για τον τρίτο καταλυτικό κύκλο παρουσιάζεται στην εικόνα 5.18.



Εικόνα 5.17. Φάσμα απορρόφησης κατά το δεύτερο καταλυτικό κύκλο. <sup>7,8</sup>



Εικόνα 5.18. Φάσμα απορρόφησης κατά τον τρίτο καταλυτικό κύκλο. <sup>7,8</sup>



## Κεφάλαιο 5.4. Συμπεράσματα

Στην ενότητα αυτή παρουσιάστηκε η βιομημητική σύνθεση υβριδικών οργανικών ανόργανων νανοϋλικών με πυρήνα τον άργυρο και κέλυφος πυριτίας αξιοποιώντας τη δενδριτική δομή και τον αναγωγικό χαρακτήρα της υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης. Το μοριακό βάρος των πολυμερών επηρεάζει σημαντικά την κινητική αναγωγής των ιόντων αργύρου σε στοιχειακό άργυρο. Τα υλικά αυτά επέδειξαν εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες στην περίπτωση αναγωγής δύο οργανικών ρύπων, της 4-νιτροφαινόλης και της 4-νιτροανιλίνης. Η αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης σε αμινοφαινόλη και της 4-νιτροανιλίνης σε φαινυλδιαμίνη ολοκληρώνονται παρουσία καταλύτη και περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου σε διάστημα 6 min. Οι χρόνοι αυτοί μειώνονται στα 2min στα δείγματα στα οποία έχει αφαιρεθεί το πολυμερές. Επιπλέον, τα υλικά αυτά είναι επαναχρησιμοποιούμενα για τρεις συνολικά καταλυτικούς κύκλους χωρίς να απαιτούν ενδιάμεσο στάδιο καθαρισμού και χωρίς να εμφανίζουν σημάδια δηλητηρίασης. Τέλος, το σημαντικότερο πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι προσφέρει αποδοτικούς καταλύτες απουσία υψηλών θερμοκρασιών αλλά και τοξικών παραγόντων πέραν του πολυμερούς. Στα μειονεκτήματα της πειραματικής αυτής σειράς αξίζει να αναφερθεί η επίδραση του ρυθμιστικού διαλύματος στην τελική νανοδομή. Πιο συγκεκριμένα, στις περιπτώσεις κατά τις οποίες χρησιμοποιήθηκε ρυθμιστικό διάλυμα Hepes ή Trisma τα νανοσωματίδια πυριτίας εμφάνισαν ακανόνιστο μέγεθος και σχήμα σε αντίθεση με την περίπτωση κατά την οποία χρησιμοποιήθηκε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών. Επιπλέον, η σταθερότητα των αιωρημάτων για μεγάλους χρόνους αντίδρασης αποτελεί ένα παραμένον θέμα προς επίλυση.

## Κεφάλαιο 5.5. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

- (1) Arkas, M.; Tsiourvas, D. Organic/Inorganic Hybrid Nanospheres Based on Hyperbranched Poly(Ethylene Imine) Encapsulated into Silica for the Sorption of Toxic Metal Ions and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *170* (1), 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.031>.
- (2) Mulfinger, L.; Solomon, S. D.; Bahadory, M.; Jeyarajasingam, A. V.; Rutkowsky, S.

A.; Boritz, C. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84* (2), 322. <https://doi.org/10.1021/ed084p322>.

(3) Amirjani, A.; Koochak, N. N.; Haghshenas, D. F. Investigating the Shape and Size-Dependent Optical Properties of Silver Nanostructures Using UV–Vis Spectroscopy. *J. Chem. Educ.* **2019**, *96* (11), 2584–2589. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.9b00559>.

(4) Tzounis, L.; Contreras-Caceres, R.; Schellkopf, L.; Dr. Jehnichen, D.; Fischer, D.; Cai, C.; Uhlmann, P.; Stamm, M. Controlled Growth of Ag Nanoparticles Decorated onto the Surface of SiO<sub>2</sub> Spheres: A Nanohybrid System with Combined SERS and Catalytic Properties. *RSC Advances* **2014**, *4*. <https://doi.org/10.1039/C4RA00121D>.

(5) Smith, B. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*; CRC Press: Boca Raton, 1998. <https://doi.org/10.1201/9780203750841>.

(6) Kitsou, I.; Panagopoulos, P.; Maggos, Th.; Arkas, M.; Tsetsekou, A. Development of SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanospheres for Catalytic Applications. *Applied Surface Science* **2018**, *441*, 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.008>.

(7) Arkas, M.; Douloudi, M.; Nikoli, E.; Karountzou, G.; Kitsou, I.; Kavetsou, E.; Korres, D.; Vouyiouka, S.; Tsetsekou, A.; Giannakopoulos, K.; Papageorgiou, M. Investigation of Two Bioinspired Reaction Mechanisms for the Optimization of Nano Catalysts Generated from Hyperbranched Polymer Matrices. *Reactive and Functional Polymers* **2022**, *174*, 105238. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105238>.

(8) Arkas, M.; Douloudi, M.; Nikoli, E.; Karountzou, G.; Kitsou, I.; Kavetsou, E.; Korres, D.; Vouyiouka, S.; Tsetsekou, A.; Giannakopoulos, K.; Papageorgiou, M. Additional Data on the Investigation of the Reaction Mechanisms for the Production of Silica Hyperbranched Polyethylene Imine Silver Nanoparticle Composites. *Data in Brief* **2022**, *43*, 108374. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2022.108374>.

(9) Strachan, J.; Barnett, C.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T. 4-Nitrophenol Reduction: Probing the Putative Mechanism of the Model Reaction. *ACS Catal.* **2020**, *10* (10), 5516–5521. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00725>.

(10) Menumerov, E.; Hughes, R. A.; Neretina, S. Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol: A Quantitative Assessment of the Role of Dissolved Oxygen in Determining the Induction Time. *Nano Lett.* **2016**, *16* (12), 7791–7797. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03991>.

(11) Ballauff, M.; Lu, Y. “Smart” Nanoparticles: Preparation, Characterization and

Applications. *Polymer* **2007**, *48* (7), 1815–1823.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.004>.

(12) Wunder, S.; Polzer, F.; Lu, Y.; Mei, Y.; Ballauff, M. Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (19), 8814–8820.  
<https://doi.org/10.1021/jp101125j>.

(13) Din, M. I.; Khalid, R.; Hussain, Z.; Najeeb, J.; Sahrif, A.; Intisar, A.; Ahmed, E. Critical Review on the Chemical Reduction of Nitroaniline. *RSC Adv.* **2020**, *10* (32), 19041–19058.  
<https://doi.org/10.1039/D0RA01745K>.

## **Κεφάλαιο 6. Σύνθεση νανοδομών με πυρήνα υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης – πυριτίας και κέλυφος συμπλόκων αργύρου (HBPEI-SiO<sub>2</sub>@Ag) με καταλυτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες**

### **Κεφάλαιο 6.1. Σύνοψη εργασίας**

Ο στόχος της παρούσας πειραματικής ενότητας συνοψίζεται στη σύνθεση πολυλειτουργικών υβριδικών υλικών με καταλυτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες με δομή πυρήνα-κελύφους. Το εσωτερικό των υλικών αυτών αποτελείται από νανοσωματίδια πυριτίας, τα οποία αποτελούν αδρανές υπόστρωμα για νανοσωματίδια συμπλόκων αργύρου. Η σύνθεση τους βασίζεται σε δυο διαδοχικά στάδια, τη βιομιμητική σύνθεση του πυρήνα και τη βιομιμητική σύνθεση του κελύφους. Τόσο ο πυρήνας όσο και το κέλυφος συντίθενται σε πολυμερική μήτρα υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης. Οι παράμετροι που εξετάζονται είναι ο ρόλος της συγκέντρωσης του ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών κατά τη σύνθεση του πυρήνα, έχοντας καταλήξει πλέον έπειτα από δοκιμές πως το διάλυμα φωσφορικών ευνοεί τη σύνθεση νανοσφαιριδίων πυριτίας έναντι άλλων βιολογικών ρυθμιστικών μέσων όπως το Herpes και Trisma, ενώ μελετάται επίσης η επίδραση πρόσθετων αναγωγικών μέσων στην τελική νανοδομή του σύνθετου υλικού<sup>22,35</sup>. Ο χαρακτηρισμός των νανοδομών πραγματοποιείται μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης, φασματοσκοπίας ορατού – υπεριώδους, φασματοσκοπίας υπερίθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier, περίθλασης ακτίνων-X και το επιφανειακό φορτίο των υλικών εξετάζεται μέσω ανάλυσης ζ-δυναμικού. Επίσης, μελετώνται οι καταλυτικές ιδιότητες των υλικών μέσα από την πρότυπη αντίδραση αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου. Τέλος, εξετάζεται η αντιμικροβιακή δράση των υλικών αυτών έναντι των μικροοργανισμών *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *E. coli* και *E. faecalis* με τη μέθοδο διάχυσης δίσκων και τον υπολογισμό της Ελάχιστης Ανασταλτικής Πυκνότητας (ΕΑΠ). Τα αποτελέσματα των ελέγχων αυτών έδειξαν πως τα σύνθετα υλικά πυριτίας αργύρου αποτελούνται από σχεδόν σφαιρικούς πυρήνες πυριτίας με μέση διάμετρο 200 nm στους οποίους βρίσκονται ομοιόμορφα διεσπαρμένα νανοσωματίδια αργύρου

διαμέτρου 10 nm. Τα υλικά που προκύπτουν εμφανίζουν εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες οδηγώντας σε πλήρη διάσπαση του υδατικού ρύπου, είναι επαναχρησιμοποιούμενα για τουλάχιστον 3 συνολικά συνεχόμενους κύκλους, ενώ διαθέτουν αντιμικροβιακή δράση έναντι των μικροοργανισμών *P. aeruginosa* και *E. coli*.

## Κεφάλαιο 6.2. Εισαγωγή

Η παρούσα ενότητα περιγράφει τα περιβαλλοντικά ζητήματα τα οποία καλείται να επιλύσει η επιστημονική κοινότητα μέσα από τη σύνθεση καινοτόμων υλικών με στόχο τη διασφάλιση της ποιότητας των υδάτων αλλά και τις προσπάθειες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα στην κατεύθυνση αυτή. Ο χρόνος συγγραφής του κειμένου αυτού συμπίπτει με την πάροδο μισού αιώνα από τη θεσμοθέτηση των πρώτων περιβαλλοντικών πακέτων δράσεων. Έκτοτε, οι δράσεις αυτές έχουν τροποποιηθεί και εμπλουτιστεί κατάλληλα έτσι ώστε να καλύπτουν τις ανάγκες των σύγχρονων κοινωνιών. Πραγματοποιείται συστηματική καταγραφή δυνητικά επικίνδυνων ουσιών ενώ θεσπίζονται τα ανώτατα επιτρεπτά όρια ανίχνευσης αυτών των ουσιών στο περιβάλλον με τελικό αποδέκτη τον άνθρωπο. Ο κύριος στόχος των θεσμοθετημένων αυτών κανόνων είναι η δημιουργία ενός ισορροπημένου πλαισίου εξοικονόμησης των φυσικών πόρων, μέσω της θέσπισης υψηλών προδιαγραφών για την επίδραση της ανθρώπινης δραστηριότητας στην ποιότητα των υδάτινων οικοσυστημάτων αλλά και του αέρα, χωρίς όμως να περιορίζεται η βιομηχανική δραστηριότητα. Ουσιαστικά απαιτείται η εύρεση της λεπτής αυτής ισορροπίας κατά την οποία η διαδικασία παραγωγής θα βασίζεται σε αυστηρά περιβαλλοντικά πρωτόκολλα χωρίς όμως αυτή η συμμόρφωση να μειώνει το ρυθμό παραγωγής σε βαθμό που να μην μπορεί να ικανοποιηθεί η μεγάλη πληθυσμιακή μερίδα. Για τον σκοπό αυτό, δίνονται κίνητρα στα τμήματα έρευνας και ανάπτυξης του βιομηχανικού τομέα αλλά και στην επιστημονική κοινότητα για έρευνα σχετικά με την αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, τη μείωση όσο το δυνατόν του όγκου πρώτων υλών αλλά και την αναβάθμιση της παραγωγικής διαδικασίας με στόχο τη μείωση του περιβαλλοντικού της αποτυπώματος αλλά και τη διασφάλιση της ποιότητας του αέρα και των υδάτινων οικοσυστημάτων<sup>1</sup>.

Οι υδάτινοι ρύποι περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων οργανικές ενώσεις όπως οι φαινόλες. Ίχνη αυτών των ουσιών ανιχνεύονται στα υδατικά παραπροϊόντα πολλών βιομηχανικών διεργασιών συμπεριλαμβανομένων των βιομηχανιών παρασκευής φαρμακευτικών προϊόντων, επεξεργασίας δερμάτων, χημικών και πετροχημικών προϊόντων. Οι ενώσεις αυτές συνιστούν απειλή για τα υδατικά οικοσυστήματα. Η 4-νιτροφαινόλη ή p-νιτροφαινόλη αποτελεί μία ιδιαίτερα τοξική, υδατοδιαλυτή ουσία με συσσωρευτικό χαρακτήρα. Η υψηλή της τοξικότητα αλλά και η υδατοδιαλυτότητά της, καθιστά μη αποδοτικές τις συμβατικές βιολογικές μεθόδους απομάκρυνσής της από υδάτινα μέσα απαιτώντας προηγμένες μεθόδους καθαρισμού. Ταυτόχρονα αποτελεί πρόδρομη ένωση απαραίτητη για πολλές χημικές αντιδράσεις βιομηχανικού ενδιαφέροντος, όπως η σύνθεση της παρακεταμόλης<sup>2-8</sup>.

Σε περιόδους υγειονομικών κρίσεων, όπως η πρόσφατη πανδημία Covid- 19, παρατηρείται αυξημένη ζήτηση για δραστικές ουσίες. Προκειμένου να ικανοποιηθούν οι ανάγκες αυτές σε ποσότητα παραγόμενων προϊόντων, οι νομοθεσίες τροποποιούνται κατάλληλά έτσι ώστε να επιταχύνονται οι γραμμές παραγωγής. Η αύξηση των παραγόμενων προϊόντων με τη σειρά της επιβαρύνει τα υδάτινα οικοσυστήματα. Συνεπώς, είναι επιτακτική η ανάγκη εξεύρεσης βιώσιμων μεθόδων απομάκρυνσης των υδατινών ρυπαντών και ιδίως των οργανικών<sup>9</sup>.

Οι μέθοδοι διαχείρισης που προτείνονται για τη διαχείριση οργανικών ρύπων περιλαμβάνουν ηλεκτροχημικές διεργασίες<sup>5</sup>, συστήματα μεμβρανών μικροδιήθησης<sup>3</sup>, διατάξεις οξειδωσης<sup>4</sup>, διατάξεις φωτο-οξειδωσης<sup>10</sup>, καταλυτικές διεργασίες<sup>11,12</sup> αλλά και την αξιοποίηση φωτοκαταλυτικών υλικών<sup>13,14</sup>. Οι φωτοκαταλύτες αποτελούν μία ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία υλικών καθώς αξιοποιούν μία ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, την ηλιακή ακτινοβολία, προκειμένου να ενεργοποιηθούν και να επιταχύνουν αντιδράσεις αποδόμησης οργανικών ρύπων<sup>15</sup>. Για το λόγο αυτό πραγματοποιούνται προσπάθειες σύνθεσης οικονομικών, φιλικών όσο το δυνατόν προς το περιβάλλον, αποδοτικών και επαναχρησιμοποιούμενων φωτοκαταλυτικών υλικών.

Σε όρους φωτοκαταλυτικής απόδοσης τα νανοσωματίδια συμπλόκων αργύρου αποτελούν ιδιαίτερα αποδοτικά υλικά<sup>16</sup>. Στα υλικά αυτά συμπεριλαμβάνεται ο φωσφορικός άργυρος ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ), ο οποίος έχει χρησιμοποιηθεί για την αποδόμηση διάφορων οργανικών ρύπων<sup>13</sup>, τα οξειδία αργύρου ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), αλλά και ο ανθρακικός άργυρος ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ )<sup>13,15,17-19</sup>. Το κυριότερο μειονέκτημα των υλικών αυτών είναι η φωτοευαισθησία. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα τα φωτοκαταλυτικά νανοσωματίδια αργύρου συχνά ακινητοποιούνται σε υποστρώματα<sup>20</sup>, θυσιάζοντας μεν εν μέρει την φωτοκαταλυτική τους απόδοση αυξάνοντας δε τη σταθερότητά τους. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται ένας αποδοτικός και επαναχρησιμοποιούμενος φωτοκαταλύτης για την αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου. Το υβριδικό αυτό υλικό πυρήνα – κελύφους αποτελείται από ένα βιομημητικά παραγόμενο πυρήνα πυριτίας στον οποίο έχουν ακινητοποιηθεί νανοσωματίδια συμπλόκων αργύρου ( $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ ). Η πυριτία αποτελεί ένα από τα συνηθέστερα υποστρώματα για την ακινητοποίηση μεταλλικών νανοσωματιδίων, συμπεριλαμβανομένων των νανοσωματιδίων αργύρου για καταλυτικές<sup>21,22</sup> και φωτοκαταλυτικές εφαρμογές<sup>16,23</sup>. Ο ρόλος που επιτελεί ο πυρήνας πυριτίας είναι να αποτρέπει τη φωτοδιάβρωση και συνεπώς την απενεργοποίηση των καταλυτών<sup>24</sup>. Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη τις αντιμικροβιακές ιδιότητες που παρουσιάζουν εν γένει τα νανοσωματίδια αργύρου, εξετάζεται η αντιμικροβιακή δράση των υλικών αυτών έναντι τεσσάρων βακτηρίων: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, and *Pseudomonas aeruginosa*<sup>25,26</sup>.

## Κεφάλαιο 6.3. Υλικά και Μέθοδοι

### Κεφάλαιο 6.3.1. Υλικά

Η υπερδιακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη (HBPEI) με μέσο μοριακό βάρος,  $M_w=25,0000$ , αλλά και το τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο (TEOS) καθαρότητας >99% αγοράστηκαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich. Το πρόδρομο αντιδραστήριο για τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου, ο νιτρικός άργυρος, αγοράστηκε από την εταιρεία Alfa Aesar. Ο υδατικός ρύπος 4-νιτροφαινόλη αγοράστηκε από την εταιρεία Acros Organics. Το ασκορβικό οξύ αγοράστηκε από την εταιρεία Merck, το βοροϋδρίδιο του

νατρίου από την εταιρεία Chem-Lab ενώ το διττανθρακικό νάτριο και το υδροχλωρικό οξύ συγκέντρωσης 37% από την εταιρεία Emsure. Το αλκοολούχο ποτό είναι προϊόν κοινής ονομασίας εμπορίου, ούισκι. Οι καλλιέργειες των πρότυπων στελεχών που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στο Εργαστήριο Μικροβιολογίας της Ιατρικής Σχολής στο Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών με κωδικούς: *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 και *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853. Όλες οι ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν όπως παραλήφθησαν και χωρίς περαιτέρω προεργασία. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό.

### Κεφάλαιο 6.3.2. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Νανοδομών

Για το χαρακτηρισμό των υλικών ελήφθησαν εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) με μικροσκόπιο της εταιρείας JEOL αλλά και εικόνες μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM). Για τον προσδιορισμό του επιφανειακού φορτίου επιλέχθηκε η συσκευή Zetasizer της εταιρείας Malvern. Ακόμη έγινε ανάλυση των δειγμάτων με φασματοσκοπία υπερύθρου με συσκευή Jasco 4200. Η σύσταση των δειγμάτων εξετάστηκε μέσω περίθλασης ακτίνων-Χ χρησιμοποιώντας τη συσκευή Bruker d8.

Η καταλυτική απόδοση των δειγμάτων μελετήθηκε μέσω καταγραφής της καταλυτικής αναγωγής του οργανικού ρύπου p-νιτροφαινόλης σε αμινοφαινόλη παρουσία περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους στην συσκευή Cary 60 στο εύρος 200-800 nm. Πιο συγκεκριμένα, 1.6 g/L NaBH<sub>4</sub> και 0.2 g/L καταλύτη προστέθηκαν σε 50 ml υδατικού διαλύματος 4-νιτροφαινόλης (4ppm). Η αντίδραση αναγωγής έλαβε χώρα σε θερμοκρασία δωματίου υπό έκθεση σε ηλιακό φως. Η παρακολούθηση της πορείας της αντίδρασης, και πιο συγκεκριμένα της μείωσης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και της αύξησης της συγκέντρωσης των προϊόντων, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπικά με τη λήψη δειγμάτων σε τακτά χρονικά διαστήματα. Επίσης, μελετήθηκε η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των



καταλυτών έπειτα από ανάκτησή τους για τρεις συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλους χωρίς να παρεμβάλλεται κάποιο στάδιο καθαρισμού πέραν της έκπλυσης με απιονισμένο νερό. Τέλος, με σκοπό τη διερεύνηση του ρόλου της θερμοκρασίας στην ταχύτητα αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη πραγματοποιήθηκαν δοκιμές άνευ καταλύτη με παράλληλη θέρμανση στους 40°C.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η αντιμικροβιακή δράση των σύνθετων υλικών πυριτίας αργύρου με τη μέθοδο διάχυσης δίσκων Kirby-Bauer ενώ υπολογίστηκε και η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα των δραστικών αυτών ουσιών (Minimum Inhibitory Concentration-MIC).

Αρχικά ελέγχθηκε η ευαισθησία τεσσάρων μικροοργανισμών στα σύνθετα υλικά πυριτίας-αργύρου με τη μέθοδο διάχυσης δίσκων. Η μέθοδος διάχυσης δίσκων δραστικών ουσιών σε άγαρ αποτελεί μία βασική δοκιμασία ελέγχου σε μικροβιολογικά εργαστήρια. Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στην παρατήρηση του A. Fleming (1928), ο οποίος διαπίστωσε πως η ανάπτυξη του *S. aureus* αναστελλόταν στην περιοχή γύρω από την αποικία ενός μύκητα που είχε επιμολύνει τυχαία ένα τρυβλίο. Ο μύκητας αυτός ονομαζόταν *Penicillium notatum* και η δραστική ουσία που παρήγαγε και η οποία ανέστειλε την ανάπτυξη του *S. aureus* απομονώθηκε λίγο αργότερα και ονομάστηκε πενικιλίνη. Στη μέθοδο διάχυσης δίσκων οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες τοποθετούνται σε τρυβλίο Mueller-Hinton άγαρ στο οποίο γίνεται ο ενοφθαλμισμός γνωστών μικροβιακών αιωρημάτων. Ακολουθεί επώαση προκαθορισμένου χρόνου και στη συνέχεια οπτική παρατήρηση των τρυβλίων.

Εάν η υπό μελέτη ουσία είναι δραστική έναντι του μικροοργανισμού, τότε περιμετρικά της ουσίας αναπτύσσεται μία ζώνη αναστολής της ανάπτυξης του μικροοργανισμού. Στη συνέχεια υπολογίζεται η διάμετρος της ζώνης αναστολής με τη χρήση χάρακα και συγκρίνεται με πρότυπες διαμέτρους εάν αυτές είναι διαθέσιμες. Εν γένει, αποτελεί μία εύκολη και σχετικά γρήγορη τεχνική ελέγχου της ευαισθησίας των μικροοργανισμών σε δραστικές ουσίες, όμως πρέπει να τονιστεί πως είναι ποιοτική και δεν επιτρέπει τη

σύγκριση της δραστικότητας μεταξύ δύο ή περισσότερων δραστικών ουσιών. Αυτό συμβαίνει καθώς η διάμετρος της ζώνης αναστολής επηρεάζεται σημαντικά από το μοριακό βάρος των δραστικών ουσιών. Σε ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους η σχηματιζόμενη ζώνη αναστολής είναι μικρότερη από αυτή που σχηματίζουν ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους χωρίς να αντικατοπτρίζει απαραίτητα η μεγαλύτερη ζώνη αναστολής τη δραστικότερη ουσία. Επίσης το πάχος της δραστικής ουσίας είναι ένας ακόμα κρίσιμος παράγοντας που επηρεάζει τη διάμετρο της ζώνης αναστολής. Δραστικές ουσίες με μεγάλο πάχος οδηγούν σε μειωμένες διαμέτρους ζώνης αναστολής. Οι παράμετροι αυτές καθορίζουν σημαντικά το ρυθμό εσωτερικής και εξωτερικής διάχυσης των δραστικών ουσιών και κατ' επέκταση την οπτικά παρατηρούμενη ζώνη αναστολής. Ακολουθεί το πρωτόκολλο που εφαρμόστηκε για την αξιολόγηση των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων των υλικών πυρήνα-κελύφους.

Οι υπό έλεγχο δραστικές ουσίες τοποθετήθηκαν σε τμήματα διηθητικού χαρτιού και στην συνέχεια με αποστειρωμένο διακορευτή αποκόπηκαν δισκία διαμέτρου 6 mm. Ακολούθησε η παρασκευή πέντε μικροβιακών αιωρημάτων των πρότυπων στελεχών *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 και *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 θολερότητας 0.5 κλίμακας McFarland ( $1.5 \times 10^8$  cfu/ml ) και ο ενοφθαλμισμός τους σε τρυβλία Mueller-Hinton άγαρ. Στη συνέχεια προστέθηκαν τα δισκία με την υπό εξέταση δραστική ουσία αλλά και δισκία γνωστής συγκέντρωσης κοινών αντιβιοτικών ως δείγματα αναφοράς. Τα αντιβιοτικά που χρησιμοποιήθηκαν για το μικροοργανισμό *E. coli* ήταν η αμπικιλίνη, η γενταμικίνη, η σιπροφλοξασίνη και η κο-τριμοξαζόλη. Στην περίπτωση του μικροοργανισμού *P. aeruginosa* τα αντιβιοτικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η αμπικιλίνη, η σιπροφλοξασίνη και η γενταμικίνη. Στην περίπτωση του μικροοργανισμού *S. aureus* χρησιμοποιήθηκαν τα αντιβιοτικά βανκομικίνη, σιπροφλοξασίνη, γενταμικίνη και οξακιλλίνη. Τέλος, στην περίπτωση του μικροοργανισμού *E. faecalis* χρησιμοποιήθηκαν τα αντιβιοτικά βανκομικίνη, σιπροφλοξασίνη, πενικιλίνη και γενταμικίνη. Ακολούθησε επώαση στους 36°C. Στη συνέχεια έγινε ανάγνωση των αποτελεσμάτων στις 22h και 48h με οπτική παρατήρηση και μέτρηση της ζώνης αναστολής ανάπτυξης των μικροοργανισμών με χάρακα σε mm. Προκειμένου να ελεγχθεί η αξιοπιστία των ανωτέρω παρατηρήσεων, πραγματοποιήθηκαν δύο ταυτόχρονες επαναλήψεις των πειραμάτων<sup>27</sup>.

Το επόμενο βήμα ήταν ο υπολογισμός της Ελάχιστης Ανασταλτικής Πυκνότητας (ΕΑΠ). Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ως ΕΑΠ ορίζεται η μικρότερη δυνατή συγκέντρωση του δείγματος που δεν επιτρέπει την ανάπτυξη του μικροοργανισμού *in vitro*. Για τον ακριβή προσδιορισμό της συγκέντρωσης αυτής συντέθηκε αιώρημα νανοσωματιδίων πυριτίας-αργύρου. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση αυτή για το αρχικό δείγμα (Δ0) έγινε διασπορά 1 mg σκόνης σε 10 ml νερό με διασπορέα το προϊόν πολυμεθακρυλικό αμμώνιο με εμπορική ονομασία Darvan C (10% v/v). Στη συνέχεια το αρχικό δείγμα υπέστη διαδοχές αραιώσεις κατά τις οποίες υποδιπλασιαζόταν η συγκέντρωσή του (Δ1, Δ2, Δ3, Δ4, Δ5, Δ6). Τόσο το αρχικά δείγματα όσο και τα δείγματα που προέκυψαν έπειτα από αραιώσεις τοποθετήθηκαν σε πλακίδια μικροπιλοδότησης 96 θέσεων (0.1 ml). Έπειτα παρασκευάστηκαν 4 μικροβιακά εναιωρήματα (*E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. faecalis*) θολερότητας 0.5 κλίμακας McFarland ( $1.5 \times 10^8$  CFU/ml) σε θρεπτικό μέσο και 0.1 ml εξ αυτών προστέθηκε σε κάθε θέση του πλακιδίου. Στα πλακίδια προστέθηκε και θετικό δείγμα ελέγχου (άνευ δραστικής ουσίας). Ακολούθησε επώαση και προσδιορισμός της ελάχιστης ποσότητας δραστικής η οποία δύναται να αναστείλει τη μικροβιακή ανάπτυξη μέσω προσδιορισμού της θολερότητας. Ουσιαστικά η ΕΑΠ εμφανίζεται στο τελευταίο πλακίδιο της οριζόντιας σειράς μετά από το οποίο εντοπίζεται θολερότητα (ανάπτυξη μικροοργανισμού)<sup>28</sup>.

### Κεφάλαιο 6.3.3. Μέθοδοι Σύνθεσης Υβριδικών Υλικών

Η σύνθεση των υβριδικών υλικών πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια με πρώτο τον σχηματισμό του πυρήνα πυριτίας με βάση την εργασία των Arkas et al<sup>29</sup>, με ορισμένες τροποποιήσεις<sup>29</sup>, με χρήση ως πολυμερικής μήτρας την υπερδιακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη. Πιο συγκεκριμένα, σε διάλυμα υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης, συγκέντρωσης 20 mM (σε πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμινοομάδες), του οποίου το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 7.5 με τη χρήση ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών, προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα υδρολυμένου τετρα(αιθοξυ)σιλανίου 1M. Η υδρόλυση ήταν όξινα καταλυόμενη από διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 10mM. Η προσθήκη του υδρολυμένου αλκοξυσιλανίου στο διάλυμα πολυ(αιθυλεν)ιμίνης υπό ανάδευση οδήγησε στην άμεση δημιουργία λευκών κατακρημνισμάτων. Παρόλα αυτά ως χρόνος αντίδρασης επιλέχθηκαν τα 5 min. Ο χρόνος της αντίδρασης πέρα από την αναλογία νερού/αλκοξειδίου και τον τύπο του καταλύτη (όξινος/βασικός), το pH της αντίδρασης αλλά και τη συγκέντρωση του πολυμερούς επηρεάζουν το τελικό μέγεθος των νανοσωματιδίων πυριτίας.

Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των φωσφορικών στη βιομημητική σύνθεση νανοσωματιδίων πυριτίας με υπερδιακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη (HBPEI) συγκέντρωσης 20mM. Η πειραματική αυτή σειρά βασίστηκε στην εργασία των Knecht, Sewell και Wright<sup>30</sup>, οι οποίοι μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης του ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών στο μέγεθος των σφαιριδίων πυριτίας αλλά και στο βαθμό συσσωμάτωσης αυτών για σταθερές τιμές pH στην τιμή 7.5, διάρκεια υδρόλυσης τετρααιθοξυσιλανίου 15 min, χρόνο σύνθεσης νανοσωματιδίων πυριτίας 5 min και συγκέντρωση πολυαμιδοαμινικού δενδριτικού πολυμερούς PAMAM 20mM. Οι συνθήκες αυτές διατηρήθηκαν στα πειράματα αυτής της εργασίας με εξαίρεση το πολυμερές καθώς το PAMAM αντικαταστάθηκε από την HBPEI. Για το σκοπό αυτό εξετάστηκαν 12 συγκεντρώσεις ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών σε εύρος συγκέντρωσης (0-100mM). Η πειραματική αυτή σειρά είχε ως στόχο να εντοπιστεί η βέλτιστη συγκέντρωση του ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών, η οποία θα επέτρεπε τον σχηματισμό

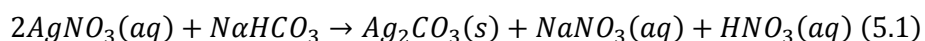
σφαιρικών ως επί το πλείστον νανοσωματιδίων πυριτίας με ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους.

Πιο συγκεκριμένα, σε κάθε ένα από τα 12 υδατικά διαλύματα (100 ml) υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης (20mM) που παρασκευάστηκαν, με συγκεντρώσεις φωσφορικών ( 0mM, 1mM, 10mM, 20 mM, 30mM, 40mM, 50mM, 60mM, 70mM, 80 mM, 90mM και 100mM), προστέθηκαν στάγδην 10 ml υδρολυμένου τετρα-αιθοξυ-σιλανίου. Η όξινα καταλυόμενη υδρόλυση του τετρα-αιθοξυ-σιλανίου 1M προέκυψε παρουσία HCl 10mM σε διάστημα 15 min υπό ανάδευση. Αναφορικά με τις συνθήκες, το pH των αρχικών διαλυμάτων φωσφορικών σε όλες τις περιπτώσεις παρέμεινε σταθερό στην τιμή 7.5 και ο χρόνος αντίδρασης σχηματισμού των σφαιριδίων πυριτίας ήταν 5 min. Ακολούθησε απομόνωση των δειγμάτων με φυγοκέντρηση στις 11000 rpm και διπλή έκπλυση με νερό προς απομάκρυνση των ενώσεων οι οποίες δεν είχαν αντιδράσει. Στη συνέχεια έγινε ξήρανση των δειγμάτων με τη μέθοδο της λυοφιλίωσης προς αποφυγή της δημιουργίας συσσωματωμάτων. Τέλος πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης <sup>30</sup>. Το βέλτιστο υλικό χρησιμοποιήθηκε ως πυρήνας για την ακινητοποίηση νανοσωματιδίων συμπλόκων αργύρου. Η σύνθεση των νανοσωματιδίων συμπλόκων αργύρου και η ακινητοποίησή τους στον πυρήνα της πυριτίας αποτέλεσε ίσως το δυσκολότερο σημείο αυτής της εργασίας.

Η ακινητοποίηση νανοσωματιδίων συμπλόκων αργύρου στον πυρήνα της πυριτίας πραγματοποιήθηκε με βάση την εργασία Athanasia Petala et al. <sup>19</sup>, και Nischala et al. <sup>31</sup> με ορισμένες τροποποιήσεις <sup>19,31</sup>. Η σύνθεση νανοσωματιδίων πυρήνα – κελύφους πυριτίας-συμπλόκων αργύρου (SiO<sub>2</sub>@Ag) περιλάμβανε την επαναδιασπορά κατάλληλης ποσότητας νανοσφαιριδίων πυριτίας σε υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου με συγκέντρωση 5mM. Η αλληλεπίδραση των ιόντων αργύρου με τις λειτουργικές ομάδες του πολυμερούς υπεδιακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη αποτρέπει το σχηματισμό συσσωματωμάτων και οδηγεί στη σύνθεση ομοιόμορφων και ως επί το πλείστον σφαιρικών νανοσωματιδίων <sup>22,32-35</sup>. Το αιώρημα παρέμενε υπό ανάδευση για διάστημα 1 h οπότε και ακολούθησε η στάγδην προσθήκη διαλύματος διττανθρακικού νατρίου συγκέντρωσης 0.84% w/v. Πριν από την προσθήκη τόσο του μεταλλικού

άλατος όσο και του όξινου ανθρακικού νατρίου το δείγμα οδηγήθηκε σε λουτρό υπερήχων για διάστημα 15 min. Τα φωσφορικά ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) και ανθρακικά ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ιόντα αντιδρούν με τα ιόντα αργύρου ( $\text{Ag}^+$ ) σχηματίζοντας φωσφορικό άργυρο ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) και ανθρακικό άργυρο ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ), αντίστοιχα. Η φωτοκαταλυτική συμπεριφορά των συμπλόκων αργύρου είναι ευρέως γνωστή<sup>13,15-19</sup>. Η διάρκεια της αντίδρασης ορίστηκε στη 1h απουσία φωτός προκειμένου να προστατευθούν οι φωτοευαίσθητες ενώσεις. Τέλος, το αιώρημα απομονώθηκε με φυγοκέντρηση και οδηγήθηκε στον λυοφιλιωτή.

Η αντίδραση που περιγράφει τα παραπάνω είναι η ακόλουθη:



Συνεπώς, η προσθήκη διπτανθρακικού νατρίου οδηγεί στη σύνθεση ανθρακικού αργύρου, υποκίτρινου χρώματος, όμως η αλλαγή χρώματος σε γκρι σηματοδοτεί την παρουσία μεταλλικού αργύρου. Στην περίπτωση αυτή, όπως μελετήθηκε, για διάστημα ανάδευσης 1h από την προσθήκη διπτανθρακικού νατρίου, το pH έλαβε την τιμή 7 και το δείγμα απέκτησε ένα ήπιο γκρι χρώμα, ένδειξη της παρουσίας στοιχειακού αργύρου στο δείγμα. Για λόγους σύγκρισης, έγινε επανάληψη του πειράματος στις ίδιες ακριβώς συνθήκες απουσία διπτανθρακικού νατρίου. Το pH σε αυτή την περίπτωση είχε την τιμή 5 ενώ το δείγμα διατήρησε το υποκίτρινο του χρώμα σε διάστημα αναγωγής 4 ημερών οπότε η παρουσία μεταλλικού αργύρου δεν κρίθηκε επαρκής.

Στο σημείο αυτό, δίνεται έμφαση στο ιδιαίτερα κρίσιμο στάδιο της προσθήκης του νιτρικού αργύρου. Τόσο η ταχύτητα ανάμιξης όσο και η θερμοκρασία αλλά και οι συγκεντρώσεις, αποτελούν καθοριστικές παραμέτρους με σαφή αντίκτυπο στο μέγεθος και το σχήμα των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων αργύρου. Συγκεκριμενοποιώντας τα παραπάνω, προκύπτει η ανάγκη εξεύρεσης του βέλτιστου ρυθμού αναγωγής του νιτρικού αργύρου σε σχέση με την ταχύτητα ανάμιξης αλλά και της κατάλληλης συγκέντρωσης του πολυμερούς. Ουσιαστικά απαιτείται μία σχετικά ταχεία αναγωγή, η οποία θα ολοκληρώνεται σε εύλογο χρονικό διάστημα, ενώ

ταυτόχρονα είναι απαραίτητη η ομοιόμορφη αύξηση του μεγέθους του σχηματιζόμενου αργύρου χωρίς τη δημιουργία συσσωματωμάτων.

Μέχρι να βρεθεί η βέλτιστη δομή πραγματοποιήθηκαν αρκετές πειραματικές σειρές μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του πολυμερούς, τη συγκέντρωση του νιτρικού αργύρου, τη θερμοκρασία, τους χρόνους αντίδρασης. Επίσης, εξετάστηκε η υποβοήθηση των αντιδράσεων με παράλληλη παροχή θερμότητας. Οι παραπάνω προτάσεις δυστυχώς δεν βελτίωσαν τη δομή του υλικού. Για τον λόγο αυτό επιχειρήθηκε η επιτάχυνση της αντίδρασης αναγωγής των ιόντων αργύρου σε στοιχειακό άργυρο μέσω της χρήσης πρόσθετου αναγωγικού μέσου (βοροϋδρίδιο του νατρίου, ασκορβικό οξύ, ουίσκι). Στην πρώτη περίπτωση, πραγματοποιήθηκε διασπορά νανοσφαιριδίων πυριτίας σε νερό, προσθήκη του πρόδρομου νιτρικού άλατος και στη συνέχεια βοροϋδριδίου του νατρίου προκειμένου να υποβοηθηθεί η αναγωγή των ιόντων αργύρου σε στοιχειακό. Στη δεύτερη περίπτωση αντικαταστάθηκε το βοροϋδρίδιο του νατρίου με ένα ηπιότερο αναγωγικό μέσο, το ασκορβικό οξύ. Τέλος, επιχειρήθηκε η αντικατάσταση του μέσου διασποράς (νερό) από αλκοολούχο ποτό εμπορίου (ουίσκι). Η επιλογή αυτή βασίστηκε στην περιεκτικότητα του προϊόντος αυτού σε τανίνες, πολυσακχαρίτες, φαινόλες και άλλες ενώσεις οι οποίες έχουν αναγωγικό χαρακτήρα ενώ ταυτόχρονα λειτουργούν ως σταθεροποιητές<sup>36</sup>. Τα δείγματα και για τις τρεις αυτές δοκιμές μελετήθηκαν μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης. Αντιθέτως, για τα βέλτιστα υλικά ακολούθησε πλήρης χαρακτηρισμός της δομής, των καταλυτικών και αντιβακτηριακών ιδιοτήτων τους.

## Κεφάλαιο 6.4. Αποτελέσματα και Συζήτηση

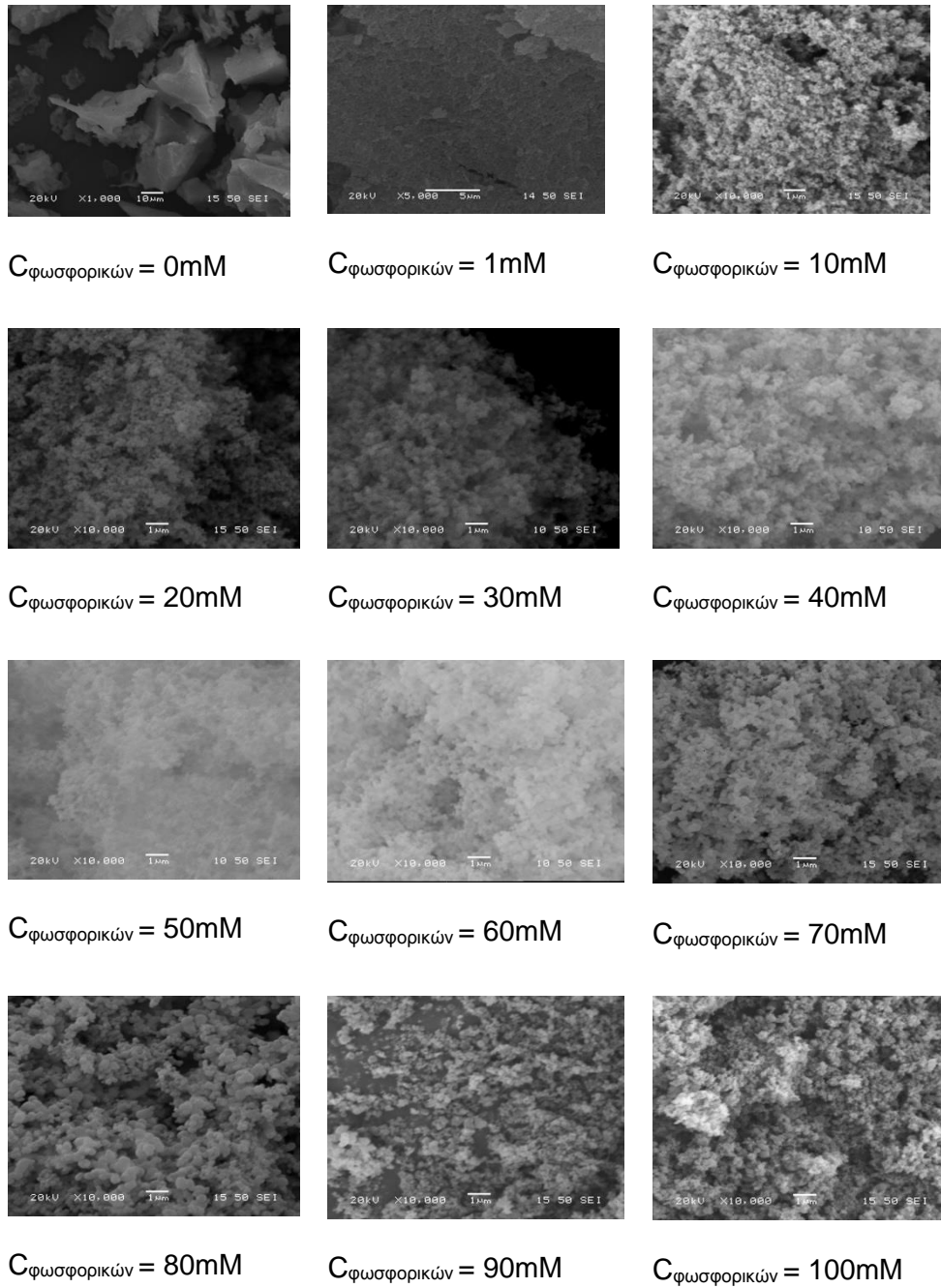
### Κεφάλαιο 6.4.1. Σύνθεση νανοσφαιριδίων πυριτίας

Προκειμένου να καθοριστεί η βέλτιστη συγκέντρωση φωσφορικών, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με μεταβλητές συγκεντρώσεις ( 0mM, 1mM, 10mM, 20 mM, 30mM, 40mM, 50mM, 60mM, 70mM, 80 mM, 90mM και 100mM) μελετήθηκαν μέσω

Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (εικόνα 6.1). Από τον παραπάνω χαρακτηρισμό, έγινε αντιληπτό πως απουσία buffer φωσφορικών δεν ήταν εφικτή η σύνθεση νανοσφαιριδίων πυριτίας. Πιθανότατα η αστοχία αυτή να οφείλεται στην περαιτέρω μείωση του pH κατά την προσθήκη του υδρολυμένου τετρα-αιθοξυσιλανίου η οποία δεν συμβαίνει στην περίπτωση παρουσίας του buffer. Αυξανόμενης της συγκέντρωσης των φωσφορικών στο εύρος 20-70mM εντοπίζεται αύξηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων πυριτίας. Ένα ακόμη συμπέρασμα το οποίο προέκυψε από αυτή την πειραματική σειρά είναι πως για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φωσφορικών (80-100mM) παρατηρείται ανομοιογένεια ως προς το μέσο μέγεθος τους αλλά και μία τάση συσσωμάτωσης των μικρότερων σωματιδίων. Με δεδομένο πως η συγκέντρωση του πολυμερούς αλλά και ο χρόνος αντίδρασης παραμένουν σταθερά οι αλλαγές αυτές θεωρούνται σχετιζόμενες με τη συγκέντρωση του buffer επιβεβαιώνοντας ουσιαστικά συμπεράσματα τα οποία έχουν προκύψει από τη μελέτη διαφορετικών πολυμερών και αλξοξυσιλανίων σχετικά με την επίδραση του ρυθμιστικού διαλύματος στη βιομιμητική σύνθεση της πυριτίας. Πιο συγκεκριμένα, αυξανόμενου του μεγέθους της πυριτίας πέρα από μία κρίσιμη τιμή, αντισταθμίζονται οι ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων σωματιδίων πυριτίας οπότε και λαμβάνει χώρα αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων πυριτίας και συσσωμάτωση<sup>30,37</sup>. Από τα παραπάνω προκύπτει πως για τη σύνθεση ομοιόμορφων σφαιριδίων πυριτίας η συγκέντρωση των φωσφορικών παίζει καθοριστικό ρόλο. Στα πειράματα που ακολουθούν, στις περιπτώσεις κατά τις οποίες το pH ρυθμίζεται με φωσφορικά, η συγκέντρωση που χρησιμοποιείται είναι 70 mM.



Ανάπτυξη και Εφαρμογές Υβριδικών Κεραμικών Νανούλικών Βιομημητικά Παραγόμενων μέσω Μήτρας Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών

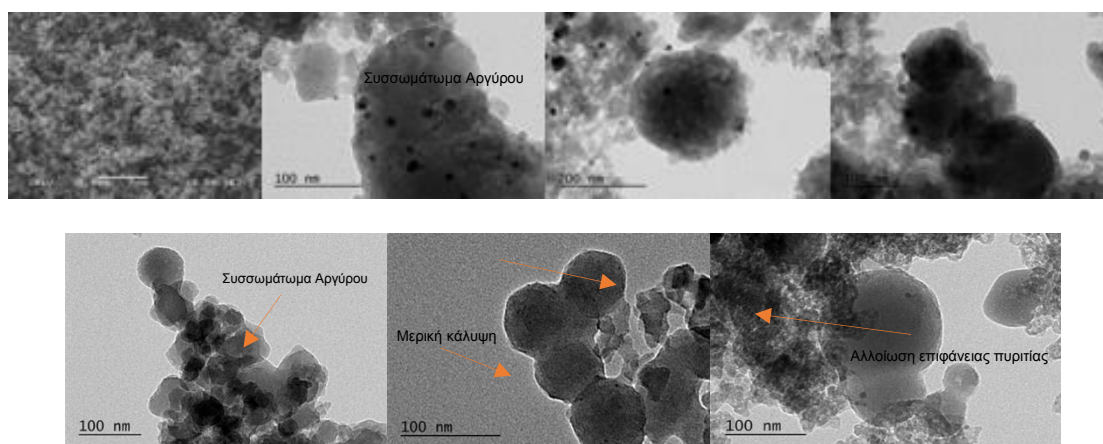


Εικόνα 6.1. Μικρογραφίες δειγμάτων για συγκεντρώσεις φωσφορικών 0-100mM.

#### Κεφάλαιο 6.4.2. Σύνθεση νανοσφαιριδίων πυριτίας-αργύρου με πρόσθετο αναγωγικό μέσο

Στο τμήμα αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Διέλευσης για τα σύνθετα υλικά πυριτίας-αργύρου που παρασκευάστηκαν με πρόσθετο αναγωγικό μέσο (βοροϋδρίδιο του νατρίου, ασκορβικό οξύ, ούισκι).

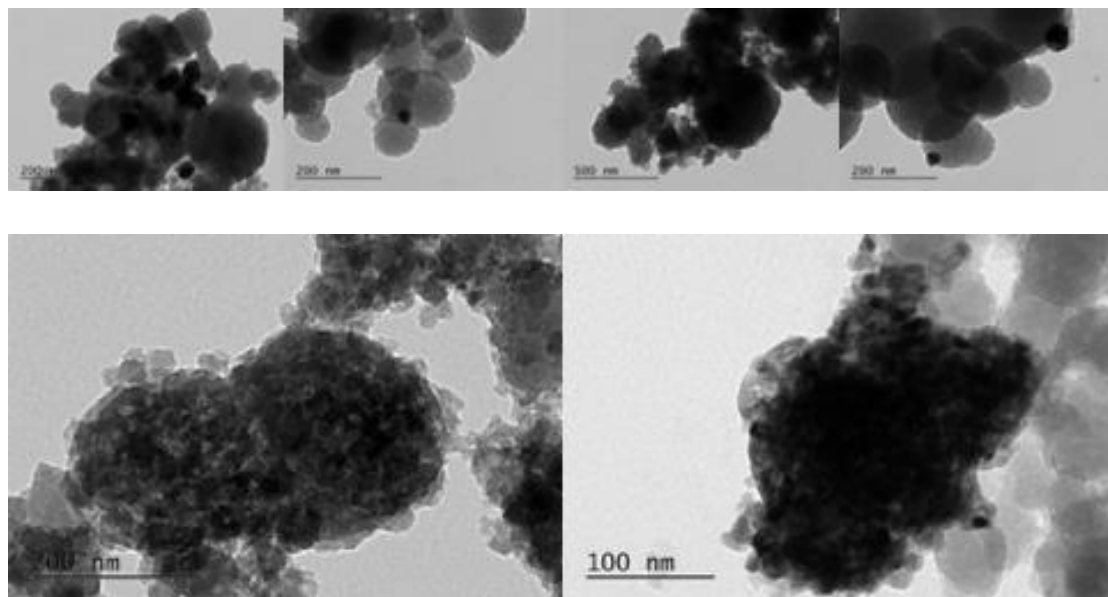
Η επίδραση της χρήσης ενός ισχυρού αναγωγικού μέσου, του βοροϋδριδίου του νατρίου, στην τελική νανοδομή παρουσιάζεται στην εικόνα 6.2. Στη μικρογραφία που ελήφθη μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης διακρίνονται ομοιόμορφα σχεδόν σφαιρικά σωματίδια. Παρόλα αυτά, η μελέτη του υλικού μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης ανέδειξε την αστοχία της δομής. Όπως φαίνεται από την εικόνα 6.2 δεν επετεύχθη ομοιόμορφη κάλυψη του πυρήνα από νανοσωματίδια αργύρου, ενώ το μέγεθος των τελευταίων είναι ακανόνιστο.



Εικόνα 6.2. Μικρογραφίες SEM, TEM για το πυριτίας – αργύρου στο οποίο η αναγωγή των ιόντων αργύρου σε μεταλλικό άργυρο υποβοηθήθηκε από  $\text{NaBH}_4$ .

Η αντικατάσταση  $\text{NaBH}_4$  με ηπιότερο αναγωγικό μέσο (ασκορβικό οξύ) οδήγησε σε εξαιρετικά αργή αναγωγή ιόντων αργύρου σε στοιχειακό άργυρο οπότε και το δείγμα εμφάνισε αστοχία (εικόνα 6.3). Διακρίνονται περιοχές με έντονη συσσωμάτωση του

αργύρου, ο οποίος έχει ακανόνιστο μέγεθος και δεν εμφανίζεται προσκολλημένος στο υπόστρωμα της πυριτίας.



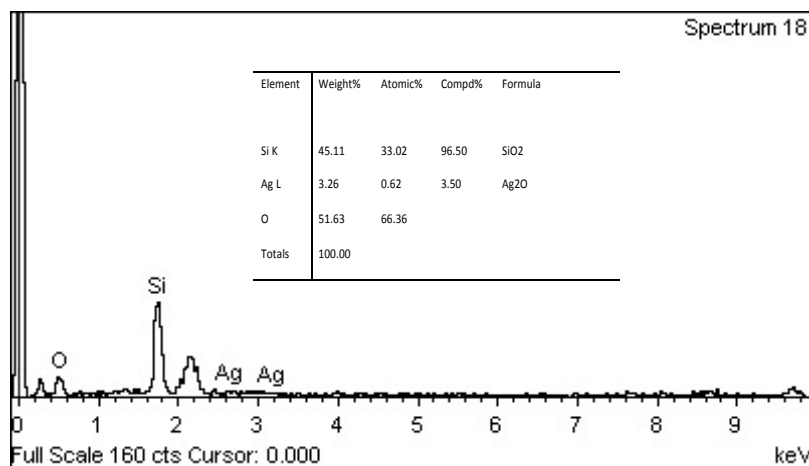
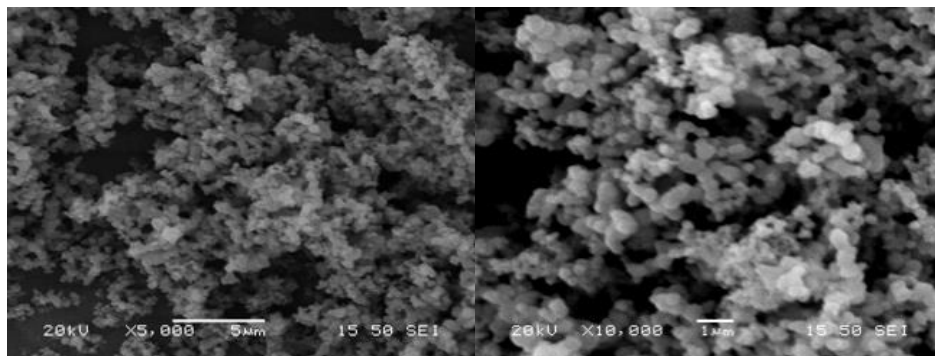
Εικόνα 6.3. Μικρογραφίες TEM για το πυριτίας – αργύρου στο οποίο η αναγωγή των ιόντων αργύρου σε μεταλλικό άργυρο υποβοηθήθηκε από ασκορβικό οξύ.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα σύνθεσης νανοδομών πυριτίας – αργύρου με πρόσθετο αναγωγικό μέσο το αλκοολούχο ποτό. Η πορεία της αναγωγής παρουσιάζεται στην εικόνα 6.4 για διάστημα 1h, 2h, 3h. Μετά την οπτική παρατήρηση της αλλαγής του χρώματος από υποκίτρινο σε σκούρο καφέ, ακολούθησε η ανάλυση των δειγμάτων μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Εικόνα 6.5). Η προσθήκη του αλκοολούχου διαλύματος δεν οδήγησε σε αλλοίωση της μικροδομής των σφαιριδίων πυριτίας. Όπως φάνηκε από τη στοιχειακή ανάλυση, έγινε ανίχνευση ποσότητας αργύρου. Συνεπώς, κρίθηκε σκόπιμη η μελέτη του δείγματος με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης και Στοιχειακή Ανάλυση. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής παρουσιάζονται στις εικόνες 6.6, 6.7. Η κυριότερη αστοχία αφορούσε στην αδυναμία ομοιόμορφης κάλυψης του πυρήνα και στην έντονη συσσωμάτωση του αργύρου. Από τις εικόνες, γίνεται εμφανής επίσης η ανομοιομορφία ως προς το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων πυριτίας. Επίσης, ο βαθμός κάλυψης των σωματιδίων με άργυρο διαφέρει ανά περιοχή μελέτης. Σε κάποιες περιοχές εντοπίζεται ελάχιστος άργυρος ενώ σε άλλες η κάλυψη με άργυρο αυξάνεται σημαντικά με τη

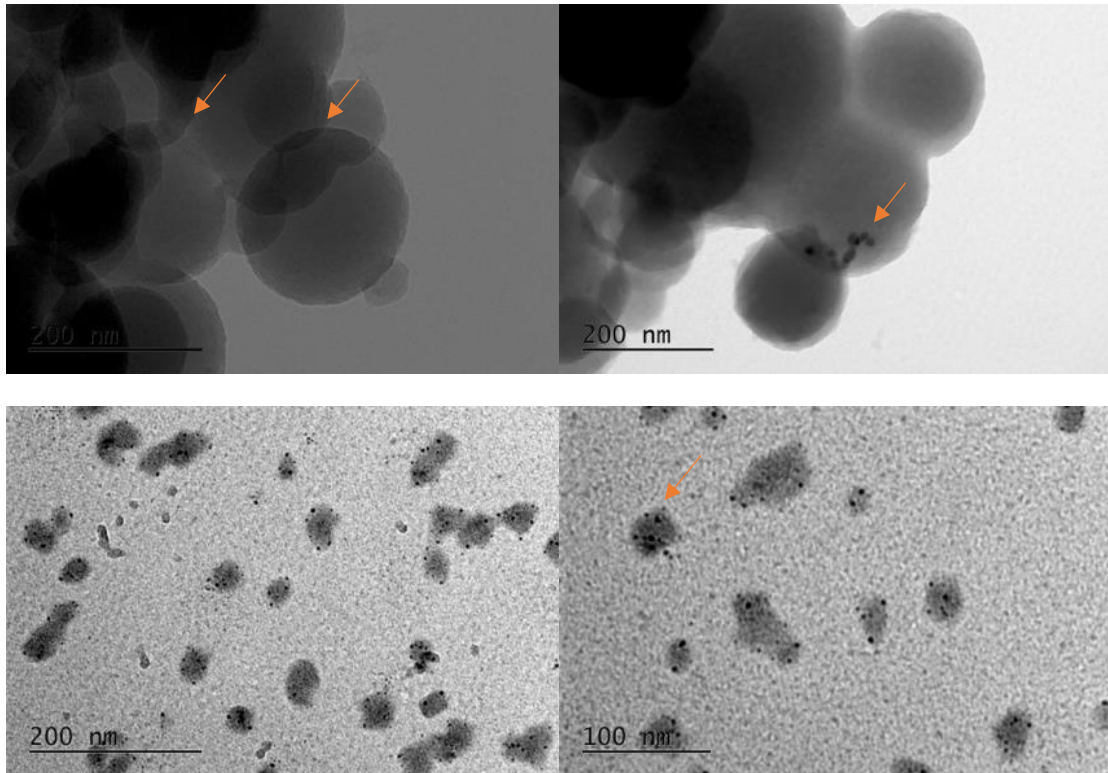
συγκέντρωση των νανοσωματιδίων αργύρου να είναι μεγαλύτερη στα όρια των κόκκων της πυριτίας. Ως γενική παρατήρηση προκύπτει πως η προσθήκη του αλκοολούχου ποτού οδήγησε πιθανότατα σε μερική αλλοίωση της επιφάνειας της πυριτίας.



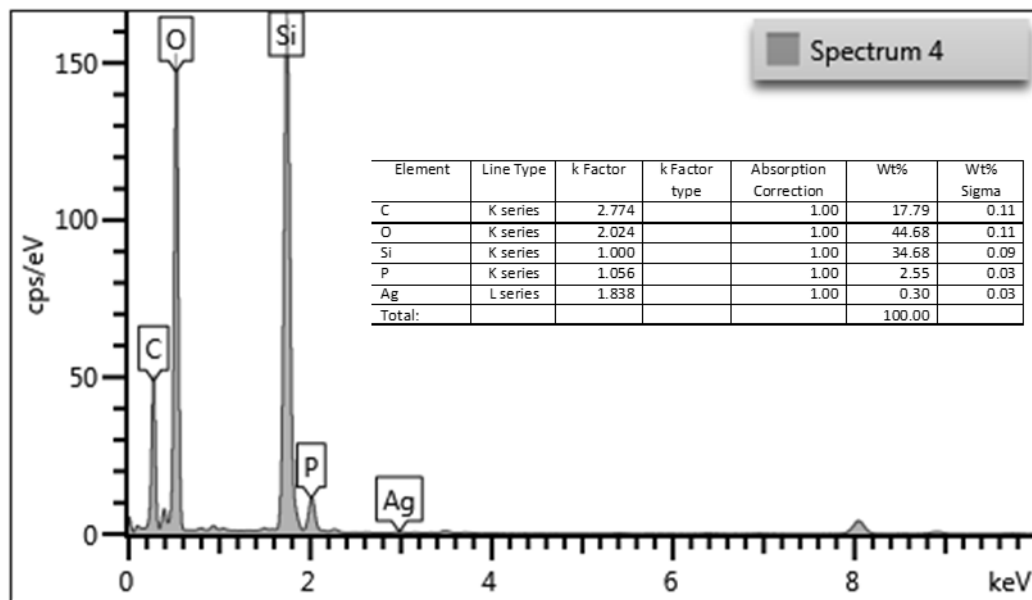
Εικόνα 6.4. Πορεία Αναγωγής για διάστημα αναγωγής 0h, 1h, 2h, 3h.



Εικόνα 6.5. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Στοιχειακής Ανάλυσης.



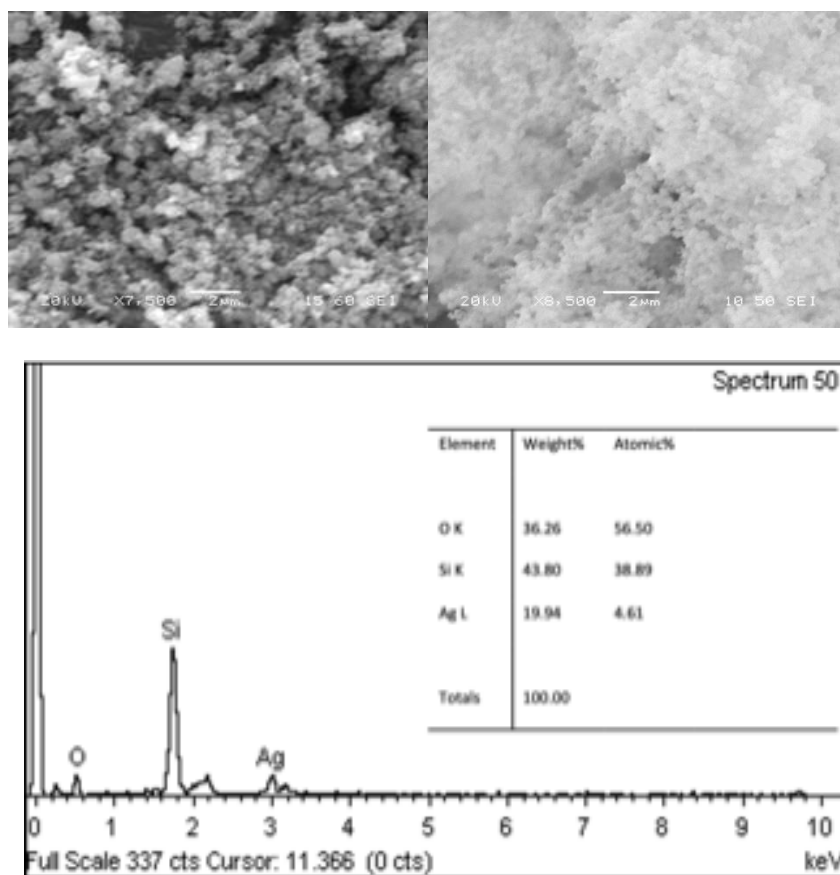
Εικόνα 6.6. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης.



Εικόνα 6.7. Αποτελέσματα Στοιχειακής Ανάλυσης.

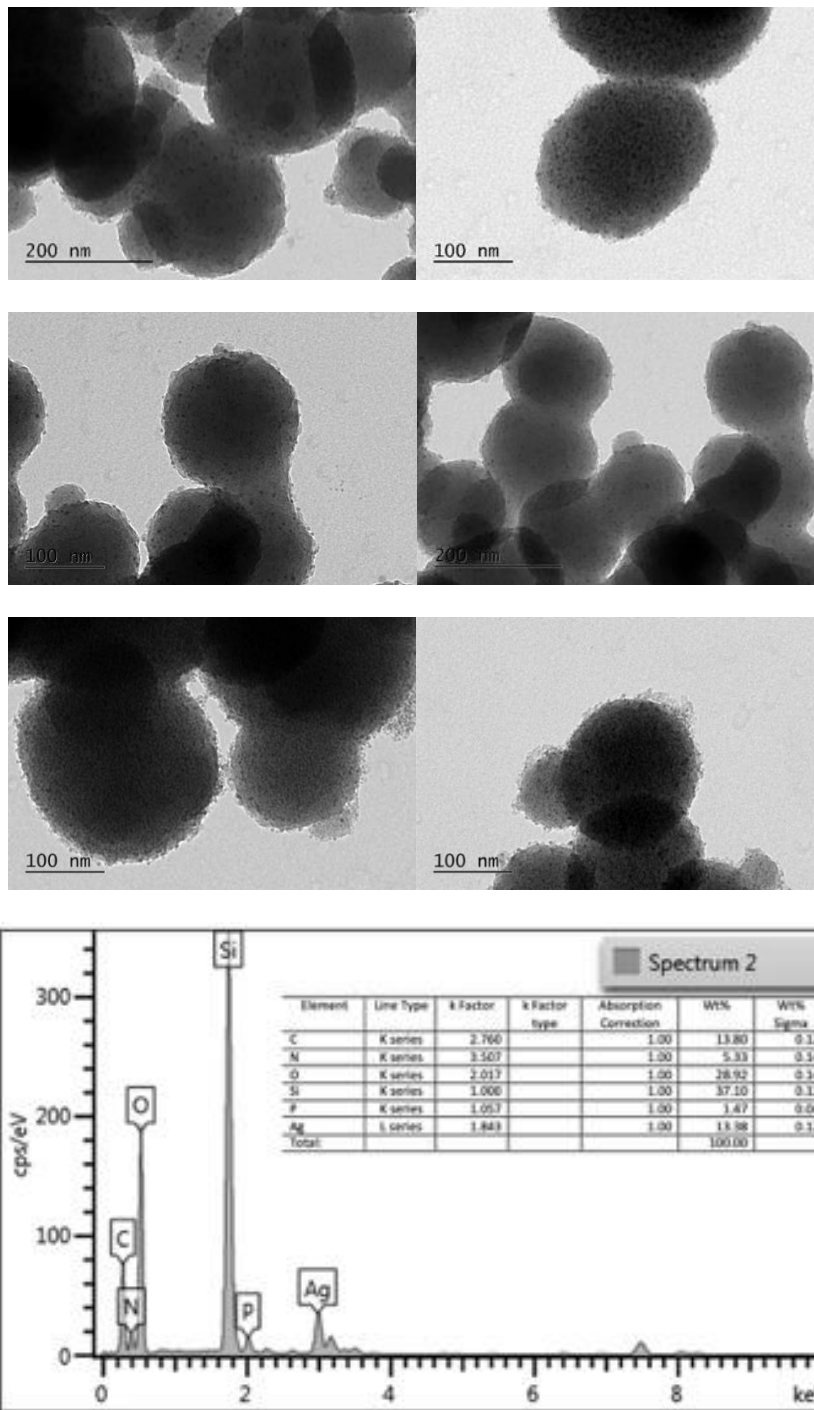
#### Κεφάλαιο 6.4.3. Σύνθεση νανοσφαιριδίων πυριτίας-αργύρου με διττανθρακικό νάτριο

Η δομή πυρήνα κελύφους και σε αυτή την περίπτωση μελετήθηκε αρχικά μέσω Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης με ενσωματωμένο σύστημα στοιχειακής μικροανάλυσης με φασματομέτρο ακτίνων - Χ διασπαρμένης ενέργειας (EDS, Energy Dispersive System). Στην εικόνα 6.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης και της Στοιχειακής Ανάλυσης όπου επιβεβαιώνεται το σφαιρικό σχήμα των νανοσωματιδίων και η παρουσία αργύρου. Παρόλα αυτά προκειμένου να διαπιστωθεί εάν επετεύχθη η επιθυμητή δομή σφαιρικού πυρήνα κελύφους πραγματοποιήθηκε ανάλυση μέσω Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Διερχόμενης Δέσμης (εικόνα 6.9). Από την ανάλυση αυτή προέκυψε πως τα σωματίδια πυριτίας είναι στην πλειοψηφία τους σφαιρικά με ομοιόμορφη δομή και με μέση ακτίνα περίπου 200 nm. Σε αυτούς τους πυρήνες ακινητοποιήθηκαν επιτυχώς ομοιόμορφα, σφαιρικά νανοσωματίδια συμπλόκων αργύρου με μέση διάμετρο 10 nm. Επίσης, ιδιαίτερα σημαντικό είναι το γεγονός πως στις περιοχές που εξετάζονται δεν εντοπίζονται αυτοτελή συσσωματωμένα σωματίδια αργύρου. Η επιβεβαίωση για την παρουσία των στοιχείων πυρίτιο και άργυρος πραγματοποιήθηκε μέσω στοιχειακής ανάλυσης. Ίχνη φωσφόρου που εντοπίζονται στο δείγμα ερμηνεύονται από το ρυθμιστικό μέσο φωσφορικών που χρησιμοποιήθηκε για τη ρύθμιση του pH. Συμπερασματικά, επετεύχθη η επιθυμητή δομή πυρήνα -κελύφους για την περίπτωση αυτή οπότε και το υλικό αυτό θεωρήθηκε το βέλτιστο. Συνεπώς, οι χαρακτηρισμοί που ακολουθούν αφορούν στα νανοσωματίδια πυριτίας -αργύρου που παρασκευάστηκαν με αυτή τη μέθοδο.



Εικόνα 6.8. Μικρογραφία Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Στοιχειακή Ανάλυση Δείγματος.

Ανάπτυξη και Εφαρμογές Υβριδικών Κεραμικών Νανοϋλικών Βιομημητικά Παραγόμενων μέσω Μήτρας Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών

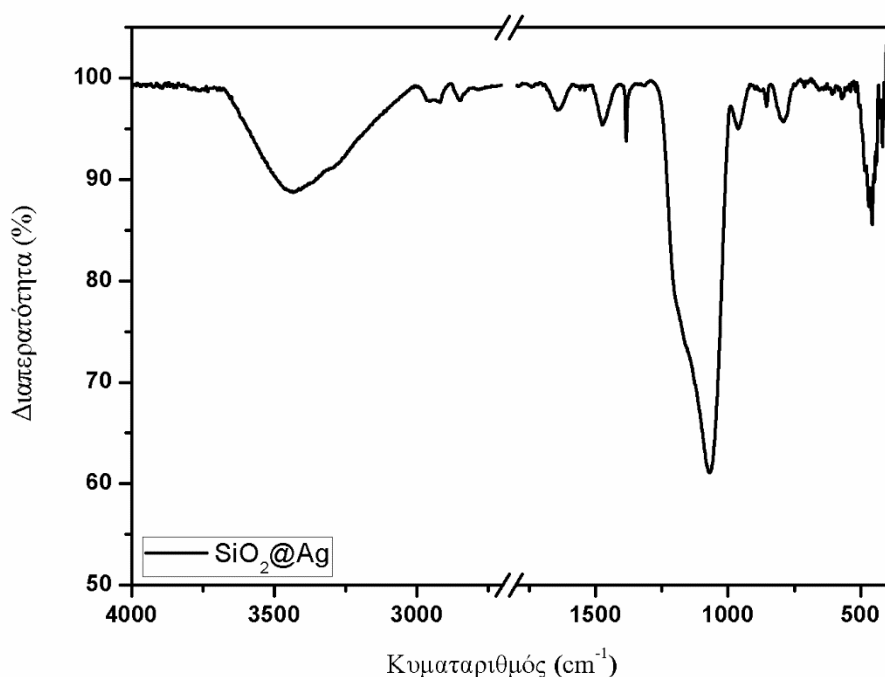


Εικόνα 6.9. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπία Διερχόμενης Δέσμης και στοιχειακής ανάλυσης.



#### Κεφάλαιο 6.4.4. Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier

Στην υποενότητα αυτή παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier. Το φάσμα των υλικών αυτών παρουσιάζεται στην εικόνα 6.10. Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί πως οι περισσότερες κορυφές που αναφέρονται σε δεσμούς του πολυμερούς (N-H) υπερκαλύπτονται από τις έντονες κορυφές της πυριτίας. Η ευρεία κορυφή στα  $3433\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης των επιφανειακών σιλανολών (Si-OH). Η κορυφή στα  $1640\text{ cm}^{-1}$  αναφέρεται στη δόνηση κάμψης της προσροφημένης υγρασίας (H-O-H). Η εντονότερη κορυφή του φάσματος στα  $1046\text{ cm}^{-1}$  για το δείγμα αργύρου- πυριτίας-υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης αντιστοιχεί στην ασύμμετρη δόνηση τάσης της αλυσίδας Si-O-Si. Επιπλέον, η κορυφή στα  $800\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση τάσης (Si-O-Si). Η δόνηση κάμψης της αλυσίδας εντοπίζεται στα  $468\text{ cm}^{-1}$ . Όπως προαναφέρθηκε, οι περισσότερες κορυφές που αντιστοιχούν στην υπερδιακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη δεν ανιχνεύονται στο φάσμα. Παρόλα αυτά η παρουσία του πολυμερούς διαπιστώνεται μέσα από τις ασθενείς δονήσεις των δεσμών C-H. Οι κορυφές στα  $2920\text{ cm}^{-1}$  και  $2849\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στην ασύμμετρη και συμμετρική δόνηση του  $\text{CH}_2$  αντίστοιχα. Συνεπώς, επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς <sup>14,38</sup>.

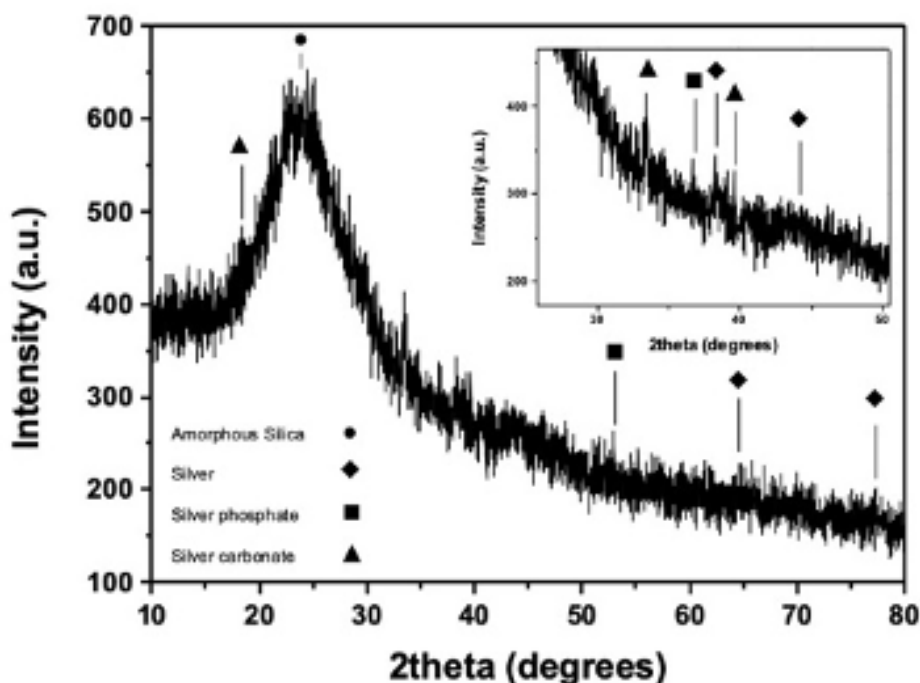


Εικόνα 6.10. Φάσμα Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier για νανοσωματίδια πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)μίνης – αργύρου.

#### Κεφάλαιο 6.4.5. Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ

Προκειμένου να γίνει η ανάλυση μέσω XRD, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κάψες στο πυριαντήριο στους 30°C για διάστημα δύο ημερών και στη συνέχεια κονιορτοποιήθηκαν. Η ανάλυση έγινε με το περιθλασίμετρο Bruker d8 σε συνθήκες τάσης 40 kV και έντασης 40μΑ καλύπτοντας το γωνιακό εύρος  $2\theta$  10° – 80° με ρυθμό 0.02° /s και αριθμό σαρώσεων 12/s. Από το χαρακτηρισμό αυτό προέκυψε ένα φάσμα υψηλού θορύβου (εικόνα 6.11). Ο θόρυβος αυτός οφείλεται στην παραμένουσα οργανική φάση αλλά εξηγείται εν μέρει και από τις νανοφάσεις του υλικού λόγω του τυχαίου προσανατολισμού των κρυστάλλων. Το μέγεθος των κόκκων έχει ως αποτέλεσμα να λειτουργούν αποσβεστικά ως προς την ένταση η οποία λαμβάνεται στο φάσμα. Παρόλα αυτά εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στα σημεία 38.11°, 44.18°, 64.52° και 77.30° που αντιστοιχούν στον άργυρο σύμφωνα με το αρχείο JCPDS no. 4-783. Αυτές οι κορυφές αναφέρονται στις κυβικά εδροκεντρωμένες δομές

(Face Centered Cubic – fcc) του αργύρου αντιστοιχούν στα επίπεδα [1,1,1], [2,0,0], [2,2,0] and [3,1,1]. Ο φωσφορικός άργυρος ( $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ) ανιχνεύεται από τις κορυφές στις  $36.32^\circ$ , και  $52.86^\circ$ , σύμφωνα με το αρχείο JCPDS 000-74-1876. Επίσης, στο φάσμα υπάρχει μία έντονη ευρεία κορυφή η οποία είναι χαρακτηριστική για τα άμορφα υλικά και αφορά στην άμορφη πυριτία. Η θέση αυτής της κορυφής είναι στις  $22.52^\circ$ . Τέλος, ο ανθρακικός άργυρος ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) ανιχνεύεται από τις κορυφές στις  $18.56^\circ$ ,  $33.42^\circ$  και  $39.56^\circ$ , σύμφωνα με το αρχείο JCPDS no 000-31-1237.

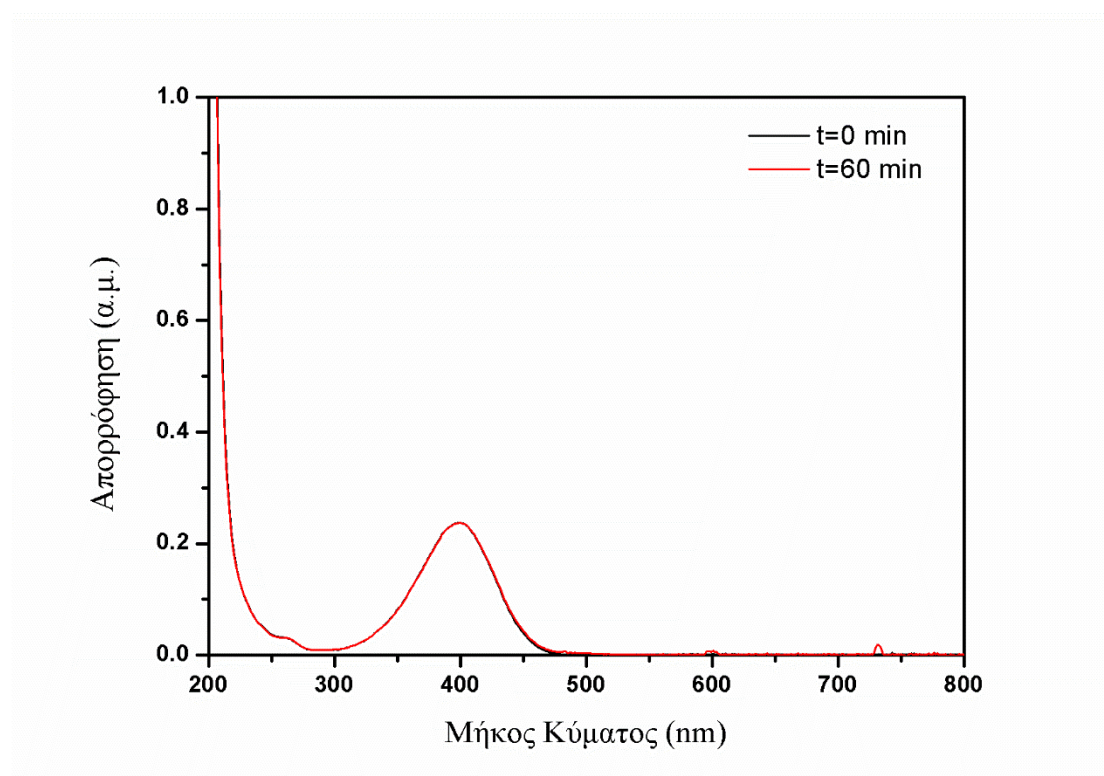


Εικόνα 6.11. Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ.

#### Κεφάλαιο 6.4.6. Αξιολόγηση Καταλυτικών Ιδιοτήτων

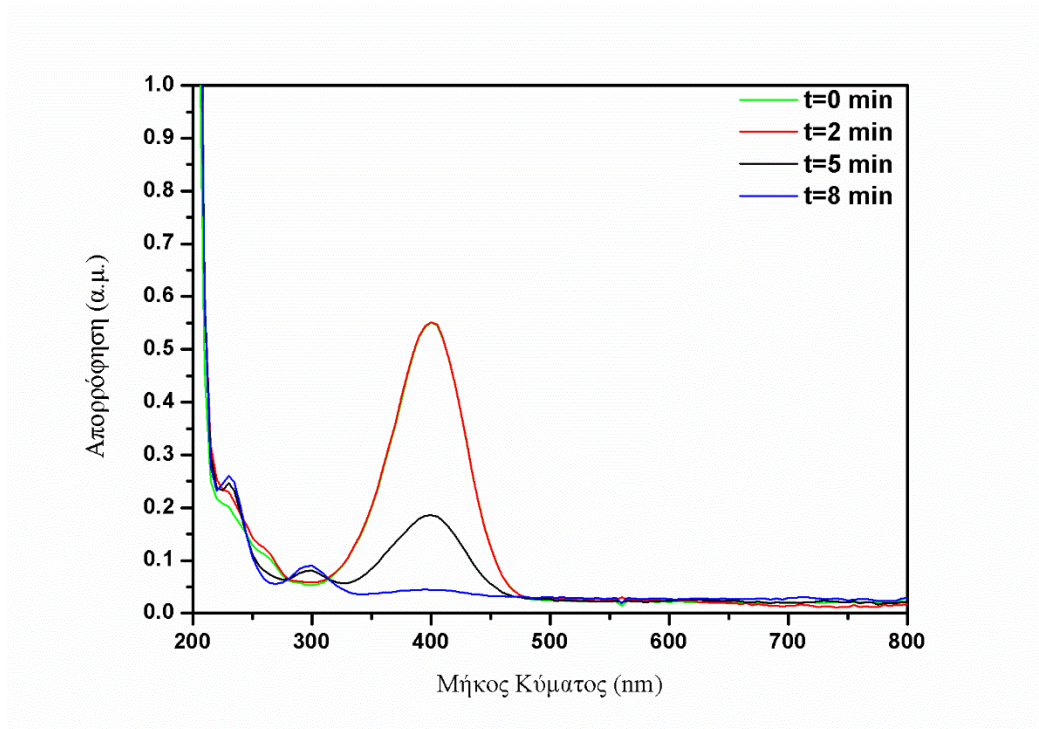
Για την αξιολόγηση των καταλυτικών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη αντίδραση αναγωγής της 4νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη με τη χρήση του αναγωγικού μέσου  $\text{NaBH}_4$  σε περίσσεια και υπό έκθεση σε φυσικό ηλιακό φως. Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων αυτών η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή

στους 30°C. Ο μηχανισμός της πρότυπης ατής αντίδρασης αναφέρθηκε αναλυτικά στο κεφάλαιο 5. Η αλληλεπίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας με το φωτοκαταλυτικό υλικό  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  λόγω του στενού ενεργειακού χάσματος οδηγεί στη μεταφορά φωτοπαραγόμενων ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Συνεπώς, οι σπές ηλεκτρονίων που σχηματίζονται στη ζώνη σθένους επιταχύνουν το ρυθμό αποδόμησης του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη λειτουργώντας ως οξειδωτικοί παράγοντες. Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια συμμετέχουν αφενός στις αντιδράσεις αναγωγής αφετέρου στην αναγωγή ιόντων αργύρου που προκύπτουν λόγω της ακτινοβολίας του ανθρακικού αργύρου σε μεταλλικό άργυρο με ενδιάμεσο προϊόν οξειδία αργύρου εμποδίζοντας τον επανασυνδυασμό ηλεκτρονίων σπών και παρατείνοντας το χρόνο ζωής του ανθρακικού αργύρου<sup>39</sup>. Όσον αφορά στο ρυθμό μείωσης της συγκέντρωσης του υδατικού ρύπου αξίζει να αναφερθεί πως ο ρυθμός αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη θεωρείται πρακτικά ανεξάρτητος της συγκεντρώσεως του χρησιμοποιούμενου αναγωγικού καθώς το βοροδριδίο του νατρίου χρησιμοποιείται σε περίσσεια έναντι της νιτροφαινόλης επιτρέποντας τους υπολογισμούς βάσει αντιδράσεων ψευδο-1<sup>ης</sup> τάξης<sup>40-44</sup>.

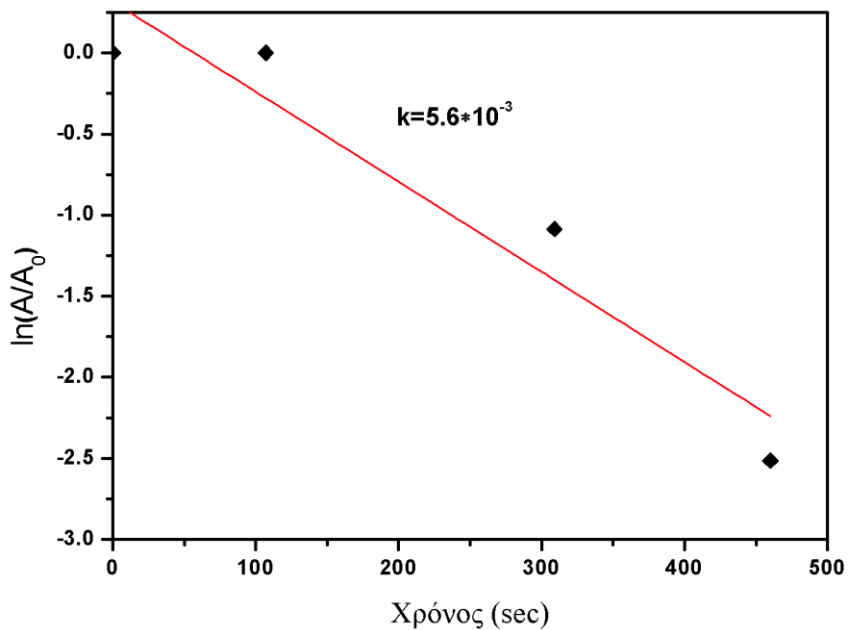


Εικόνα 6.12. Φάσμα Αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περίσσειας του βοροϋδριδίου του νατρίου απουσία καταλύτη.

Στη συνέχεια εξετάστηκε φασματοσκοπικά η πορεία αναγωγής του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη (8ppm) σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη (0.2g/L) και περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου (1.6 g/L) υπό έκθεση σε ηλιακό φως. Το φάσμα της αντίδρασης αναγωγής παρουσιάζεται στην εικόνα 6.13. Η διάσπαση του ρύπου ολοκληρώθηκε σε διάστημα 8 min ενώ η παρουσία ισοσβεστικών σημείων επιβεβαιώνει τη μοναδικότητα του προϊόντος 4-αμινοφαινόλη. Επιπλέον, δεδομένης της περίσσειας του αναγωγικού μέσου η αντίδραση ακολουθεί ρυθμό ψευδο-πρώτης τάξης<sup>32</sup>. Με την παραδοχή πως η αντίδραση είναι ψευδο-πρώτης τάξης υπολογίστηκε η σταθερά της αντίδρασης ( $k=5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) μέσω της συσχέτισης του χρόνου της αντίδρασης (s) με το λογαριθμικό λόγο απορρόφησης σε δεδομένη χρονική στιγμή προς την αρχική απορρόφηση  $\ln(A/A_0)$  (εικόνα 6.14).

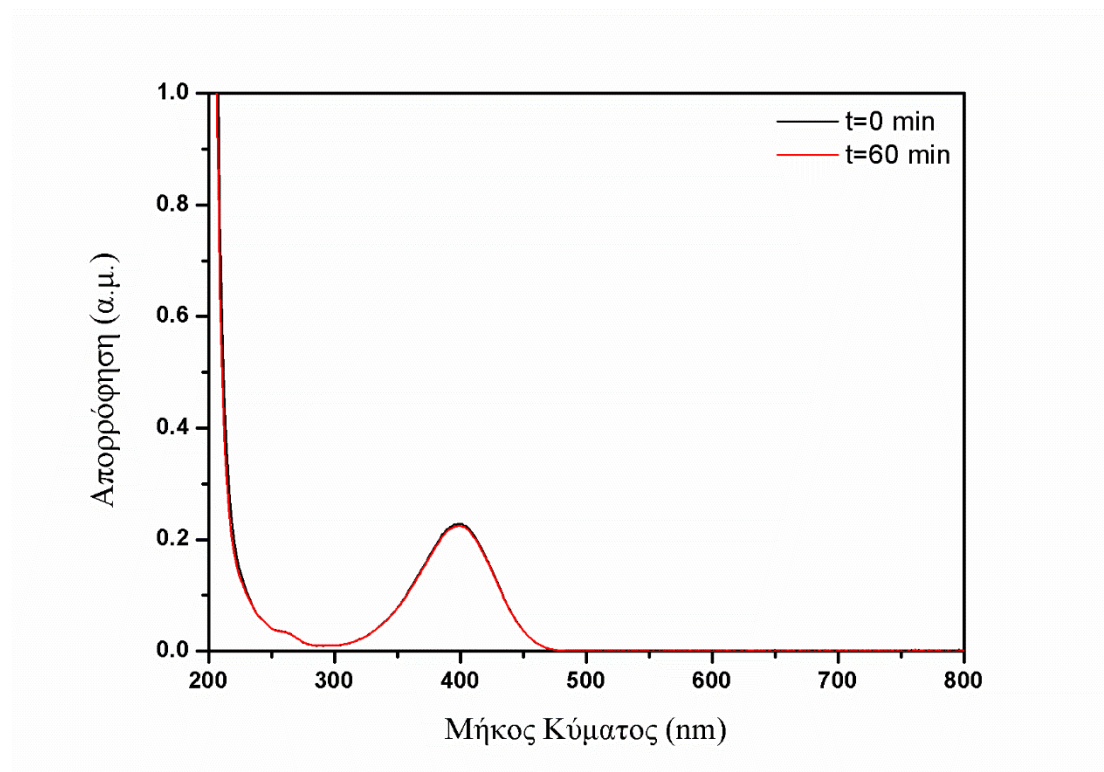


Εικόνα 6.13. Φάσμα απορρόφησης κατά τη διάρκεια καταλυτικής Αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη υπό έκθεση σε ηλιακό φως.



Εικόνα 6.14. Συσχέτιση του χρόνου της αντίδρασης (s) με το λογαριθμικό λόγο απορρόφησης σε δεδομένη χρονική στιγμή προς την αρχική απορρόφηση  $\ln(C/C_0)$  κατά τον πρώτο καταλυτικό κύκλο.

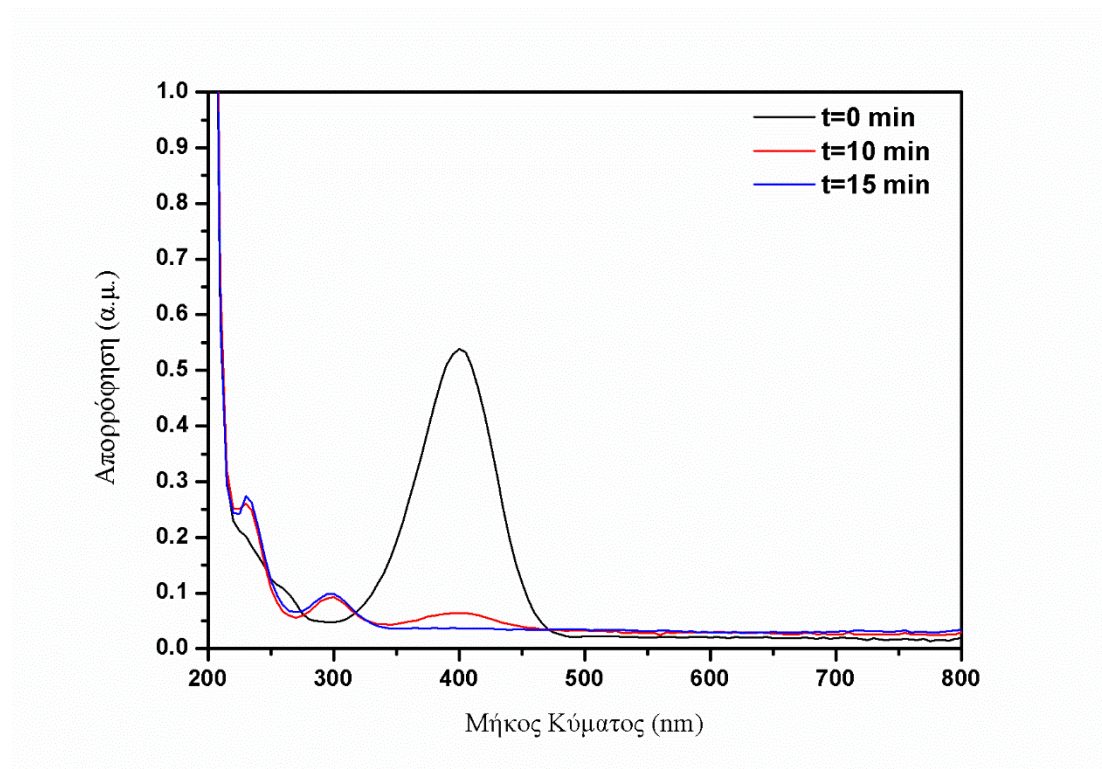
Προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η θέρμανση λόγω ηλιακής ακτινοβολίας επηρέασε τις μετρήσεις έγινε επανάληψη του πειράματος υπό έκθεση σε ηλιακό φως με παράλληλη θέρμανση στους 40°C αλλά απουσία καταλύτη. Το φάσμα αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη απουσία καταλύτη με περίσσεια βοροϋδριδίου παρουσιάζεται στην εικόνα 6.15. Είναι εμφανές πως απουσία φωτοκαταλύτη και για διάρκεια αντίδρασης 60min δεν εντοπίζεται επαρκής μείωση της συγκέντρωσης του υδατικού ρύπου.



Εικόνα 6.15. Φάσμα απορρόφησης κατά τη διάρκεια Αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη υπό έκθεση σε ηλιακό φως με παράλληλη θέρμανση στους 40°C απουσία φωτοκαταλύτη.

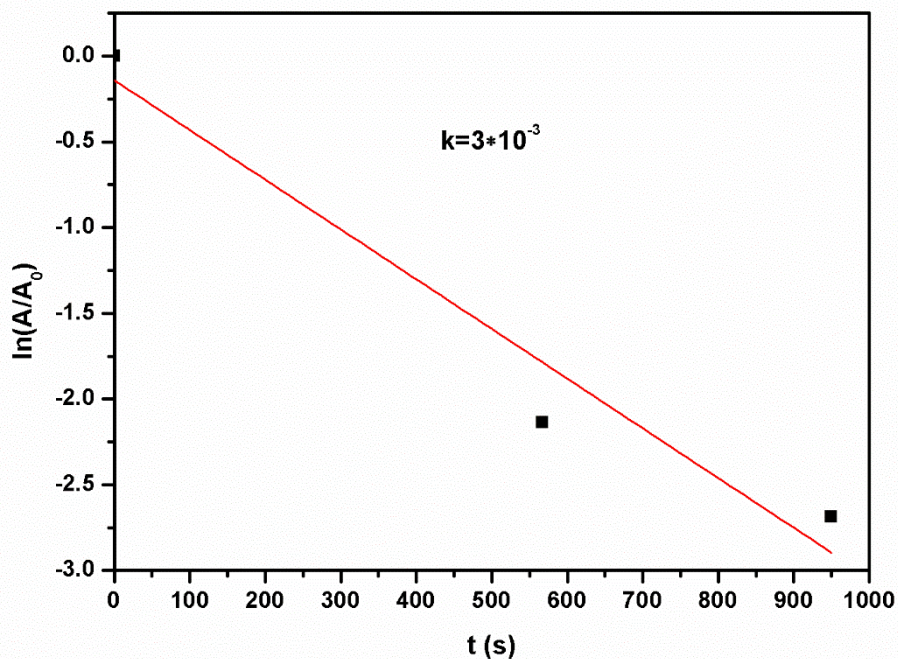
#### Κεφάλαιο 6.4.7. Ανάκτηση και Επαναχρησιμοποίηση Καταλύτη

Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά ενός καταλύτη είναι η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής του. Για το σκοπό αυτό επιχειρείται μετά το πέρας του πρώτου καταλυτικού κύκλου, η ανάκτηση του καταλύτη μέσω φυγοκέντρησης και η επαναχρησιμοποίησή του σε νέο διάλυμα ρύπου. Το φάσμα απορρόφησης για το δεύτερο καταλυτικό κύκλο παρουσιάζεται στην εικόνα 6.16 . Είναι εμφανές πως σε διάστημα 15 min επιτυγχάνεται πλήρης διάσπαση του ρύπου. Συνεπώς, ο καταλύτης δύναται να επαναχρησιμοποιηθεί. Η συσχέτιση του χρόνου της αντίδρασης (s) με το λογαριθμικό λόγο απορρόφησης σε δεδομένη χρονική στιγμή προς την αρχική απορρόφηση  $\ln(C/C_0)$  παρουσιάζεται στην εικόνα 6.17 για το ρύπο 4-νιτροφαινόλη. Η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης υπολογίζεται από την κλίση αυτού του γραφήματος και ισούται με  $3.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Λαμβάνοντας υπόψη τα ενθαρρυντικά αυτά αποτελέσματα, ο καταλύτης ανακτάται εκ νέου και επαναχρησιμοποιείται για τρίτο καταλυτικό κύκλο.



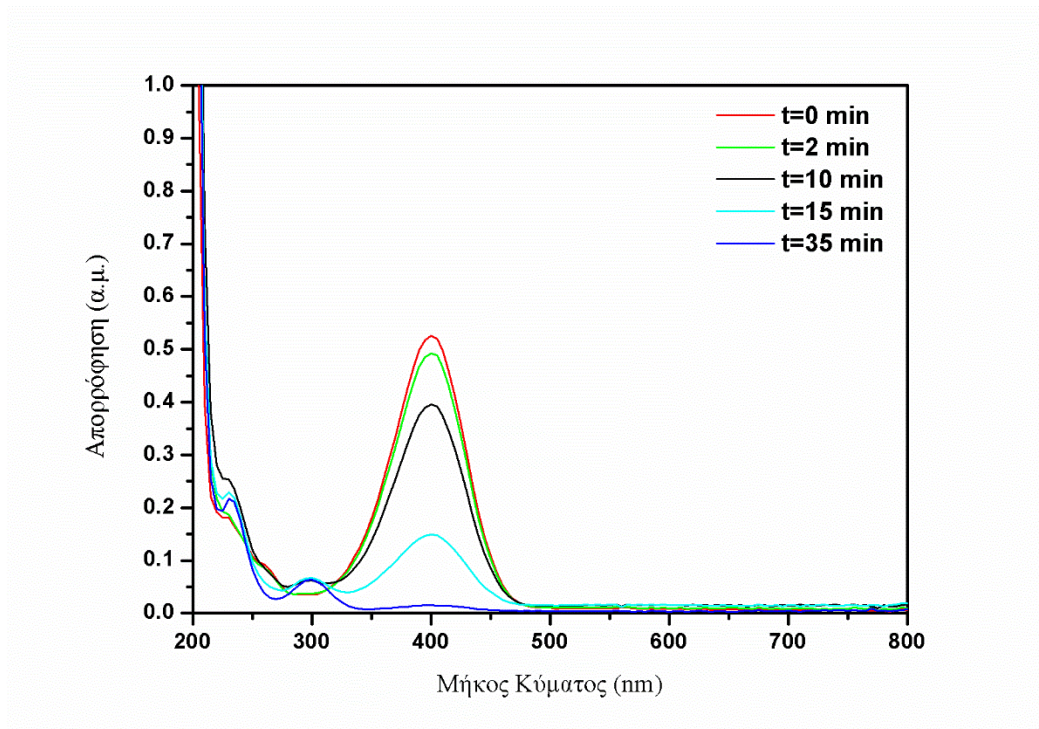
Εικόνα 6.16. Φάσμα απορρόφησης κατά το δεύτερο καταλυτικό κύκλο.



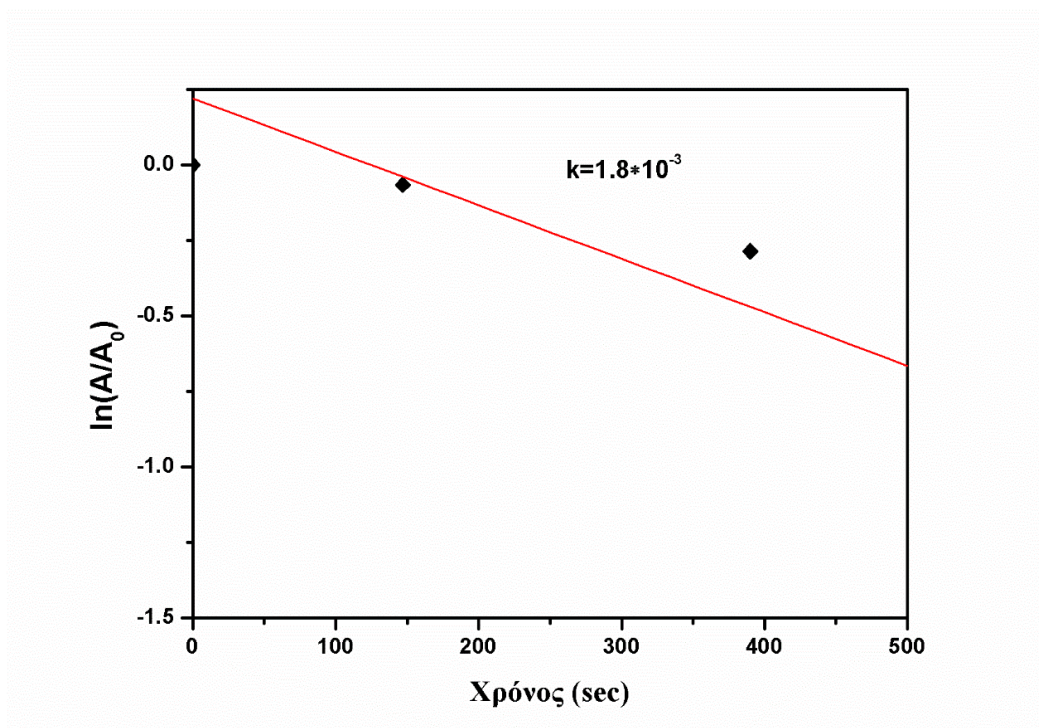


Εικόνα 6.17. Συσχέτιση του χρόνου της αντίδρασης (s) με το λογαριθμικό λόγο απορρόφησης σε δεδομένη χρονική στιγμή προς την αρχική απορρόφηση  $\ln(C/C_0)$  κατά τον δεύτερο καταλυτικό κύκλο.

Λαμβάνοντας υπόψη την ικανοποιητική καταλυτική συμπεριφορά του υλικού, ο καταλύτης ανακτήθηκε και χρησιμοποιήθηκε ξανά σε τρίτο καταλυτικό κύκλο. Η πορεία της αντίδρασης κατά τον τρίτο καταλυτικό κύκλο παρουσιάζεται στην 6.18. Στην περίπτωση αυτή η διάσπαση του ρύπου ολοκληρώθηκε σε διάστημα 35 min. Παρά τη σχετική αύξηση του απαιτούμενου χρόνου μείωσης της αρχικής συγκέντρωσης του ρύπου η αντίδραση ολοκληρώθηκε χωρίς να πραγματοποιηθεί ενδιάμεσος καθαρισμός του καταλύτη. Η σταθερά της αντίδρασης αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη υπολογίστηκε σε  $k=1.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (εικόνα 6.19).



Εικόνα 6.18. Φάσμα απορρόφησης κατά τον τρίτο καταλυτικό κύκλο.



Εικόνα 6.19. Συσχέτιση του χρόνου της αντίδρασης (s) με το λογαριθμικό λόγο απορρόφησης σε δεδομένη χρονική στιγμή προς την αρχική απορρόφηση  $\ln(C/C_0)$  κατά τον τρίτο καταλυτικό κύκλο.

Κλείνοντας την ενότητα αυτή αξίζει να αναφερθεί πως κατά τους τρεις συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλους δεν εντοπίζεται φασματοσκοπικά η έκλυση ιόντων αργύρου ούτε ο σχηματισμός νέων σωματιδίων αργύρου. Η υπόθεση αυτή στηρίζεται στο γεγονός πως εάν υπήρχαν ελεύθερα ιόντα αργύρου, η αλληλεπίδραση τους με το βοροϋδρίδιο του νατρίου θα οδηγούσε στην εμφάνιση πρόσθετων κορυφών ή μετατοπίσεων κορυφών σε χαμηλότερα μήκη κύματος στο φάσμα στο εύρος 405-420 nm λόγω της παρουσίας πρόσφατα σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων αργύρου ανάμεσα στους καταλυτικούς κύκλους<sup>32,45</sup>. Επιπλέον, δεν εντοπίζονται νέες κορυφές ούτε σε υψηλότερα μήκη κύματος υποδηλώνοντας πως τα φωτοκαταλυτικά νανοσωματίδια συμπλόκων αργύρου δεν εμφανίζουν αύξηση του μεγέθους τους, ούτε συσσωματώνονται. Συνεπώς κατά τη διάρκεια των καταλυτικών κύκλων τα νανοσωματίδια συμπλόκων αργύρου παραμένουν ακινητοποιημένα στο υπόστρωμα πυριτίας χωρίς εμφανή σημάδια φωτοδιάβρωσης<sup>39,45</sup>.

Τέλος, προκειμένου να αξιολογηθούν τα παραπάνω αποτελέσματα σχετικά με τις καταλυτικές ιδιότητες του υλικού, έγινε σύγκριση με τις αποδόσεις βιβλιογραφικών φωτοκαταλυτών ως προς την ικανότητα τους να επιταχύνουν τη διάσπαση κοινών οργανικών ρύπων. Τα δεδομένα αυτά συνοψίζονται στον πίνακα 6.1 από όπου προκύπτει πως ο υπό μελέτη καταλύτης αποτελεί ένα αποδοτικό υλικό για την επιτάχυνση της αναγωγής του ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη.

Πίνακας 6.1. Συγκριτικός πίνακας αποδόσεων φωτοκαταλυτικών υλικών για τη διάσπαση οργανικών ρύπων.

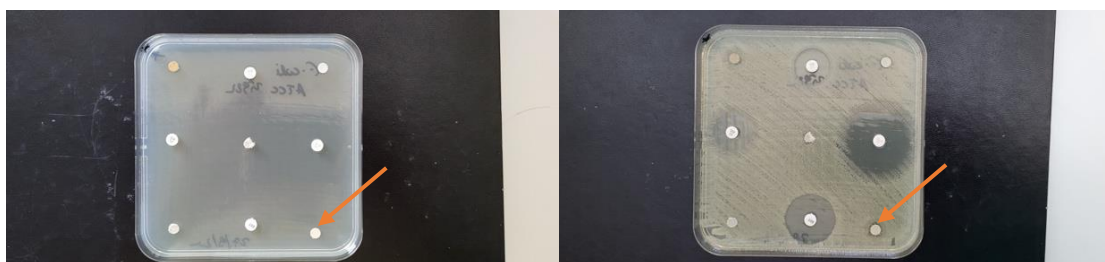
Φωτοκαταλύτης (mg/L)	Ρύπος (mg/L)	Χρόνος (min)	% Διάσπαση Ρύπου	Βιβλιογραφική Αναφορά
<b>Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/AgBr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (500)</b>	Tetracycline (10,40)	10,25	90, 80.2	[ <sup>2</sup> ]
<b>SiO<sub>2</sub>-Ag (500)</b>	Methylene blue (320)	60	>99	[ <sup>3</sup> ]
<b>Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (500)</b>	methyl orange, methylene blue, and rhodamine B (10)	15,30,35	92,97,98	[ <sup>4</sup> ]
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@ZnO (800)</b>	4-nitrophenol (30)	120	99	[ <sup>5</sup> ]
<b>C, N-TiO<sub>2</sub> (500)</b>	4-nitrophenol (9.7)	420	87	[ <sup>6</sup> ]
<b>Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (500)</b>	4-nitrophenol (25)	20	33.26	[ <sup>7</sup> ]
<b>SiO<sub>2</sub>@Ag (200)</b>	4-nitrophenol (8)	8	100	[παρούσα εργασία]

#### Κεφάλαιο 6.4.8. Αξιολόγηση Αντιμικροβιακών Ιδιοτήτων

Τα αποτελέσματα μελέτης των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων μέσω της μεθόδου διάχυσης δίσκων αλλά και η διαδικασία υπολογισμού της ελάχιστης ανασταλτικής πυκνότητας με τη μέθοδο αραιώσεων σε ζυμό (μικροπιλοδότηση) παρουσιάζονται στην ενότητα αυτή. Η μέθοδος διάχυσης δίσκων προηγήθηκε χρονικά και τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής με τη μέθοδο διάχυσης δίσκων παρουσιάζονται πρώτα για τους τέσσερις μικροοργανισμούς.

#### Έλεγχος ευαισθησίας *Escherichia coli* ATCC 2592

Στην εικόνα 6.20 παρουσιάζεται το τρυβλίο στο οποίο προστέθηκε ο μικροοργανισμός *E. coli* ATCC 25922 και η υπό μελέτη δραστική ουσία σε αρχικό χρόνο  $t=0$  και σε χρόνο επώασης  $t=22h$ . Στον πίνακα 6.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού ή/και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h και 48h. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει πως για τον μικροοργανισμό *E. coli* το δισκίο που περιείχε τη δραστική ουσία εμφάνισε ελάχιστες προσεκβολές και μερική διαύγαση του ταπητίου σε επαφή με το δισκίο.



Εικόνα 6.20. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα  $t=0h$  (αριστερά) και  $t=22h$ .

Πίνακας 6.2. Αποτελέσματα ελέγχου *E. coli* στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h	Παρατηρήσεις 48h
Αμπικικιλίνη	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 19 mm	Ίδια εικόνα
Γενταμυκίνη	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 22 mm	Ίδια εικόνα
Σιπροφλοξασίνη	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 35 mm	Ίδια εικόνα
Κο-τριμοξαζόλη	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 27 mm	Ίδια εικόνα
SiO <sub>2</sub> @Ag	Ελάχιστες προσεκβολές – μερική διαύγαση του ταπητίου σε επαφή με το δισκίο	Ίδια εικόνα

### Έλεγχος ευαισθησίας *P. aeruginosa* ATCC 27853

Στην εικόνα 6.21 παρουσιάζεται το τρυβλίο στο οποίο προστέθηκε ο μικροοργανισμός *P. aeruginosa* ATCC 27853 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε αρχικό χρόνο  $t=0$  και σε χρόνο επώασης  $t=22h$  και 48h. Στον πίνακα 6.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού ή/και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h και 48h. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει πως για το μικροοργανισμό *P. aeruginosa* το δισκίο που περιέχει τη δραστική ουσία εμφάνισε ζώνη αναστολής διαμέτρου 11mm.



Εικόνα 6.21. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα  $t=0h$  (αριστερά) και  $t=22h$ .

Πίνακας 6.3. Αποτελέσματα ελέγχου *P. aeruginosa* ATCC 27853 στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h	Παρατηρήσεις 48h
Αμπικικιλίνη	Ζώνη αναστολής 6 mm	Ίδια Εικόνα
Σιπροφλοξασίνη	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 29 mm	Ίδια Εικόνα
Γενταμυκίνη	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 20 mm	Ίδια Εικόνα
SiO <sub>2</sub> @Ag	Ζώνη αναστολής 11 mm	Ίδια Εικόνα

### Έλεγχος ευαισθησίας *S. aureus* ATCC 29213

Στην εικόνα 6.22. παρουσιάζεται το τρυβλίο στο οποίο προστέθηκε ο μικροοργανισμός *S. aureus* ATCC 29213 και η υπό μελέτη δραστική ουσία σε αρχικό χρόνο  $t=0$  και σε χρόνο επώασης  $t=22h$  και  $t=48h$ . Στον πίνακα 6.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού ή/και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h και 48h. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει πως για το μικροοργανισμό *S. aureus* το δισκίο που φέρει τη δραστική ουσία εμφάνισε ζώνη αναστολής διαμέτρου 9mm.



Εικόνα 6.22. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα  $t=0h$  (αριστερά) και  $t=22h$ .

Πίνακας 6.4 Αποτελέσματα ελέγχου *S. aureus* στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h	Παρατηρήσεις 48h
<b>Βανκομυκίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 19 mm	Ίδια εικόνα
<b>Σιπροφλοξασίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 23 mm	Ίδια εικόνα
<b>Γενταμυκίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 24 mm	Ίδια εικόνα
<b>Οξακιλλίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 22 mm	Ίδια εικόνα
<b>SiO<sub>2</sub>@Ag</b>	Ζώνη αναστολής 9 mm	Ζώνη αναστολής 8 mm (μικρή μείωση)

#### Έλεγχος ευαισθησίας *E. faecalis* ATCC 29212

Στην εικόνα 6.23 παρουσιάζεται το τρυβλίο στο οποίο προστέθηκε ο μικροοργανισμός *E. faecalis* ATCC 29212 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε αρχικό χρόνο  $t=0$  και σε χρόνο επώασης  $t=22h$  και  $t=48h$ . Στον πίνακα 6.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού ή/και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h και 48 h. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει πως για το μικροοργανισμό *E. faecalis* κανένα δισκίο (A, B, Γ, Δ, E) δεν εμφάνισε ζώνη αναστολής.





Εικόνα 6.23. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα  $t=0h$  (αριστερά) και  $t=22h$ .

Πίνακας 6.5. Αποτελέσματα ελέγχου *E. faecalis* ATCC 29212 στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h	Παρατηρήσεις 48h
Βανκομυκίνη	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 18 mm	Ίδια Εικόνα
Σιπροφλοξασίνη	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 21 mm	Ίδια Εικόνα
Πενικιλίνη	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 22 mm	Ίδια Εικόνα
Γενταμυκίνη	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 12 mm	Ίδια Εικόνα
SiO <sub>2</sub> @Ag	Ζώνη αναστολής 6 mm	Ίδια Εικόνα

Προκειμένου να ελεγχθεί η αξιοπιστία των ανωτέρω παρατηρήσεων, πραγματοποιήθηκαν δύο ταυτόχρονες επαναλήψεις των πειραμάτων, τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται παρακάτω.

### Έλεγχος επαναληψιμότητας *Escherichia coli* ATCC 2592

Στην εικόνα 6.24 παρουσιάζονται τα τρυβλία στα οποία προστέθηκε ο μικροοργανισμός *E. coli* ATCC 25922 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε χρόνο επώασης  $t=22h$ . Στον πίνακα 6.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h.



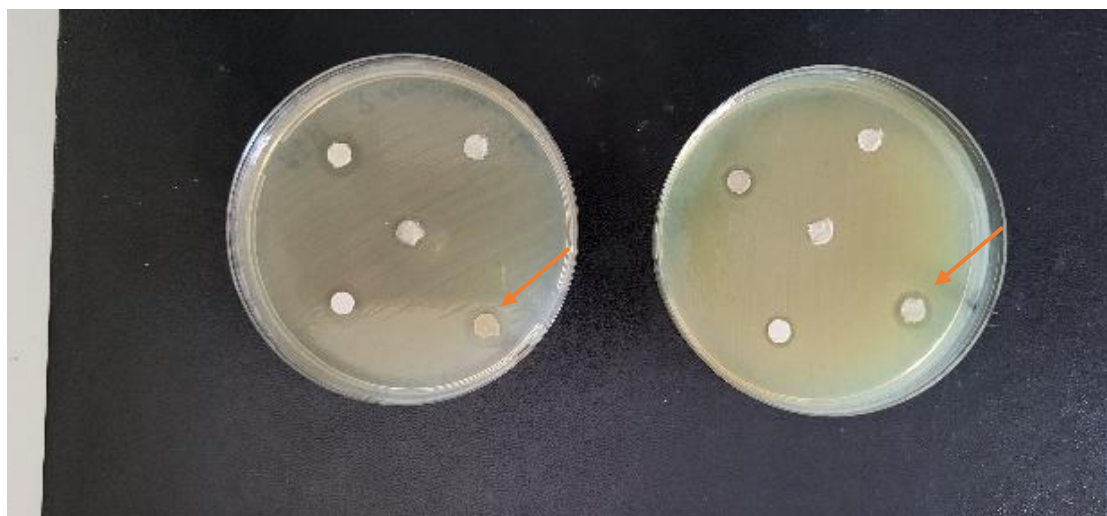
Εικόνα 6.24. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα  $t=22h$ .

Πίνακας 6.6. Αποτελέσματα ελέγχου *E. coli* στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα A	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα B
SiO <sub>2</sub> @Ag	Ζώνη αναστολής 8 mm	Ζώνη αναστολής 8 mm

### Έλεγχος επαναληψιμότητας *P. aeruginosa* ATCC 27853

Στην εικόνα 6.25 παρουσιάζονται τα τρυβλία στα οποία προστέθηκε ο μικροοργανισμός *P. aeruginosa* ATCC 27853 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε χρόνο επώασης  $t=22h$ . Στον πίνακα 6.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h.



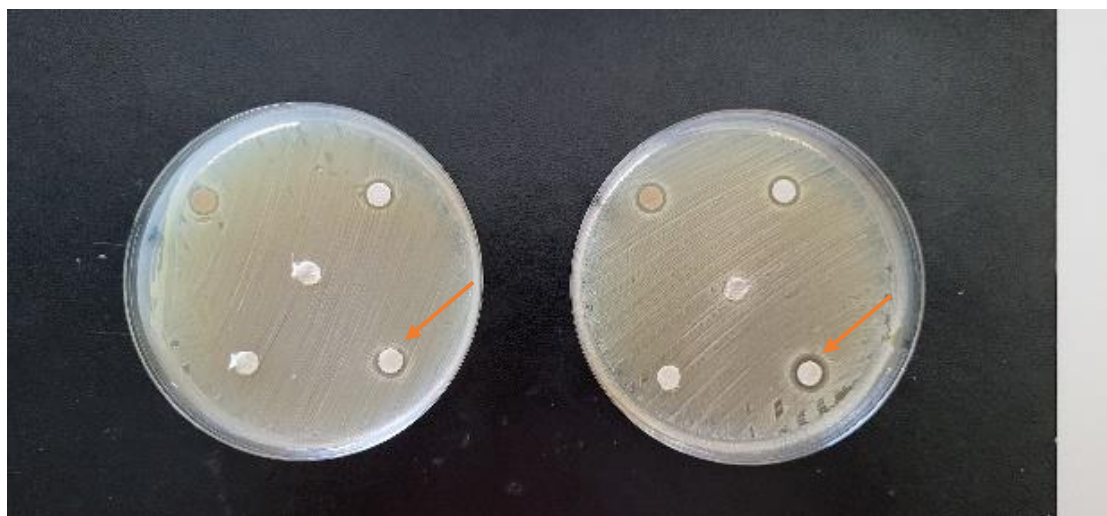
Εικόνα 6.25. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα  $t=22h$ .

Πίνακας 6.7. Αποτελέσματα ελέγχου *P. aeruginosa* ATCC 27853 στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα A	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα B
$SiO_2@Ag$	Ζώνη αναστολής 8 mm	Ζώνη αναστολής 10 mm

### Έλεγχος επαναληψιμότητας *S. aureus* ATCC 29213

Στην εικόνα 6.26 παρουσιάζονται τα τρυβλία στα οποία προστέθηκε ο μικροοργανισμός *S. aureus* ATCC 29213 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε χρόνο επώασης  $t=22h$ . Στον πίνακα 6.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h.



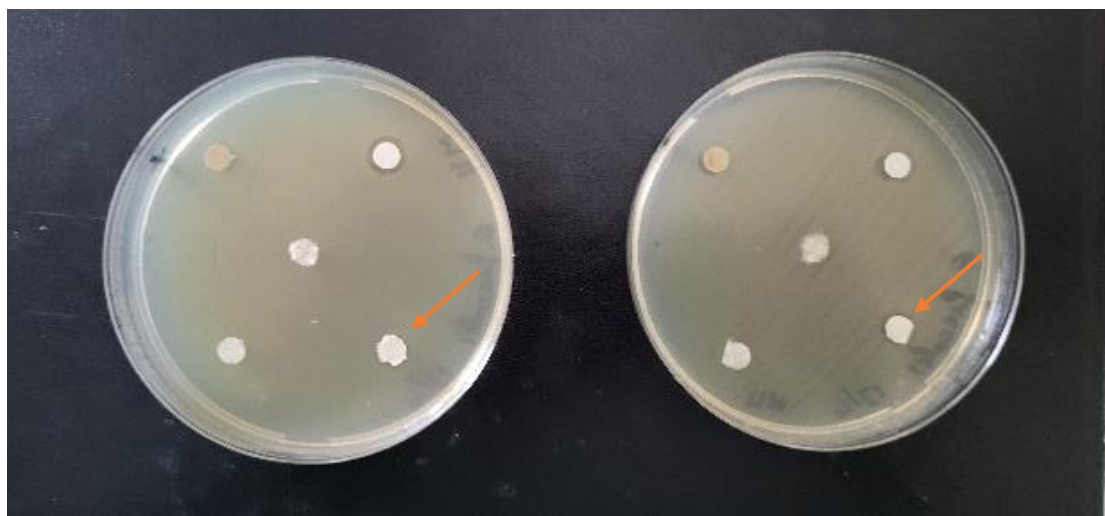
Εικόνα 6.26. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα  $t=22h$ .

Πίνακας 6.8. Αποτελέσματα ελέγχου *S. aureus* στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα Α	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα Β
$SiO_2@Ag$	Ζώνη αναστολής 8 mm	Ζώνη αναστολής 7 mm

### Έλεγχος επαναληψιμότητας *E. faecalis* ATCC 29212

Στην εικόνα 6.27 παρουσιάζονται τα τρυβλία στα οποία προστέθηκε ο μικροοργανισμός *E. faecalis* ATCC 29212 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε χρόνο επώασης  $t=22h$ . Στον πίνακα 6.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h.

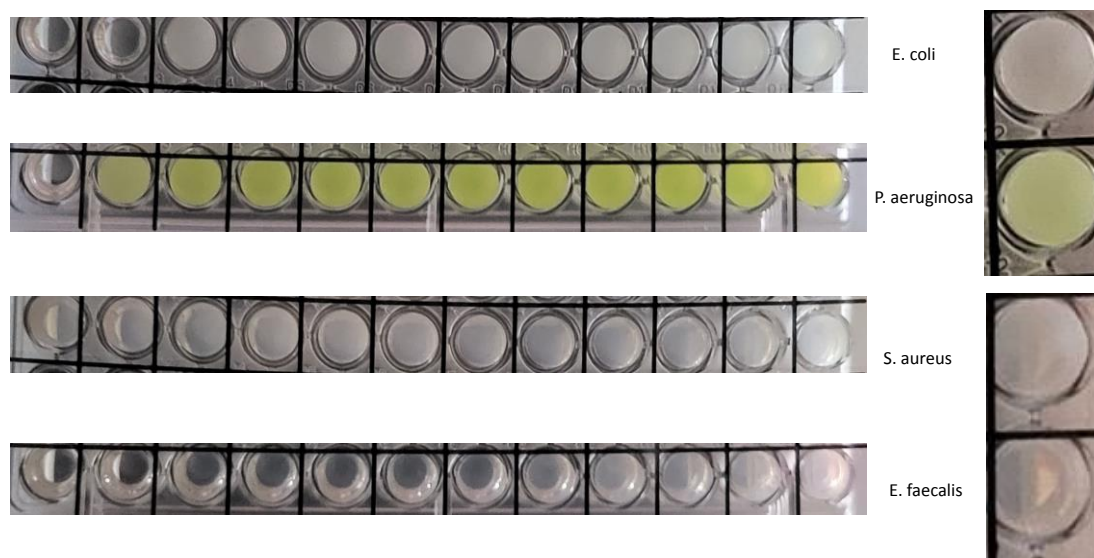


Εικόνα 6.27. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα  $t=22h$ .

Πίνακας 6.9. Αποτελέσματα ελέγχου *E. faecalis* ATCC 29212 στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα Α	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα Β
<b>SiO<sub>2</sub>@Ag</b>	Μικρές προσεκβολές	Ζώνη αναστολής 6 mm

Παραπάνω αναλύθηκαν τα αποτελέσματα σχετικά με την αντιμικροβιακή δράση των υπό μελέτη ουσιών με τη μέθοδο Διάχυσης Δίσκων. Η τεχνική αυτή αποτελεί μία ποιοτική μέθοδο και επηρεάζεται σημαντικά από το μοριακό βάρος της υπό μελέτη ένωσης, το οποίο με τη σειρά του επιδρά στο ρυθμό διάχυσης. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε ανάλυση των υπό μελέτη δραστικών ουσιών με τη μέθοδο αραιώσεων σε ζυμό (μικροτιτλοδότηση με στόχο τον προσδιορισμό της ΕΑΠ. Πραγματοποιήθηκε επανάληψη των μετρήσεων 4 φορές χωρίς να εντοπίζονται σημαντικές διαφορές μεταξύ των πειραμάτων (απόκλιση 1-2 θέσεων). Τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής παρουσιάζονται στην εικόνα 6.28.



Εικόνα 6.28. Πλακίδια μικροπιλοδότησης των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* με θετικό δείγμα ελέγχου.

#### Για το μικροοργανισμό *E. coli* προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:

Η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα της υπό μελέτη δραστικής ουσίας εντοπίζεται μεταξύ της πρώτης και δεύτερης θέσης. Η απόκλιση αυτή του ενός πηγαδιού εμπίπτει στα όρια του αποδεκτού σφάλματος. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολότητα.

#### Για το μικροοργανισμό *P. aeruginosa* προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:

Η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα της υπό μελέτη δραστικής ουσίας εντοπίζεται μεταξύ της πρώτης και δεύτερης θέσης. Η απόκλιση αυτή του ενός πηγαδιού εμπίπτει στα όρια του αποδεκτού σφάλματος. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολότητα και ένα χαρακτηριστικό πράσινο χρωματισμό εξαιτίας του σχηματισμού αποικιών του *P. Aeruginosa*.

**Για το μικροοργανισμό *S. aureus* προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:**

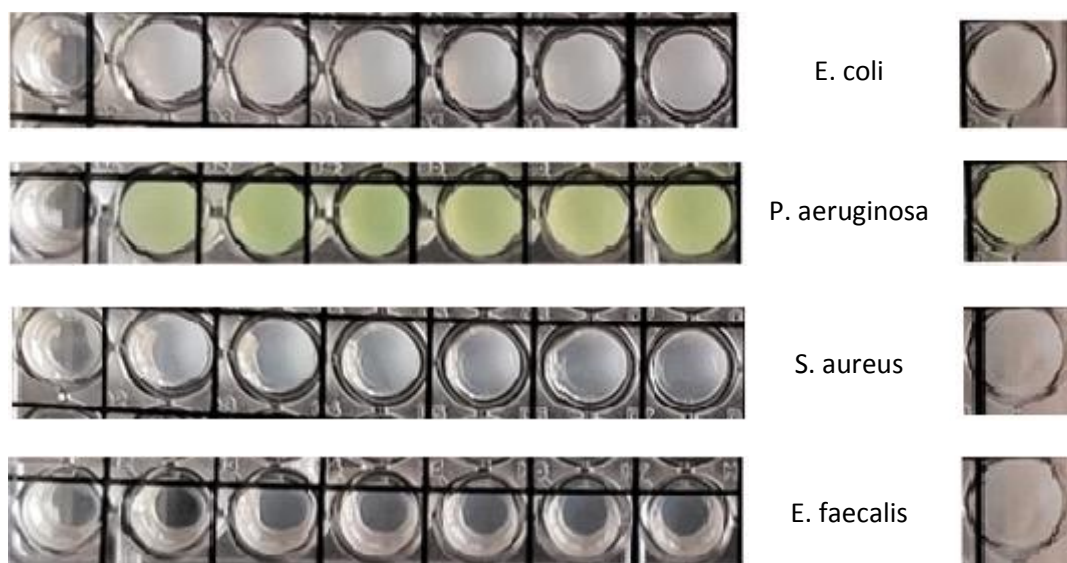
Στην περίπτωση αυτή εντοπίζεται έντονη θολερότητα σε όλα τα πλακίδια συνεπώς η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι μεγαλύτερη από την αρχική συγκέντρωση που μελετήθηκε.

**Για το μικροοργανισμό *E. faecalis* προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:**

Στην περίπτωση αυτή εντοπίζεται έντονη θολερότητα σε όλα τα πλακίδια συνεπώς η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι μεγαλύτερη από την αρχική συγκέντρωση που μελετήθηκε.

Ακολούθησαν 4 επαναληπτικά πειράματα προκειμένου να επιβεβαιωθούν τα παραπάνω αποτελέσματα.

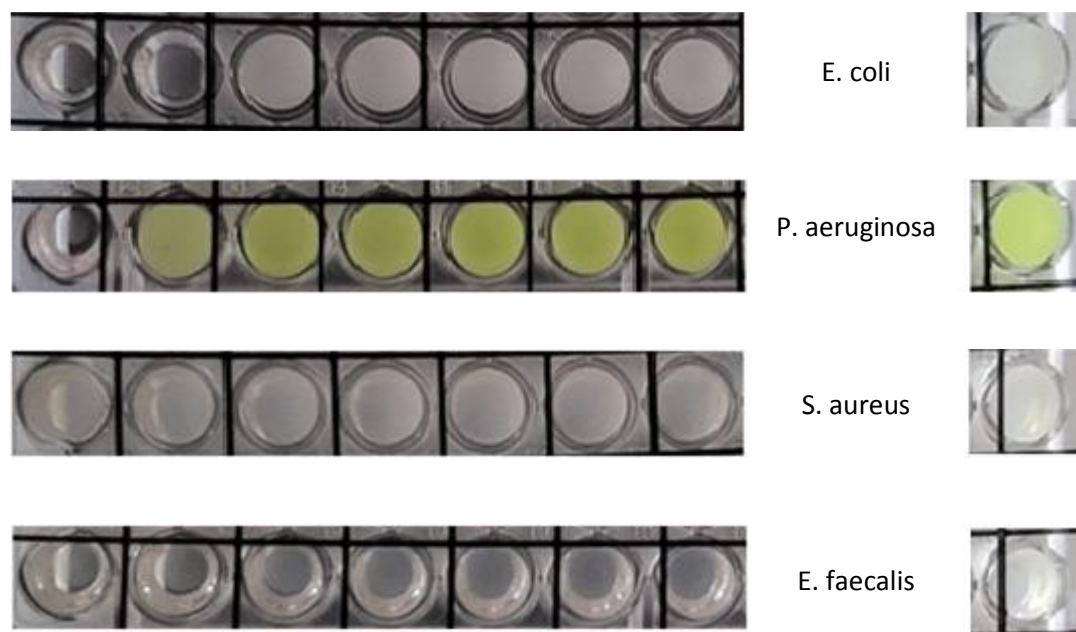
Τα αποτελέσματα της πρώτης επανάληψης παρουσιάζονται στην εικόνα 5.29. Για το μικροοργανισμό *E. coli* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ1-Δ2. Η απόκλιση αυτή του ενός πηγαδιού εμπίπτει στα όρια του αποδεκτού σφάλματος. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολότητα. Για το μικροοργανισμό *P. aeruginosa* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ1. Η απόκλιση αυτή του ενός πηγαδιού εμπίπτει στα όρια του αποδεκτού σφάλματος. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολότητα. Για τους μικροοργανισμούς *S. aureus* και *E. faecalis* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι μεγαλύτερη της αρχικής (MIC>Δο).



Εικόνα 6.29. Πλακίδια μικροπιλοδότησης των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την πρώτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.

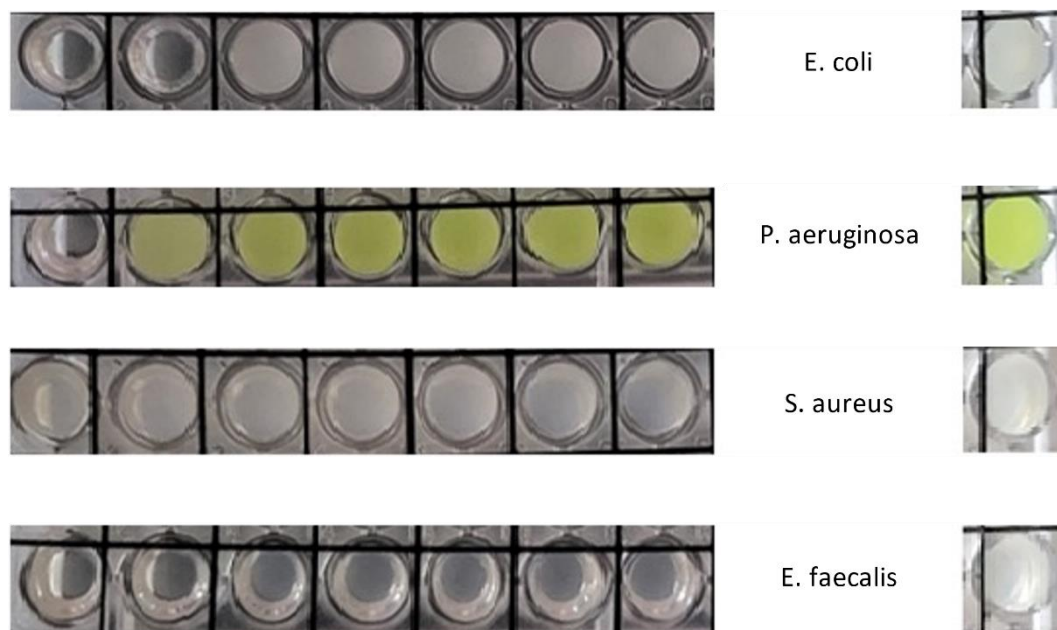
Τα αποτελέσματα της δεύτερης επανάληψης παρουσιάζονται στην εικόνα 5.30. Για το μικροοργανισμό *E. coli* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ1. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολότητα. Για το μικροοργανισμό *P. aeruginosa* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ1. Η απόκλιση αυτή του ενός πηγαδιού εμπίπτει στα όρια του αποδεκτού σφάλματος. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολότητα. Για τους μικροοργανισμούς *S. aureus* και *E. faecalis* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι μεγαλύτερη της αρχικής (MIC>Δ0).





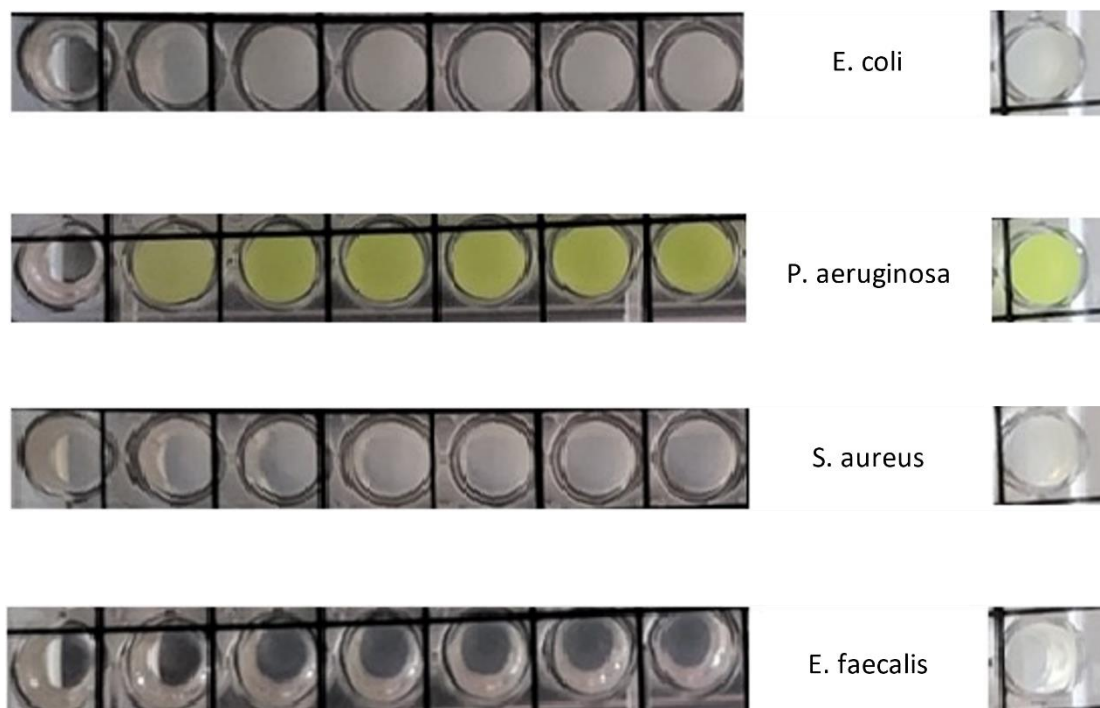
Εικόνα 6.30. Πλακίδια μικροπιλοδότησης των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την πρώτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.

Τα αποτελέσματα της τρίτης επανάληψης παρουσιάζονται στην εικόνα 5.31. Για το μικροοργανισμό *E. coli* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ2. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολότητα. Για το μικροοργανισμό *P. aeruginosa* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ1-Δ2. Η απόκλιση αυτή του ενός πηγαδιού εμπίπτει στα όρια του αποδεκτού σφάλματος. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολότητα. Για τους μικροοργανισμούς *S. aureus* και *E. faecalis* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι μεγαλύτερη της αρχικής (MIC>Δ0).



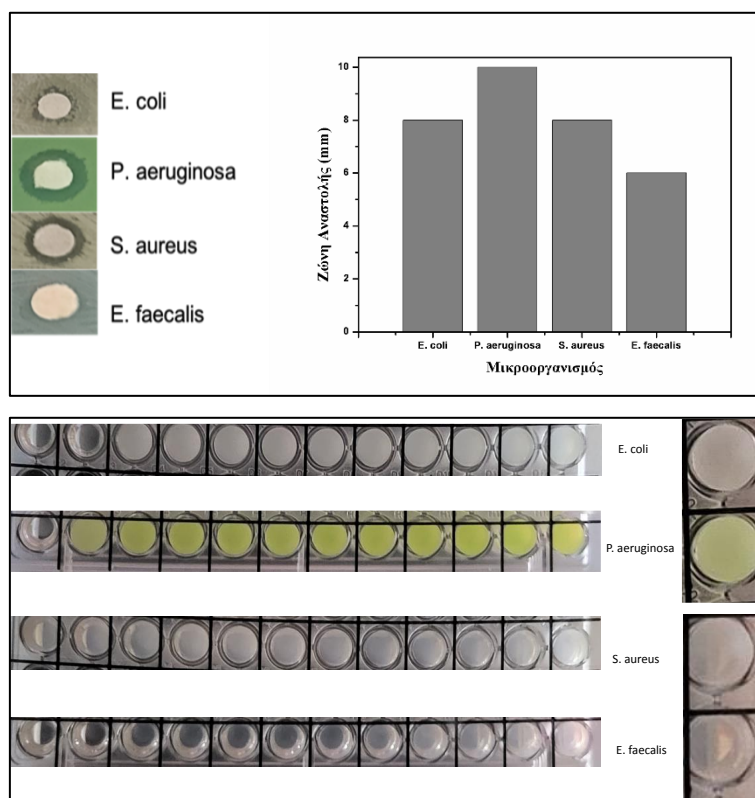
Εικόνα 6.31. Πλακίδια μικροπιλοδότησης των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την πρώτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.

Τα αποτελέσματα της τέταρτης επανάληψης παρουσιάζονται στην εικόνα 5.32. Για το μικροοργανισμό *E. coli* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ2. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολότητα. Για το μικροοργανισμό *P. aeruginosa* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ1-Δ2. Η απόκλιση αυτή του ενός πηγαδιού εμπίπτει στα όρια του αποδεκτού σφάλματος. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολότητα. Για τους μικροοργανισμούς *S. aureus* και *E. faecalis* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι μεγαλύτερη της αρχικής (MIC>Δ0).



Εικόνα 6.32. Πλακίδια μικροπιλοδότησης των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την πρώτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.

Η σύνοψη των παραπάνω αποτελεσμάτων παρουσιάζεται στην εικόνα 6.33. Στις περιπτώσεις των μικροοργανισμών *P. aeruginosa* και *S. aureus* παρατηρήθηκε η εμφάνιση μίας ζώνης αναστολής ανάπτυξης των μικροοργανισμών στα δισκία τα οποία περιείχαν νανοσωματίδια αργύρου σε υπόστρωμα πυριτίας με ζώνες αναστολής 10 mm και 8 mm. Στην περίπτωση των μικροοργανισμών *E. coli*, *E. faecalis* η ζώνη αναστολής ανάπτυξής τους παρουσία των υπό μελέτη δραστικών ουσιών ήταν 8 mm και 7 mm (διάμετρος δισκίου 6mm). Τα θετικά κατά Gram βακτήρια *S. aureus* και *E. faecalis* ήταν ανθεκτικά έναντι των νανοσωματιδίων πυριτίας-αργύρου σε αντίθεση με τα αρνητικά κατά Gram *P. aeruginosa* και *E. coli*. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί πως τα θετικά κατά Gram βακτήρια είναι εν γένει πιο ανθεκτικά από τα αρνητικά κατά Gram βακτήρια έναντι πολυκατιονικών αντιμικροβιακών παραγόντων<sup>41</sup>. Η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα για τον μικροοργανισμό *S. aureus* και για το μικροοργανισμό *E. faecalis* μεγαλύτερη από 1024  $\mu\text{g/ml}$ . Η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα για τους μικροοργανισμούς *P. Aeruginosa* και *Escherichia coli* υπολογίστηκε στα 1024  $\mu\text{g/ml}$ .



Εικόνα 6.33. Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων ανάλυσης διάχυσης δίσκων, υπολογισμού ζώνης αναστολής και ελάχιστης ανασταλτικής πυκνότητας από τα αριστερά προς τα δεξιά.

## Κεφάλαιο 6.5. Συμπεράσματα

Στην ενότητα αυτή παρουσιάστηκε η βιομημητική σύνθεση υβριδικών οργανικών ανόργανων νανοϋλικών με πυρήνα την πυριτία και κέλυφος τον άργυρο αξιοποιώντας τη δενδρική δομή και τον αναγωγικό χαρακτήρα της υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης. Τα υλικά αυτά επέδειξαν εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες στην περίπτωση αναγωγής του ρύπου 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη. Η αναγωγή της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη ολοκληρώνεται παρουσία καταλύτη και περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου σε διάστημα 8 min. Επιπλέον, τα υλικά αυτά είναι επαναχρησιμοποιούμενα για τρεις συνολικά καταλυτικούς κύκλους χωρίς να απαιτούν ενδιάμεσο στάδιο καθαρισμού και χωρίς να εμφανίζουν σημάδια δηλητηρίασης. Επίσης, το σημαντικότερο πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι προσφέρει αποδοτικούς φωτοκαταλύτες απουσία υψηλών θερμοκρασιών

αλλά και τοξικών παραγόντων πέραν του πολυμερούς. Τέλος τα υλικά αυτά επέδειξαν αντιμικροβιακή δράση έναντι δύο βακτηριακών στελεχών *P. aeruginosa* και *E. coli* με ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα 1024 µg/ml.

## Κεφάλαιο 6.6. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

- (1) Halmaghi, E.-E. Environmental Action Programmes of the European Union – Programmes Supporting the Sustainable Development Strategy of the European Union. *Scientific Bulletin* **2016**, *21* (2), 87–90. <https://doi.org/10.1515/bsaft-2016-0040>.
- (2) Gopi, S.; Ramu, A. G.; Sakthivel, S.; Maia, G.; Jang, C.-H.; Choi, D.; Yun, K. Cobalt-Modified 2D Porous Organic Polymer for Highly Efficient Electrocatalytic Removal of Toxic Urea and Nitrophenol. *Chemosphere* **2021**, *265*, 129052. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129052>.
- (3) Yahya, A. A.; Rashid, K. T.; Ghadhban, M. Y.; Mousa, N. E.; Majdi, H. S.; Salih, I. K.; Alsahy, Q. F. Removal of 4-Nitrophenol from Aqueous Solution by Using Polyphenylsulfone-Based Blend Membranes: Characterization and Performance. *Membranes* **2021**, *11* (3), 171. <https://doi.org/10.3390/membranes11030171>.
- (4) Lima, V. N.; Rodrigues, C. S. D.; Brandão, Y. B.; Benachour, M.; Madeira, L. M. Optimisation of the Degradation of 4-Nitrophenol by Fenton's Process. *Journal of Water Process Engineering* **2022**, *47*, 102685. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102685>.
- (5) Serrà, A.; Artal, R.; Pozo, M.; Garcia-Amorós, J.; Gómez, E. Simple Environmentally-Friendly Reduction of 4-Nitrophenol. *Catalysts* **2020**, *10* (4), 458. <https://doi.org/10.3390/catal10040458>.
- (6) Peter, A.; Mihaly-Cozmuta, A.; Nicula, C.; Mihaly-Cozmuta, L.; Jastrzębska, A.; Olszyna, A.; Baia, L. UV Light-Assisted Degradation of Methyl Orange, Methylene Blue, Phenol, Salicylic Acid, and Rhodamine B: Photolysis Versus Photocatalysis. *Water Air Soil Pollut* **2017**, *228* (1), 41. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3226-z>.
- (7) Hussain, I.; Farooqi, Z. H.; Ali, F.; Begum, R.; Irfan, A.; Wu, W.; Wang, X.; Shahid, M.; Nisar, J. Poly(Styrene@N-Isopropylmethacrylamide-Co-Methacrylic

Acid)@Ag Hybrid Particles with Excellent Catalytic Potential. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, 335, 116106. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116106>.

(8) Arif, M.; Shahid, M.; Irfan, A.; Nisar, J.; Wu, W.; Farooqi, Z. H.; Begum, R. Polymer Microgels for the Stabilization of Gold Nanoparticles and Their Application in the Catalytic Reduction of Nitroarenes in Aqueous Media. *RSC Adv.* **2022**, 12 (9), 5105–5117. <https://doi.org/10.1039/D1RA09380K>.

(9) Park, J.; Kelly, M. A.; Kang, J. X.; Seemakurti, S. S.; Ramirez, J. L.; Hatzell, M. C.; Sievers, C.; Bommarius, A. S. Production of Active Pharmaceutical Ingredients (APIs) from Lignin-Derived Phenol and Catechol. *Green Chem.* **2021**, 23 (19), 7488–7498. <https://doi.org/10.1039/D1GC02158C>.

(10) Palanivel, B.; Hu, C.; Shkir, Mohd.; AlFaify, S.; Ibrahim, F. A.; Hamdy, M. S.; Mani, A. Fluorine Doped G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Coupled NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Heterojunction: Consumption of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for Production of Hydroxyl Radicals towards Paracetamol Degradation. *Colloid and Interface Science Communications* **2021**, 42, 100410. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100410>.

(11) Shahid, M.; Farooqi, Z. H.; Begum, R.; Arif, M.; Irfan, A.; Azam, M. Extraction of Cobalt Ions from Aqueous Solution by Microgels for In-Situ Fabrication of Cobalt Nanoparticles to Degrade Toxic Dyes: A Two Fold-Environmental Application. *Chemical Physics Letters* **2020**, 754, 137645. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137645>.

(12) Zhai, Z.; Wu, Q.; Li, J.; Zhou, B.; Shen, J.; Farooqi, Z. H.; Wu, W. Enhanced Catalysis of Gold Nanoparticles in Microgels upon on Site Altering the Gold–Polymer Interface Interaction. *Journal of Catalysis* **2019**, 369, 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.10.037>.

(13) Yu, H.; Wang, D.; Zhao, B.; Lu, Y.; Wang, X.; Zhu, S.; Qin, W.; Huo, M. Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline under Visible Light by Using a Ternary Photocatalyst of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/AgBr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Dual Z-Scheme Heterojunction. *Separation and Purification Technology* **2019**, 237, 116365. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116365>.

(14) Kitsou, I.; Panagopoulos, P.; Maggos, Th.; Arkas, M.; Tsetsekou, A. Development of SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanospheres for Catalytic Applications. *Applied Surface Science* **2018**, 441, 223–231.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.008>.

- (15) Feng, C.; Li, G.; Ren, P.; Wang, Y.; Huang, X.; Li, D. Effect of Photo-Corrosion of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on Visible Light Photocatalytic Activity of Two Kinds of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Prepared from Different Precursors. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, s 158–159, 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.04.020>.
- (16) Chen, W.-S.; Chen, H.-R.; Lee, C.-H. The Photocatalytic Performance of Ag-Decorated SiO<sub>2</sub> Nanoparticles (NPs) and Binding Ability between Ag NPs and Modifiers. *Coatings* **2022**, 12 (2), 146. <https://doi.org/10.3390/coatings12020146>.
- (17) Dong, H.; Chen, G.; Sun, J.; Li, C.; Yu, Y.; Chen, D. A Novel High-Efficiency Visible-Light Sensitive Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Photocatalyst with Universal Photodegradation Performances: Simple Synthesis, Reaction Mechanism and First-Principles Study. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, 134–135, 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.041>.
- (18) Lakbita, O.; Rhouta, B.; Maury, F.; Senocq, F.; Amjoud, M.; Daoudi, L. Influence of the Crystal Structure of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on the Photocatalytic Activity under Visible Light of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Palygorskite Nanocomposite Material. *Applied Surface Science* **2019**, 464, 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.053>.
- (19) Petala, A.; Nasiou, A.; Mantzavinos, D.; Frontistis, Z. Photocatalytic Evaluation of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for Ethylparaben Degradation in Different Water Matrices. *Water* **2020**, 12 (4), 1180. <https://doi.org/10.3390/w12041180>.
- (20) Yu, H.; Oh, S.; Han, Y.; Lee, S.; Jeong, H. S.; Hong, H.-J. Modified Cellulose Nanofibril Aerogel: Tunable Catalyst Support for Treatment of 4-Nitrophenol from Wastewater. *Chemosphere* **2021**, 285, 131448. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131448>.
- (21) Gemeay, A.; Aboelfetoh, E.; El-Sharkawy, R. Immobilization of Green Synthesized Silver Nanoparticles onto Amino-Functionalized Silica and Their Application for Indigo Carmine Dye Removal. *Water, Air, & Soil Pollution* **2017**, 229. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3670-4>.
- (22) Arkas, M.; Douloudi, M.; Nikoli, E.; Karountzou, G.; Kitsou, I.; Kavetsou, E.; Korres, D.; Vouyiouka, S.; Tsetsekou, A.; Giannakopoulos, K.; Papageorgiou, M. Investigation of Two Bioinspired Reaction Mechanisms for the Optimization of Nano

Catalysts Generated from Hyperbranched Polymer Matrices. *Reactive and Functional Polymers* **2022**, *174*, 105238. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105238>.

(23) Ribas, L.; Bulhoes, L.; da Silva, W. Study of the Photocatalytic Activity Using Silica-Based Materials Doped with Silver Nanoparticles for Degradation of Rhodamine B Dye. *Water, Air, & Soil Pollution* **2020**, *231*. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04553-7>.

(24) Cao, R.; Hongcen, Y.; Xiaolong, D.; Shouwei, Z.; Xijin, X. *In-situ synthesis of amorphous silver silicate/carbonate composites for selective visible-light photocatalytic decomposition* | *Scientific Reports*. <https://www.nature.com/articles/s41598-017-15405-6> (accessed 2022-05-26).

(25) Liu, Z.; Wang, Y.; Zu, Y.; Fu, Y.; Li, N.; Guo, N.; Liu, R.; Zhang, Y. Synthesis of Polyethylenimine (PEI) Functionalized Silver Nanoparticles by a Hydrothermal Method and Their Antibacterial Activity Study. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* **2014**, *42*, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.05.007>.

(26) Xu, D.; Wang, Q.; Yang, T.; Cao, J.; Lin, Q.; Yuan, Z.; Li, L. Polyethyleneimine Capped Silver Nanoclusters as Efficient Antibacterial Agents. *Int J Environ Res Public Health* **2016**, *13* (3), 334. <https://doi.org/10.3390/ijerph13030334>.

(27) Hudzicki, Jan. Kirby-Bauer Disk Diffusion Susceptibility Test Protocol. *American society for microbiology* **2009**, *15*, 55–63.

(28) Wiegand, I.; Hilpert, K.; Hancock, R. E. W. Agar and Broth Dilution Methods to Determine the Minimal Inhibitory Concentration (MIC) of Antimicrobial Substances. *Nat Protoc* **2008**, *3* (2), 163–175. <https://doi.org/10.1038/nprot.2007.521>.

(29) Arkas, M.; Tsiourvas, D. Organic/Inorganic Hybrid Nanospheres Based on Hyperbranched Poly(Ethylene Imine) Encapsulated into Silica for the Sorption of Toxic Metal Ions and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *170* (1), 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.031>.

(30) Knecht, M. R.; Sewell, S. L.; Wright, D. W. Size Control of Dendrimer-Templated Silica. *Langmuir* **2005**, *21* (5), 2058–2061. <https://doi.org/10.1021/la047800y>.

(31) Nischala, K.; Rao, T. N.; Hebalkar, N. Silica–Silver Core–Shell Particles for Antibacterial Textile Application. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2011**, *82* (1),



203–208. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.08.039>.

(32) Tzounis, L.; Contreras-Caceres, R.; Schellkopf, L.; Dr. Jehnichen, D.; Fischer, D.; Cai, C.; Uhlmann, P.; Stamm, M. Controlled Growth of Ag Nanoparticles Decorated onto the Surface of SiO<sub>2</sub> Spheres: A Nanohybrid System with Combined SERS and Catalytic Properties. *RSC Advances* **2014**, *4*. <https://doi.org/10.1039/C4RA00121D>.

(33) Manoth, M.; Manzoor, K.; Patra, M. K.; Pandey, P.; Vadera, S. R.; Kumar, N. Dendrigraft Polymer-Based Synthesis of Silver Nanoparticles Showing Bright Blue Fluorescence. *Materials Research Bulletin* **2009**, *44* (3), 714–717. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.06.033>.

(34) Slistan-Grijalva, A.; Herrera-Urbina, R.; Rivas-Silva, J. F.; Ávalos-Borja, M.; Castellón-Barraza, F. F.; Posada-Amarillas, A. Assessment of Growth of Silver Nanoparticles Synthesized from an Ethylene Glycol–Silver Nitrate–Polyvinylpyrrolidone Solution. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2005**, *25* (4), 438–448. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2004.07.010>.

(35) Arkas, M.; Douloudi, M.; Nikoli, E.; Karountzou, G.; Kitsou, I.; Kavetsou, E.; Korres, D.; Vouyiouka, S.; Tsetsekou, A.; Giannakopoulos, K.; Papageorgiou, M. Additional Data on the Investigation of the Reaction Mechanisms for the Production of Silica Hyperbranched Polyethylene Imine Silver Nanoparticle Composites. *Data in Brief* **2022**, *43*, 108374. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2022.108374>.

(36) Otari, S. V.; Yadav, H. M.; Thorat, N. D.; Patil, R. M.; Lee, J. K.; Pawar, S. H. Facile One Pot Synthesis of Core Shell Ag@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Catalytic and Antimicrobial Activity. *Materials Letters* **2016**, *167*, 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.134>.

(37) Neville, F.; Seyfaee, A. Real-Time Monitoring of in Situ Polyethyleneimine-Silica Particle Formation. *Langmuir* **2013**, *29* (47), 14681–14690. <https://doi.org/10.1021/la403040u>.

(38) Smith, B. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*; CRC Press: Boca Raton, 1998. <https://doi.org/10.1201/9780203750841>.

(39) Dai, G.; Yu, J.; Liu, G. A New Approach for Photocorrosion Inhibition of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Photocatalyst with Highly Visible-Light-Responsive Reactivity. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (29), 15519–15524. <https://doi.org/10.1021/jp305669f>.

- (40) Strachan, J.; Barnett, C.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T. 4-Nitrophenol Reduction: Probing the Putative Mechanism of the Model Reaction. *ACS Catal.* **2020**, *10* (10), 5516–5521. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00725>.
- (41) Menumenov, E.; Hughes, R. A.; Neretina, S. Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol: A Quantitative Assessment of the Role of Dissolved Oxygen in Determining the Induction Time. *Nano Lett.* **2016**, *16* (12), 7791–7797. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03991>.
- (42) Ballauff, M.; Lu, Y. “Smart” Nanoparticles: Preparation, Characterization and Applications. *Polymer* **2007**, *48* (7), 1815–1823. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.004>.
- (43) Wunder, S.; Polzer, F.; Lu, Y.; Mei, Y.; Ballauff, M. Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (19), 8814–8820. <https://doi.org/10.1021/jp101125j>.
- (44) Din, M. I.; Khalid, R.; Hussain, Z.; Najeeb, J.; Sahrif, A.; Intisar, A.; Ahmed, E. Critical Review on the Chemical Reduction of Nitroaniline. *RSC Adv.* **2020**, *10* (32), 19041–19058. <https://doi.org/10.1039/D0RA01745K>.
- (45) Begum, R.; Farooqi, Z. H.; Naseem, K.; Ali, F.; Batool, M.; Xiao, J.; Irfan, A. Applications of UV/Vis Spectroscopy in Characterization and Catalytic Activity of Noble Metal Nanoparticles Fabricated in Responsive Polymer Microgels: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2018**, *48* (6), 503–516. <https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1451299>.

## **Κεφάλαιο 7. Σύνθεση αιωρημάτων νανοδομών πυρήνα - κελύφους με πυρήνα υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης – πυριτίας και κέλυφος συμπλόκων αργύρου (HBPEI-SiO<sub>2</sub>@Ag) με καταλυτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες**

### Κεφάλαιο 7.1. Σύνοψη εργασίας

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η σύνθεση νανοδομών αργύρου σε υπόστρωμα πυριτίας (SiO<sub>2</sub>@Ag) μέσα από μία σχετικά απλή, χημική, “bottom-up” μέθοδο. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζεται η σύνθεση αιωρήματος νανοσωματιδίων αργύρου σε υπόστρωμα πυριτίας, αξιοποιώντας τις ιδιότητες της υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης, η οποία λειτουργεί ως σταθεροποιητής αλλά και ως αναγωγικό μέσο επιτρέποντας τη ρύθμιση του ρυθμού ανάπτυξης, του μεγέθους αλλά και του σχήματος των νανοδομών αργύρου και πυριτίας. Στην περίπτωση αυτή τόσο ο άργυρος όσο και η πυριτία συντίθενται αποκλειστικά λόγω του πολυμερούς ενώ δεν χρησιμοποιούνται πρόσθετα αναγωγικά μέσα ή ρυθμιστικά διαλύματα. Οι καταλυτικές και αντιβακτηριακές ιδιότητες των αιωρημάτων αυτών μελετήθηκαν έπειτα από εναπόθεσή τους σε ένα οργανικό, πορώδες υπόστρωμα, το χαρτί κυτταρίνης. Τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης έδειξαν πως τα καταλυτικά αυτά υλικά επιφέρουν αύξηση του ρυθμού αναγωγής του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου για 6 συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλους χωρίς να παρεμβάλλεται κάποιο ενδιάμεσο στάδιο καθαρισμού. Επιπλέον, το αιώρημα πυριτίας-αργύρου πολυ(αιθυλεν)ιμίνης επέδειξε ανιβακτηριακή δράση έναντι Gram-θετικών και Gram-αρνητικών βακτηρίων (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa*). Η αντιμικροβιακή δράση των υπό μελέτη υλικών προσδιορίστηκε σύμφωνα με τη μέθοδο διάχυσης δίσκων ενώ υπολογίστηκε και η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα με τη μέθοδο αραιώσεων σε ζυμό (μικροπιλοδότηση). Ο χαρακτηρισμός των υλικών πραγματοποιήθηκε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης, φασματοσκοπίας ορατού – υπεριώδους, φασματοσκοπίας υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier, περίθλασης ακτίνων-Χ και το επιφανειακό φορτίο των υλικών εξετάστηκε μέσω ανάλυσης ζ-δυναμικού.

## Κεφάλαιο 7.2. Εισαγωγή

Η σύνθεση νανοδομών αργύρου μέσω χημικών<sup>1-8</sup> / θερμικών μεθόδων<sup>9,10</sup>, αλλά και μέσω της αξιοποίησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας<sup>11</sup> έχει πλέον καθιερωθεί. Παρόλα αυτά, οι παραπάνω μέθοδοι παρουσιάζουν ορισμένα μειονεκτήματα. Η κύρια δυσκολία στη σύνθεση σταθερών αιωρημάτων αργύρου εντοπίζεται στην τάση των νανοσωματιδίων αργύρου να συσσωματώνονται οδηγώντας σε αποσταθεροποίηση των κolloειδών συστημάτων. Συνήθεις πρακτικές σταθεροποίησης περιλαμβάνουν τη χρήση πρόσθετων επιφανειοδραστικών μέσων, διαλυμάτων ρύθμισης του pH ή άλλων σταθεροποιητών ή ακόμα και τη χρήση υψηλών θερμοκρασιών ή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Τα παραπάνω αποσκοπούν στη σύνθεση ομοιογενών συστημάτων νανοσωματιδίων αργύρου με καθορισμένο μέγεθος και σχήμα διεσπαρμένα σε κατάλληλο μέσο, συνήθως μέσα από αντιδράσεις πολλαπλών βημάτων. Μία ακόμη λύση έναντι της συσσωμάτωσης είναι η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων αργύρου σε αδρανή υποστρώματα όπως αυτό της πυριτίας.

Στην πειραματική αυτή σειρά εξετάζεται η σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου σε υπόστρωμα πυριτίας χρησιμοποιώντας αποκλειστικά το υπερδιακλαδισμένο πολυμερές πολυ(αιθυλεν)ιμίνη απουσία άλλων αναγωγικών παραγόντων ή μέσων ρύθμισης του pH σε ήπιες συνθήκες. Η προτεινόμενη χημική μέθοδος επιτρέπει τη σύνθεση σταθερών αιωρημάτων μέσα από μία απλή « in situ » διαδικασία. Επιπλέον, η απουσία πρόσθετων επιφανειοδραστικών μέσων ή άλλων σταθεροποιητών πλην της πολυ(αιθυλεν)ιμίνης κινείται στην κατεύθυνση της πράσινης χημείας όσον αφορά σε υβριδικά οργανικά/ανόργανα νανοϋλικά. Στη μέθοδο αυτή δεν περιλαμβάνονται υψηλές θερμοκρασίες ούτε υποβοήθηση των αντιδράσεων αναγωγής με τη χρήση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Τέλος, η απουσία ρυθμιστικών διαλυμάτων πέραν του ότι μειώνει την ποσότητα των απαιτούμενων χημικών οδηγεί και σε προϊόντα υψηλότερης καθαρότητας καθώς κοινά ρυθμιστικά μέσα όπως το HEPES, τα φωσφορικά ή ακόμα και το TrisMA σχηματίζουν σύμπλοκα με τα ιόντα αργύρου υποβαθμίζοντας την ποιότητα του τελικού υλικού<sup>12</sup>.

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, η πολυ(αιθυλεν)ιμίνη αποτελεί ένα κατιονικό, δεδριτικό πολυμερές που χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής, λόγω της υψηλής πυκνότητας θετικού φορτίου λόγω των αμινο-ομάδων, αποτρέποντας το σχηματισμό συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων αργύρου. Επιπλέον, εξαιτίας των αμινο-ομάδων, η πολυ(αιθυλεν)ιμίνη προσφέρει το κατάλληλο αναγωγικό περιβάλλον για την αναγωγή των ιόντων αργύρου σε στοιχειακό άργυρο<sup>4,6,13</sup>. Οι ιδιότητες αυτές αξιοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου καθορισμένου μεγέθους. Στη συνέχεια, το ίδιο πολυμερές χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του υποστρώματος αυτών των μεταλλικών νανοσωματιδίων, τα νανοσωματίδια πυριτίας<sup>14-16</sup>.

Ακολούθως, τα αιωρήματα αυτά μελετήθηκαν ως καταλυτικές και αντιμικροβιακές επικαλύψεις σε ένα πορώδες υπόστρωμα, το χαρτί. Η σύνθεση υβριδικών οργανικών/ανόργανων καταλυτών μέσα από την εναπόθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων αργύρου σε κυτταρίνη, μία κυρίαρχη ένωση του χαρτιού, έχει μελετηθεί ιδιαίτερα καθώς αποδίδει αποδοτικά και επαναχρησιμοποιούμενα υλικά<sup>17-21</sup>. Στην παρούσα μελέτη η αξιολόγηση των καταλυτικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε με βάση την πρότυπη αντίδραση αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη σε περίσσεια βοροϋδριδίου του νατρίου. Επιπλέον, έχει αναφερθεί πως τα νανοσύνθετα αργύρου – πολυ(αιθυλεν)ιμίνης παρουσιάζουν αντιμικροβιακές ιδιότητες. Για το σκοπό αυτό κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η αντιμικροβιακή δράση των νανοδομών πυριτίας-αργύρου έναντι 4 βακτηριακών στελεχών: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, and *Pseudomonas aeruginosa*<sup>22,23</sup>.

Τα αιωρήματα πυριτίας-αργύρου εξετάζονται μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy - TEM), Φασματοσκοπίας Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FT-IR), περίθλασης ακτίνων-X (X-ray diffraction -XRD) και ανάλυσης ζ-δυναμικού (zeta potential analysis). Η ανάλυση αυτή επιβεβαίωσε τη σύνθεση νανοσωματιδίων πυριτίας-αργύρου με μέση διάμετρο 10 nm και 2 nm για την πυριτία και τον άργυρο αντίστοιχα. Η δομή του επικαλυμμένου χαρτιού με νανοδομές πυριτίας-αργύρου μελετήθηκε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron

Microscopy - SEM), ενώ οι καταλυτικές ιδιότητες μελετήθηκαν μέσω φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους (Ultraviolet-visible Spectroscopy - UV-Vis). Η αντιμικροβιακή δράση των συνθετων υλικών πυριτίας αργύρου μελετήθηκε με τη μέθοδο διάχυσης δίσκων Kirky-Bauer ενώ υπολογίστηκε και η ΕΑΠ των δραστικών αυτών ουσιών με τη μέθοδο αραιώσεων σε ζωμό (μικροπιλοδότηση) <sup>24,25</sup>.

### Κεφάλαιο 7.3. Υλικά και Μέθοδοι

#### Κεφάλαιο 7.3.1. Υλικά

Η υπερδιακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη (HBPEI) με μέσο μοριακό βάρος,  $M_w=25,0000$ , αλλά και το τετρα-αιθοξυ-σιλάνιο (TEOS) καθαρότητας >99% αγοράστηκαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich. Το πρόδρομο αντιδραστήριο για τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου, ο νιτρικός άργυρος, αγοράστηκε από την εταιρεία Alfa Aesar. Ο υδατικός ρύπος 4-νιτροφαινόλη αγοράστηκε από την εταιρεία Acros Organics. Το ασκορβικό οξύ αγοράστηκε από την εταιρεία Merck, το βοροϋδρίδιο του νατρίου από την εταιρεία Chem-Lab ενώ τα φίλτρα κυτταρίνης από την εταιρεία Macherey-Nagel. Οι καλλιέργειες των πρότυπων στελεχών που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στο Εργαστήριο Μικροβιολογίας της Ιατρικής Σχολής στο Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών με κωδικούς: *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 και *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 Όλες οι ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν όπως παραλήφθησαν και χωρίς περαιτέρω προεργασία. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό.

#### Κεφάλαιο 7.3.2. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Νανοδομών

Για το χαρακτηρισμό των υλικών ελήφθησαν εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) με μικροσκόπιο της εταιρείας JEOL αλλά και εικόνες μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM). Για τον προσδιορισμό του επιφανειακού φορτίου επιλέχθηκε η συσκευή Zetasizer της εταιρείας Malvern. Ακόμη

έγινε ανάλυση των δειγμάτων με φασματοσκοπία υπερύθρου με συσκευή Jasco 4200. Η σύσταση των δειγμάτων εξετάστηκε μέσω περιθλάσης ακτίνων-Χ χρησιμοποιώντας τη συσκευή Bruker d8.

Η καταλυτική απόδοση των δειγμάτων μελετήθηκε μέσω καταγραφής της καταλυτικής αναγωγής του οργανικού ρύπου p-νιτροφαινόλης σε αμινοφαινόλη παρουσία περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους στην συσκευή Cary 60 στο εύρος 200-800 nm. Πιο συγκεκριμένα, 1.6 g/L NaBH<sub>4</sub> και 0.2 g/L καταλύτη προστέθηκαν σε 50 ml υδατικού διαλύματος 4-νιτροφαινόλης (4ppm). Η αντίδραση αναγωγής έλαβε χώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Η παρακολούθηση της πορείας της αντίδρασης, και πιο συγκεκριμένα της μείωσης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και της αύξησης της συγκέντρωσης των προϊόντων, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπικά με τη λήψη δειγμάτων σε τακτά χρονικά διαστήματα. Επίσης, μελετήθηκε η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών έπειτα από ανάκτησή τους για έξι συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλος χωρίς να παρεμβάλλεται κάποιο στάδιο καθαρισμού πέραν της έκπλυσης με απιονισμένο νερό. Τέλος, με σκοπό τη διερεύνηση του ρόλου της θερμοκρασίας στην ταχύτητα αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη πραγματοποιήθηκαν δοκιμές άνευ καταλύτη με απλό χαρτί κυτταρίνης.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η αντιμικροβιακή δράση των συνθετων υλικών πυριτίας αργύρου με τη μέθοδο διάχυσης δίσκων Kirby-Bauer ενώ υπολογίστηκε και η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα των δραστικών αυτών ουσιών (Minimum Inhibitory Concentration-MIC).

Αρχικά ελέγχθηκε η ευαισθησία τεσσάρων μικροοργανισμών στα σύνθετα υλικά πυριτίας-αργύρου με τη μέθοδο διάχυσης δίσκων. Η μέθοδος διάχυσης δίσκων δραστικών ουσιών σε άγαρ αποτελεί μία βασική δοκιμασία ελέγχου σε μικροβιολογικά εργαστήρια.

Οι υπό έλεγχο δραστικές ουσίες τοποθετήθηκαν σε τμήματα διηθητικού χαρτιού και στη συνέχεια με αποστειρωμένο διακορευτή αποκόπηκαν δισκία διαμέτρου 6 mm. Ακολούθησε η παρασκευή πέντε μικροβιακών αιωρημάτων των πρότυπων στελεχών *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 και *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 θολερότητας 0.5 κλίμακας McFarland ( $1.5 \times 10^8$  cfu/ml), ο ενοφθαλμισμός τους σε τρυβλία Mueller-Hinton άγαρ. Στη συνέχεια προστέθηκαν τα δισκία με την υπό εξέταση δραστική ουσία αλλά και δισκία γνωστής συγκέντρωσης κοινών αντιβιοτικών ως δείγματα αναφοράς. Τα αντιβιοτικά που χρησιμοποιήθηκαν για το μικροοργανισμό *E. coli* ήταν η αμπικιλίνη, η γενταμικίνη, η σιπροφλοξασίνη και η κο-τριμοξαζόλη. Στην περίπτωση του μικροοργανισμού *P. aeruginosa* τα αντιβιοτικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η αμπικιλίνη, η σιπροφλοξασίνη και η γενταμικίνη. Στην περίπτωση του μικροοργανισμού *S. aureus* χρησιμοποιήθηκαν τα αντιβιοτικά βανκομικίνη, σιπροφλοξασίνη, γενταμικίνη και οξακιλλίνη. Τέλος, στην περίπτωση του μικροοργανισμού *E. faecalis* χρησιμοποιήθηκαν τα αντιβιοτικά βανκομικίνη, σιπροφλοξασίνη, πενικιλίνη και γενταμικίνη. Ακολούθησε επώαση στους 36°C. Στη συνέχεια έγινε ανάγνωση των αποτελεσμάτων στις 22h και 48h με οπτική παρατήρηση και μέτρηση της ζώνης αναστολής ανάπτυξης των μικροοργανισμών με χάρακα σε mm. Προκειμένου να ελεγχθεί η αξιοπιστία των ανωτέρω παρατηρήσεων, πραγματοποιήθηκαν δύο ταυτόχρονες επαναλήψεις των πειραμάτων<sup>24</sup>.

Το επόμενο βήμα ήταν ο υπολογισμός της ελάχιστης ανασταλτικής πυκνότητας. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ως ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα ορίζεται η μικρότερη δυνατή συγκέντρωση του δείγματος που δεν επιτρέπει την ανάπτυξη του μικροοργανισμού *in vitro*. Για τον ακριβή προσδιορισμό της συγκέντρωσης αυτής συντέθηκε αιώρημα νανοσωματιδίων πυριτίας-αργύρου. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση αυτή για το αρχικό δείγμα (A0) η συγκέντρωση δραστικής ουσίας είναι γνωστή και ίση με 10 mM. Στη συνέχεια το αρχικό δείγμα υπέστη διαδοχές αραιώσεις κατά τις οποίες υποδιπλασιαζόταν η συγκέντρωσή του (A1, A2, A3, A4, A5, A6). Τόσο το αρχικά δείγματα όσο και τα δείγματα που προέκυψαν έπειτα από αραιώσεις τοποθετήθηκαν σε πλακίδια μικροπιλοδότησης 96 θέσεων (0.1 ml). Έπειτα παρασκευάστηκαν 4 μικροβιακά εναιωρήματα (*E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. faecalis*) θολερότητας 0.5 κλίμακας McFarland ( $1.5 \times 10^8$  CFU/ml) σε θρεπτικό μέσο και



0.1 ml εξ αυτών προστέθηκε σε κάθε θέση του πλακιδίου. Στα τρυβλία προστέθηκε και θετικό δείγμα ελέγχου (άνευ δραστηρικής ουσίας). Ακολούθησε επώαση και προσδιορισμός της ελάχιστης ποσότητας δραστηρικής ουσίας η οποία δύναται να αναστείλει τη μικροβιακή ανάπτυξη μέσω προσδιορισμού της θολερότητας. Ουσιαστικά η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα εμφανίζεται στο τελευταίο πλακίδιο της οριζόντιας σειράς μετά από το οποίο εντοπίζεται θολερότητα (ανάπτυξη μικροοργανισμού)<sup>25</sup>.

### Κεφάλαιο 7.3.3. Μέθοδοι Σύνθεσης Υβριδικών Υλικών

Τα υβριδικά αυτά υλικά προέκυψαν αξιοποιώντας τις ιδιότητες της υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης η οποία χρησιμοποιήθηκε ως πολυμερική μήτρα λειτουργώντας ταυτόχρονα ως σταθεροποιητής του αιωρήματος αλλά και ως αναγωγικό μέσο επιτρέποντας την αναγωγή των ιόντων αργύρου σε στοιχειακό άργυρο. Βελτιστοποιώντας τις αναλογίες του πολυμερούς, του πρόδρομου νιτρικού άλατος αργύρου, του αλκοξυσιλανίου αλλά και τις συνθήκες της αντίδρασης (θερμοκρασία, ταχύτητα ανάδευσης) επετεύχθη η *in situ* σύνθεση νανοδιεπαρμένων σωματιδίων αργύρου σε υπόστρωμα πυριτίας. Οι συνθήκες αυτές καθόρισαν το ρυθμό αύξησης των σωματιδίων αργύρου, το μέγεθος τους αλλά και το τελικό ποσοστό κάλυψης του υποστρώματος.

Πιο συγκεκριμένα, η πολυαιθυλενιμίνη αλληλεπιδρά με τα ιόντα αργύρου τα οποία στη συνέχεια εγκλωβίζονται στην υπερδιακλαδισμένη μήτρα. Μετέπειτα, λόγω του αναγωγικού περιβάλλοντος, εξαιτίας των αμινο-ομάδων του πολυμερούς, γίνεται η αναγωγή των ιόντων αργύρου σε στοιχειακό άργυρο. Τα νανοσωματίδια αργύρου που σχηματίζονται παραμένουν διεσπαρμένα σε υδατικό μέσο με το μέγεθός τους να εξακολουθεί να αυξάνει με την πάροδο του χρόνου οδηγώντας σε σταθερά κolloειδή αργύρου, μέχρις ότου το μέγεθος τους αυξηθεί τόσο ώστε να επέλθει καθίζηση<sup>6</sup>. Προκειμένου να αποφευχθεί η αποσταθεροποίηση του αιωρήματος εξετάστηκε η σύνθεση πυριτικού υποστρώματος το οποίο θα συγκρατεί τα μεταλλικά νανοσωματίδια και θα αποτρέπει τη δημιουργία συσσωματωμάτων τα οποία με τη σειρά τους

εξέρχονται της πολυμερικής μήτρας και καθιζάνουν. Ακολουθεί σύντομη περιγραφή της συνθετικής πορείας.

Σε 50 ml υδατικού διαλύματος υπερδιακλαδισμένης πολυαιθυλενιμίνης συγκέντρωσης 0.1 mM, (συγκέντρωση πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινο-ομάδων περίπου 40 mM), προστέθηκε το άλας νιτρικού αργύρου υπό έντονη ανάδευση σε τελική συγκέντρωση 10mM. Η θερμοκρασία κατά την προσθήκη του νιτρικού αργύρου αλλά και για διάστημα 24h ρυθμίστηκε στους 40°C ενώ η ταχύτητα ανάδευσης ήταν 440 rpm. Οι παράμετροι αυτές είναι ιδιαίτερα κρίσιμες καθώς καθορίζουν το μέγεθος, το σχήμα αλλά και το βαθμό συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων αργύρου<sup>14</sup>.

Μετά το πέρας των 24h ακολούθησε η σύνθεση του πυριτικού υποστρώματος με την προσθήκη τετρα-αιθοξυσιλανίου συγκέντρωσης 10 mM στο παραπάνω αιώρημα. Κατά το στάδιο αυτό, η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 25°C ενώ η ταχύτητα ανάδευσης παρέμεινε σταθερή (440 rpm). Η σύνθεση των νανοσφαιριδίων πυριτίας ήταν άμεση εξαιτίας των αμινο-ομάδων του πολυμερούς οδηγώντας σε μία ήπια οπτικά θολότητα του αιωρήματος. Το δείγμα παρέμεινε υπό ανάδευση για διάστημα 24h οπότε και ολοκληρώθηκε η σύνθεση του τελικού αιωρήματος. Τέλος, προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση της συγκέντρωσης του τετρα-αιθοξυσιλανίου στη νανοδομή επιχειρήθηκε η επανάληψη του παραπάνω πειράματος με αύξηση της συγκέντρωσης του τετρα-αιθοξυσιλανίου στα 20mM. Οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων συνοψίζονται στον πίνακα 7.1.

Πίνακας 7.1. Πειραματικές Συνθήκες.

HBPEI (πρωτοταγείς/δευτεροταγείς αμίνες) [=]mM	AgNO <sub>3</sub> [=]mM	TEOS [=]mM	pH	T [=]°C
40	10	10	10	40
40	10	20	10	40

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί πως τα τελικά δείγματα τοποθετήθηκαν στη συσκευή φυγοκέντρησης για διάστημα 1h σε στροφές 11000 x g, χωρίς να προκύψει ίζημα (Εικόνα 7.1).



Εικόνα 7.1. Αιωρήματα πυριτίας – αργύρου έπειτα από φυγοκέντρηση μίας ώρας.

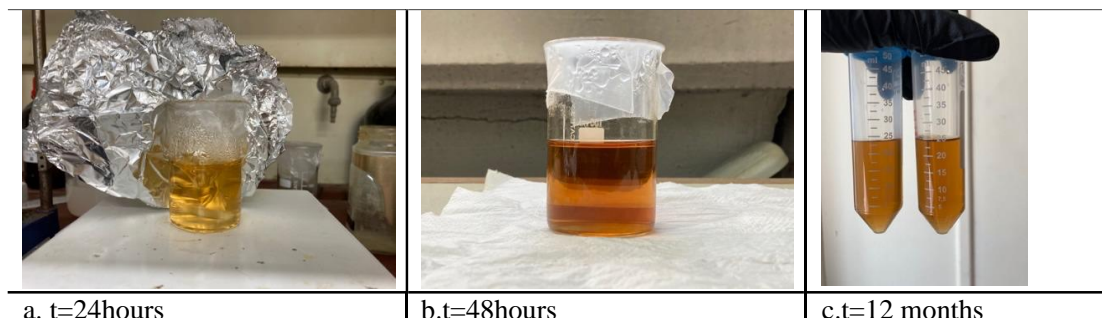
Τέλος, πραγματοποιήθηκε εμβάπτιση διηθητικού χαρτιού διαστάσεων 3cm x 3cm) στο πολυμερικό αιώρημα πυριτίας-αργύρου για χρόνο επαφής 1 min. Ακολούθησε έκπλυση με νερό, ξήρανση με λυοφιλίωση και αποθήκευση των δειγμάτων.

## Κεφάλαιο 7.4. Αποτελέσματα και Συζήτηση

### Κεφάλαιο 7.4.1. Σύνθεση αιωρήματος πυριτίας-αργύρου

Η προσθήκη του νιτρικού άλατος στο πολυμερικό διάλυμα οδήγησε στην έκλυση των ιόντων αργύρου ( $Ag^+$ ). Τα ιόντα αυτά παρέμειναν παγιδευμένα στην πολυμερική μήτρα έως ότου πραγματοποιήθηκε η αναγωγή τους σε στοιχειακό άργυρο λόγω της υψηλής συγκέντρωσης αμινο-ομάδων. Η αντίδραση αυτή οδήγησε αλλαγή του χρώματος του αιωρήματος από άχρωμο σε υποκίτρινο (Εικόνα 7.2.α). Η οπτική αυτή παρατήρηση αποτέλεσε ένδειξη για το μέγεθος των σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων αργύρου, όμως ο τελικός προσδιορισμός του μεγέθους έγινε μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης<sup>4</sup>. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, μεγάλοι χρόνοι αναγωγής οδηγούν σε αποσταθεροποίηση των αιωρημάτων αργύρου εξαιτίας της τάσης του τελευταίου να δημιουργεί συσσωματώματα <sup>6</sup>. Καθώς αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων αργύρου το πολυμερές αδυνατεί να τα συγκρατήσει στο εσωτερικό του οπότε και λαμβάνει χώρα συσσωμάτωση και εμφάνιση ιζήματος.

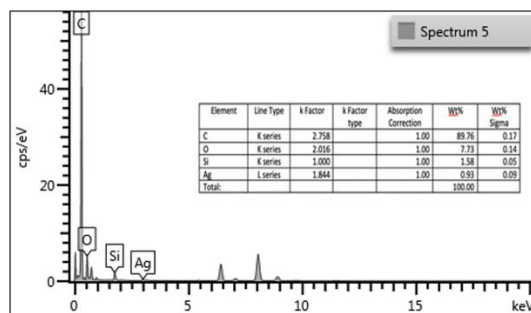
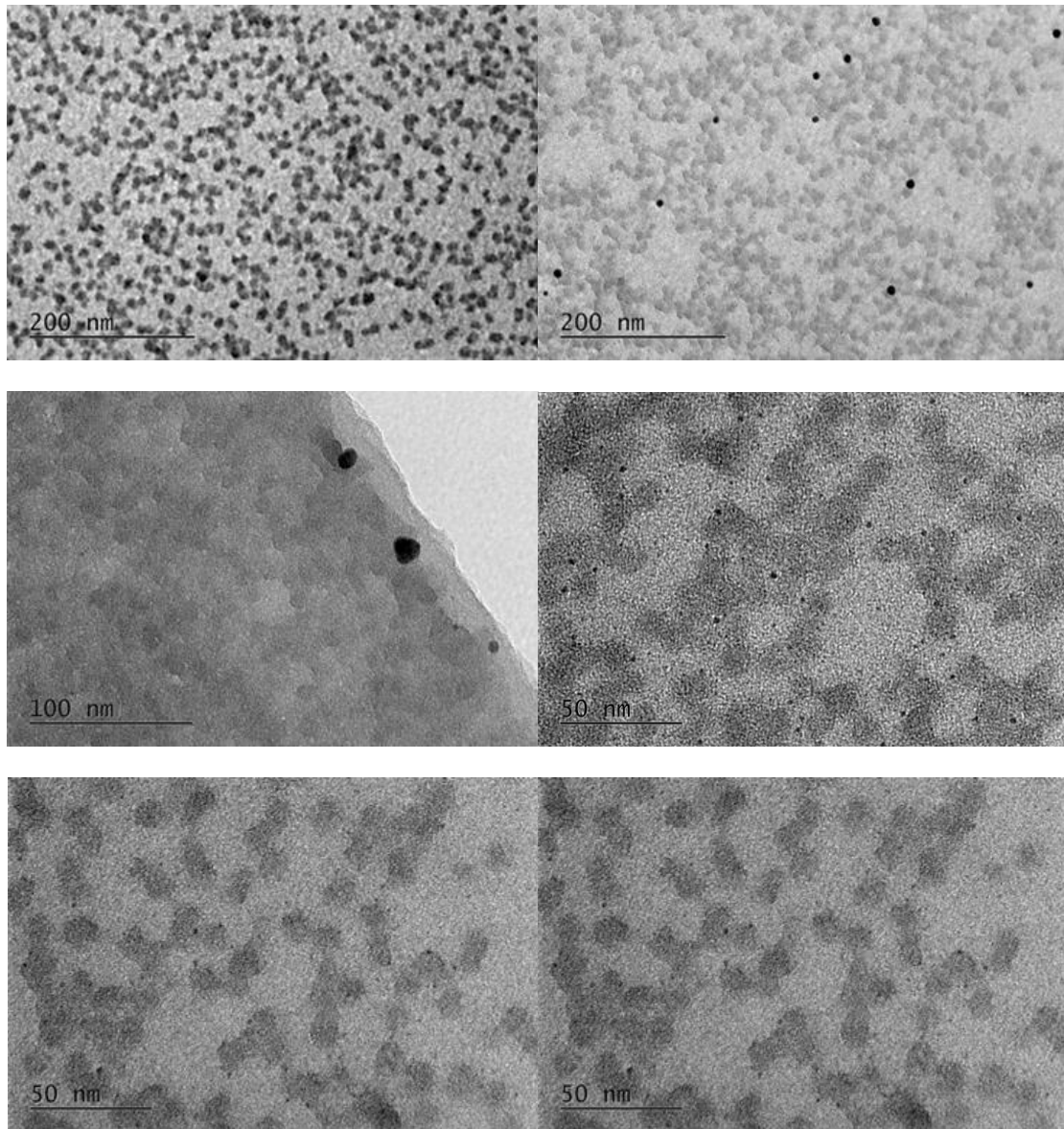
Με σκοπό τη δημιουργία σταθερών αιωρημάτων, επιλέχθηκε ως χρόνος αναγωγής των ιόντων αργύρου σε στοιχειακό άργυρο το διάστημα 24 h, οπότε και προστέθηκε το τετρα-αιθοξυσιλάνιο με στόχο τη δημιουργία του πυριτικού υποστρώματος. Το τελευταίο αυτό στάδιο είχε ως στόχο να επιτρέψει τη ρυθμιζόμενη αύξηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων αργύρου αποτρέποντας τη δημιουργία συσσωματωμάτων. Η πορεία αυτή συνοδεύτηκε από δεύτερη αλλαγή του χρώματος σε διάστημα 24 h από κίτρινο σε πορτοκαλί (Εικόνα 7.2.b). Η αλλαγή αυτή αποτέλεσε ένδειξη της αύξησης του μεγέθους των νανοσωματιδίων αργύρου. Παρόλα αυτά, μετά το πέρας 48 ωρών από την αφετηρία της συνθετικής πορείας και για διάστημα 12 μηνών δεν παρατηρήθηκε επιπλέον αλλαγή του χρώματος του αιωρήματος. Συνεπώς η προσθήκη του πυριτικού υποστρώματος απέτρεψε την περαιτέρω αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων αργύρου και τη δημιουργία συσσωματωμάτων αργύρου (Εικόνα 7.2.c) επεκτείνοντας σημαντικά το χρόνο συντήρησης σταθερών αιωρημάτων πυριτίας-αργύρου.



Εικόνα 7.2. Αιώρημα αργύρου (a), Αιώρημα πυριτίας - αργύρου (b), Αιώρημα πυριτίας - αργύρου σε διάστημα 12 μηνών από τη σύνθεση (c).

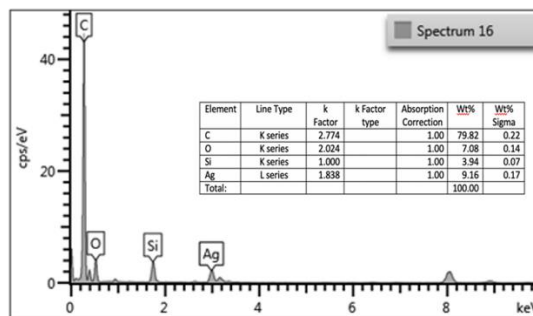
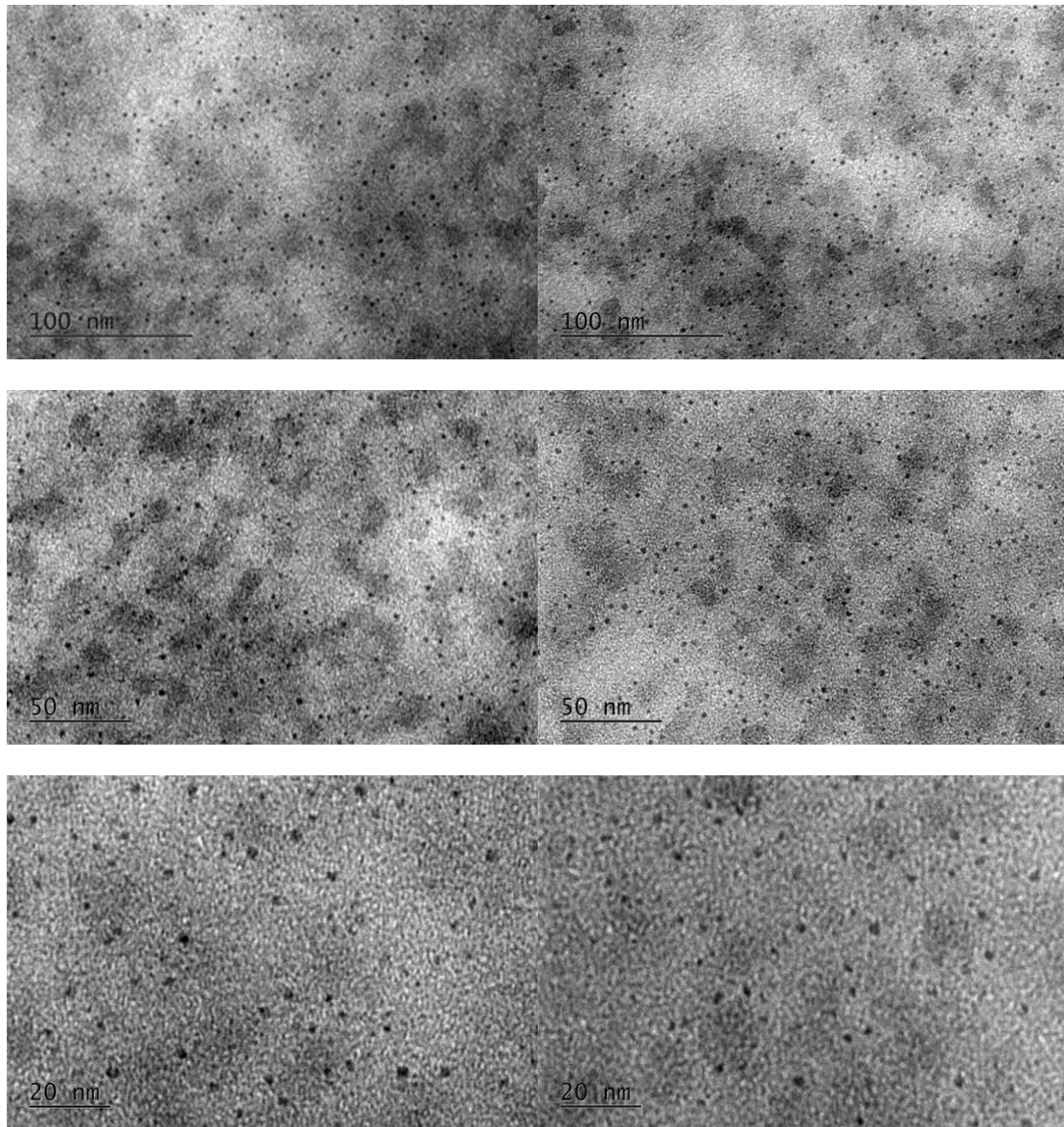
Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η σύνθεση νανοσωματιδίων αλλά και για να διερευνηθεί η νανοδομή των αιωρημάτων πραγματοποιήθηκε ανάλυση μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης (TEM) αλλά και στοιχειακή ανάλυση (EDS) για τις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις τετρααιθοξυσιλανίου (Εικόνα 7.3 και Εικόνα 7.4). Από τη μελέτη αυτή προέκυψε πως η μέση διάμετρος του πυριτικού υποστρώματος είναι 10nm και η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων αργύρου είναι 2nm. Είναι εμφανές πως παρά το γεγονός πως και οι δύο συγκεντρώσεις επιτρέπουν τη σύνθεση νανοδιεσπαρμένων σωματιδίων πυριτίας-αργύρου, αύξηση της συγκέντρωσης του τετρααιθοξυσιλανίου, οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα ως προς την κάλυψη του υποστρώματος αλλά και μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων αργύρου. Πιθανότατα, η παρουσία επαρκούς πυριτικού υποστρώματος, αποτρέπει το σχηματισμό συσσωματωμάτων αργύρου. Το υλικό αυτό επιλέχθηκε ως βέλτιστο και είναι αυτό στο οποίο έγιναν οι χαρακτηρισμοί που ακολουθούν.

Ανάπτυξη και Εφαρμογές Υβριδικών Κεραμικών Νανοϋλικών Βιομημητικά Παραγόμενων μέσω Μήτρας Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών



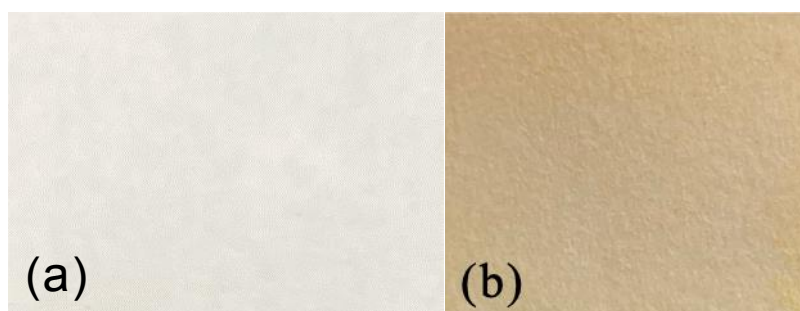
Εικόνα 7.3 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) και στοιχειακής ανάλυσης (EDS) για συγκεντρώσεις τετρααιθοξυσιλανίου 10mM

Ανάπτυξη και Εφαρμογές Υβριδικών Κεραμικών Νανούλικών Βιομημητικά Παραγόμενων μέσω Μήτρας Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών



Εικόνα 7.4. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) και στοιχειακής ανάλυσης (EDS) για συγκεντρώσεις τετρααιθοξυσιλανίου 20mM.

Στη συνέχεια τα αιωρήματα πυριτίας – αργύρου χρησιμοποιήθηκαν ως πολυλειτουργικές επικαλύψεις σε υπόστρωμα διηθητικού χαρτιού κυτταρίνης, το οποίο ζυγίστηκε και στη συνέχεια εμβαπτίστηκε στα κολλοειδή πυριτίας – αργύρου για διάστημα 3 min. Ακολούθησε ξήρανση του δείγματος με τη μέθοδο της λυοφιλίωσης οπότε και ζυγίστηκε εκ νέου (Εικόνα 7.5). Από τις ζυγίσεις αυτές προέκυψε πως μετά την ξήρανση η συγκέντρωση της πυριτίας-αργύρου ήταν 5% w/w.



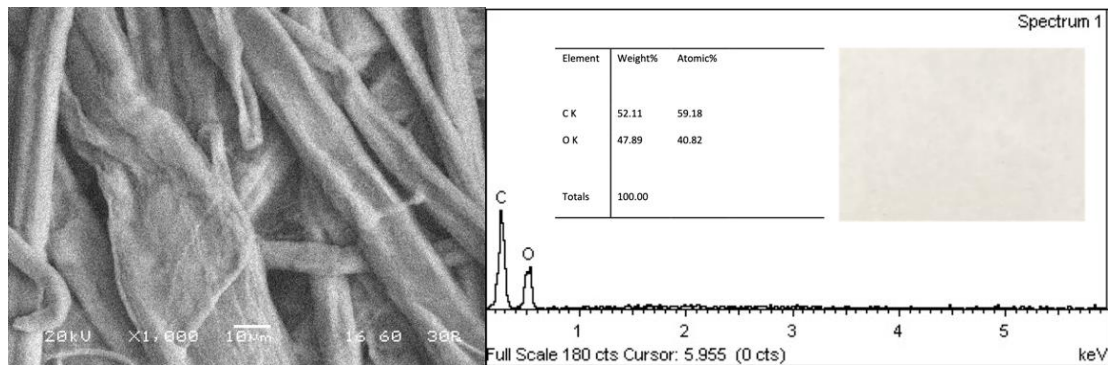
Εικόνα 7.5. Όψη διηθητικού χαρτιού πριν από την εμβάπτιση στο κολλοειδές (a) και έπειτα από την εμβάπτιση και ξήρασή του (b).

#### Κεφάλαιο 7.4.2. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης

Στη συνέχεια, έγινε μελέτη του δείγματος μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και στοιχειακή ανάλυση (Εικόνα 7.6) για το δείγμα πριν και μετά από την επικάλυψη. Στην ανάλυση αυτή, στο επικαλυμμένο υπόστρωμα εντοπίστηκε η παρουσία πυριτίου και αργύρου στο διηθητικό χαρτί. Παρά το μικρό χρόνο επαφής του διηθητικού χαρτιού με το κολλοειδές (3min), τα νανοσωματίδια αργύρου ενσωματώθηκαν στο πορώδες υπόστρωμα.

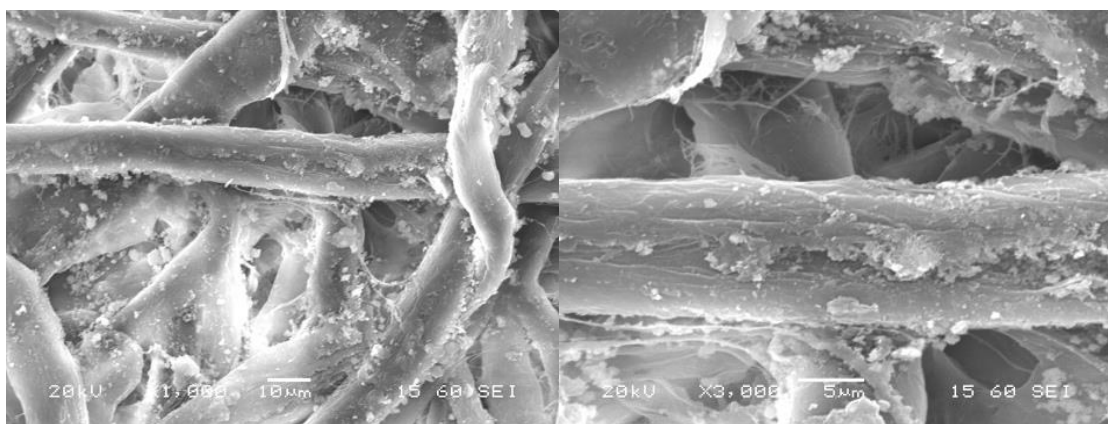


Ανάπτυξη και Εφαρμογές Υβριδικών Κεραμικών Νανούλικών Βιομημητικά Παραγόμενων μέσω Μήτρας Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών



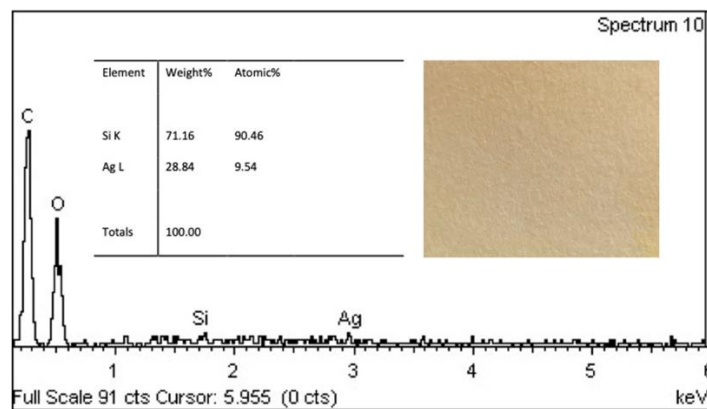
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Εικόνα 7.6. Μικρογραφίες SEM και στοιχειακή ανάλυση για το μη επικαλυμμένο (a,b), και το επικαλυμμένο (c-e) διηθητικό χαρτί.

### Κεφάλαιο 7.4.3. Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier

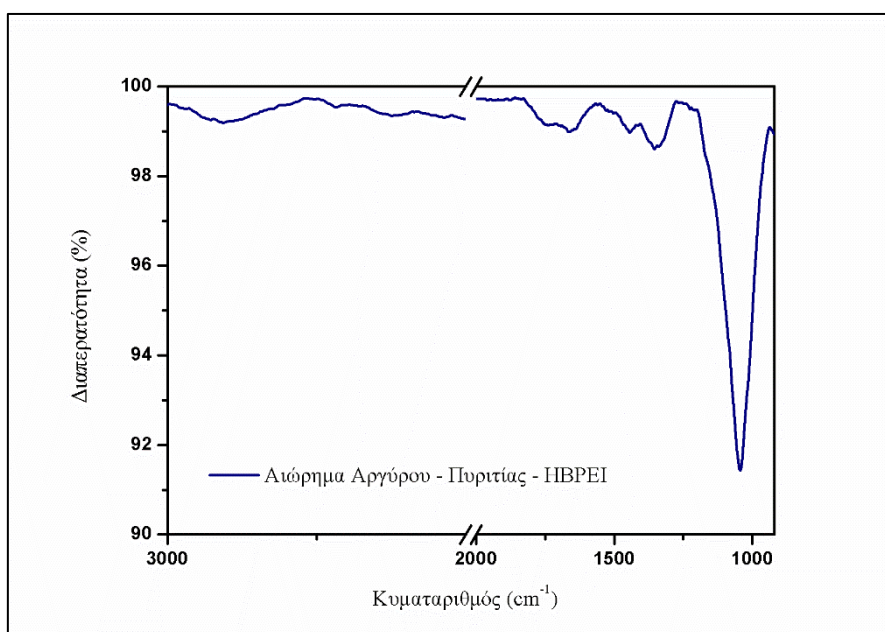
Στην υποενότητα αυτή παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των δειγμάτων χρησιμοποιώντας τη φασματοσκοπία υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier. Τα φάσματα υπερύθρου για το αιώρημα πυριτίας-αργύρου πολυ(αιθυλεν)ιμίνης, για το διηθητικό χαρτί, το επικαλυμμένο διηθητικό χαρτί αλλά και η σύγκριση επικαλυμμένου διηθητικού χαρτιού με το αιώρημα πυριτίας-αργύρου πολυ(αιθυλεν)ιμίνης παρουσιάζονται στις εικόνες 7.7, 7.8, 7.9 και 7.10 αντίστοιχα.

Στην περίπτωση του αιωρήματος πυριτίας-αργύρου πολυ(αιθυλεν)ιμίνης, οι κυριότερες κορυφές του φάσματος αντιστοιχούν στην ασύμμετρη δόνηση τάσης της αλυσίδας Si-O-Si στα  $1045\text{ cm}^{-1}$  και στην προσροφημένη υγρασία, και τις επιφανειακές υδροξυλο-ομάδες στα  $3300\text{ cm}^{-1}$ <sup>34</sup>. Είναι εμφανές πως οι περισσότερες κορυφές που αντιστοιχούν στο πολυμερές δεν εντοπίζονται στο φάσμα με εξαίρεση την κορυφή στα  $1455\text{ cm}^{-1}$ , η οποία αποδόθηκε σε δονήσεις σείσης του  $\text{CH}_2$ <sup>35</sup> (Εικόνα 6.10).

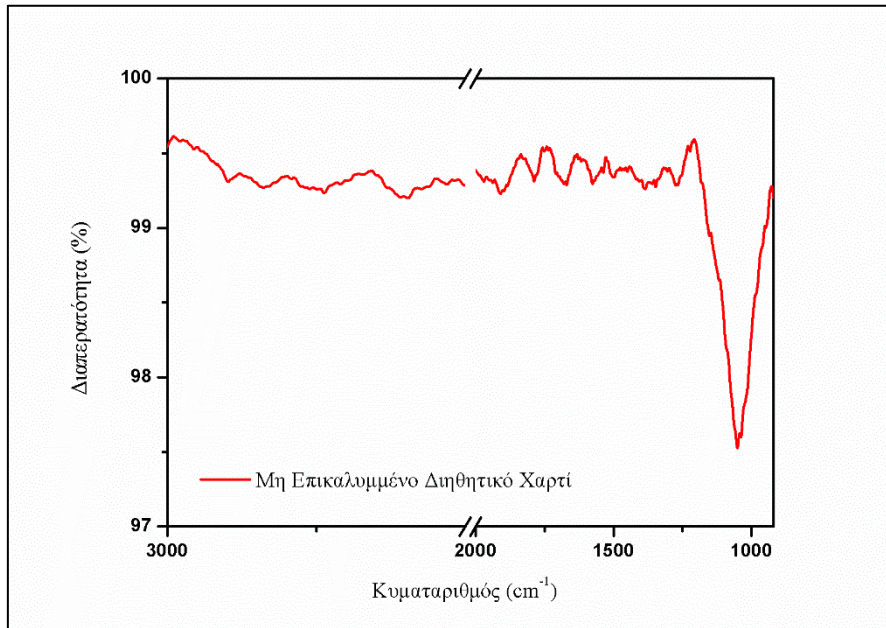
Το φάσμα του μη επικαλυμμένου διηθητικού χαρτιού εμφανίζει μία χαρακτηριστική κορυφή εξαιτίας της κυτταρίνης στα  $1043\text{ cm}^{-1}$  λόγω της δόνησης τάσης C-O<sup>36</sup> και των παραμορφώσεων OH των πρωτοταγών και δευτεροταγών αλκοολών<sup>37</sup>. Η ευρεία κορυφή στα  $3400\text{ cm}^{-1}$  αποδόθηκε στις δονήσεις τάσης του δεσμού O-H και στο προσροφημένο νερό<sup>34</sup>. Η κορυφή στα  $1635\text{ cm}^{-1}$  προκύπτει λόγω δονήσεων κάμψης του δεσμού O-H λόγω της προσροφημένης υγρασίας<sup>36,38</sup>.

Το φάσμα του επικαλυμμένου διηθητικού χαρτιού μοιάζει αρκετά με αυτό του μη επικαλυμμένου. Παρόλα αυτά, η έντονη κορυφή που εντοπιζόταν στο μη επικαλυμμένο χαρτί στα  $1045\text{ cm}^{-1}$ , εξαιτίας δονήσεων του δεσμού C-O και παραμορφώσεων του δεσμού OH των αλκοολών, μετατοπίστηκε στα  $1049\text{ cm}^{-1}$ , ενώ απέκτησε και ένα ασύμμετρο σχήμα, χαρακτηριστικό της ύπαρξης πυριτίας στο δείγμα δόνηση τάσης αλυσίδας Si-O-Si). Επιπλέον, εντοπίζεται και μία νέα κορυφή στα  $917\text{ cm}^{-1}$  λόγω δονήσεων τάσης του δεσμού Si-O<sup>34</sup>. Επιπλέον, η κορυφή στα  $1737\text{ cm}^{-1}$  αποδόθηκε

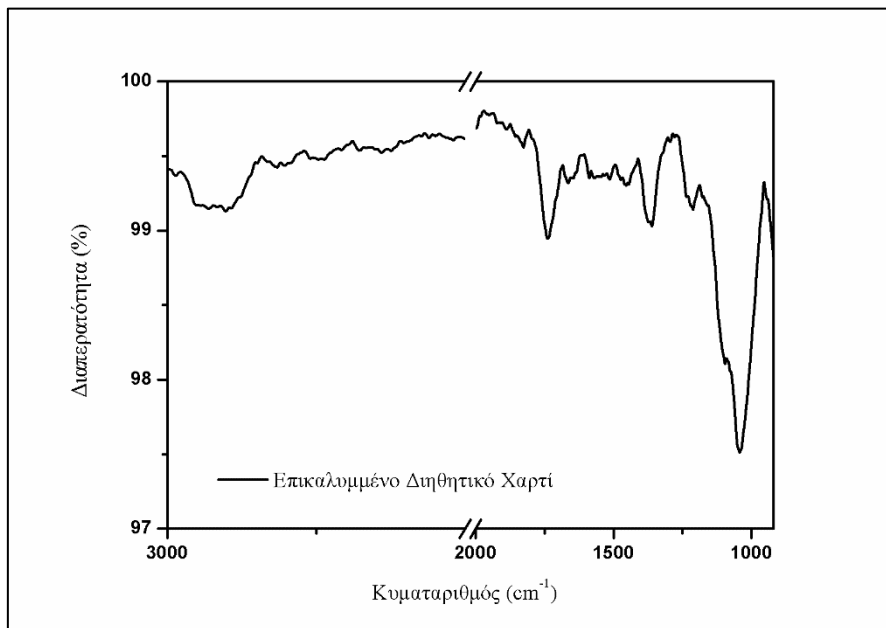
στην καρβοξυλο-ομάδα του αμιδίου λόγω οξειδωσης της πολυ(αιθλεν)ιμίνης (δόνηση τάσης C=O). Έχει καταγραφεί πως η έκθεση της πολυ(αιθλεν)ιμίνης σε τιμές pH χαμηλότερες από 8, οδηγεί σε μερική οξειδωση και σχηματίζονται καρβοξυλο-ομάδες λόγω των οξειδωμένων πρωτοταγών αμινο-ομαδών<sup>37</sup>. Από τα παραπάνω προκύπτει πως το αιώρημα πυριτίας-πολυ(αιθλεν)ιμίνης λειτούργησε ως επικάλυψη για το οργανικό υπόστρωμα χαρτιού. Δυστυχώς δεν παρέχεται κάποια πληροφορία για την παρουσία των μεταλλικών νανοδομών αργύρου μέσα από τη Φασματοσκοπία Υπερύθρου. Τα νανοσωματίδια αργύρου ταυτοποιήθηκαν μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης και Στοιχειακής Ανάλυσης (TEM, EDS).



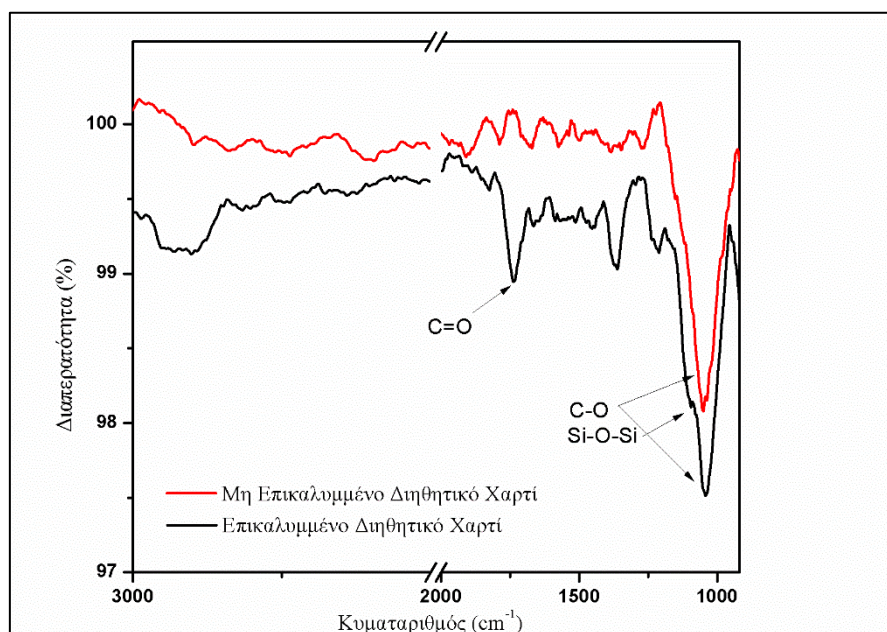
Εικόνα 7.7. Φάσμα Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier για το αιώρημα πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθλεν)ιμίνης -αργύρου.



Εικόνα 7.8. Φάσμα Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier για το μη επικαλυμμένο διηθητικό χαρτί.



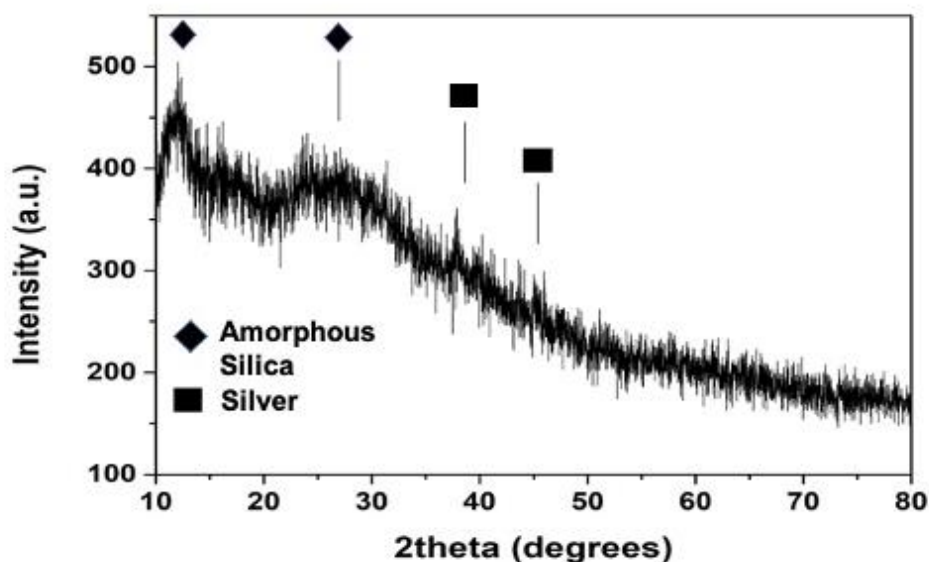
Εικόνα 7.9. Φάσμα Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier για το επικαλυμμένο διηθητικό χαρτί.



Εικόνα 7.10. Σύγκριση Φασμάτων Υπερύθρου μέσω μετασχηματισμού Fourier μεταξύ επικαλυμμένου διηθητικού χαρτιού και αιωρήματος πυριτίας - υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης -αργύρου.

#### Κεφάλαιο 7.4.4. Αποτελέσματα Περίθλασης Ακτίνων-Χ

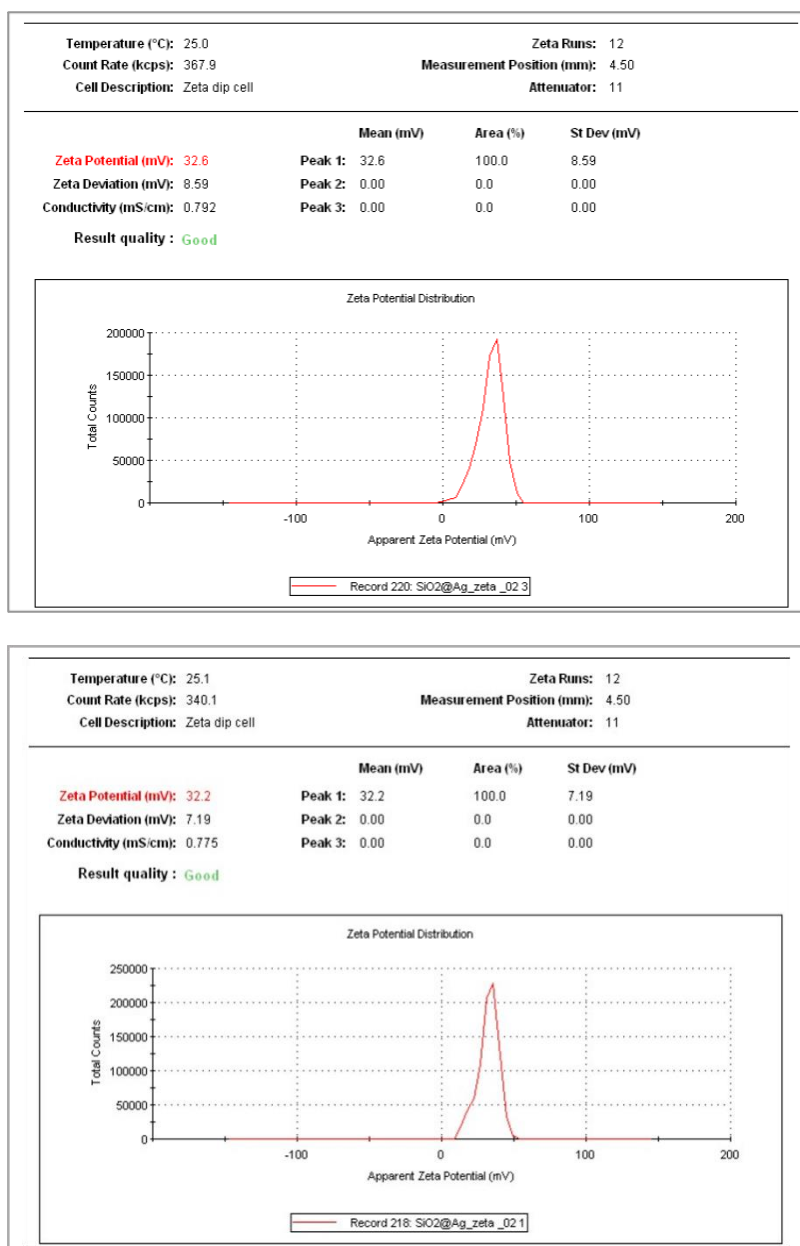
Προκειμένου να γίνει η ανάλυση μέσω XRD, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κάψες στο πυριαντήριο στους 30°C για διάστημα δύο ημερών και στη συνέχεια κονιοροποιήθηκαν. Η ανάλυση έγινε με το περιθλασίμετρο Bruker d8 σε συνθήκες τάσης 40 kV και έντασης 40μΑ καλύπτοντας το γωνιακό εύρος  $2\theta$  10° – 80° με ρυθμό 0.02°/s και αριθμό σαρώσεων 12/s. Από το χαρακτηρισμό αυτό προέκυψε ένα φάσμα υψηλού θορύβου. Ο θόρυβος αυτός οφείλεται στην παραμένουσα οργανική φάση αλλά εξηγείται εν μέρει και από τις νανοφάσεις του υλικού λόγω του τυχαίου προσανατολισμού των κρυστάλλων. Το μέγεθος των κόκκων έχει ως αποτέλεσμα να λειτουργούν αποσβεστικά ως προς την ένταση η οποία λαμβάνεται στο φάσμα. Παρόλα αυτά εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές στα σημεία 38.11°, 44.27° των αντίστοιχων κρυσταλλικών επιπέδων (111), (200) για τα νανοσωματίδια αργύρου με βάση τον κωδικό αρχείου JCPDS 000-04-0783. Η άμορφη πυριτία ανιχνεύεται μέσα από τις ευρείες κορυφές στις 12° και 24° σύμφωνα με το αρχείο JCPDS file 000-45-0112.



Εικόνα 7.11. Φάσμα περίθλασης ακτίνων-Χ.

#### Κεφάλαιο 7.4.5. Ανάλυση ζ-δυναμικού

Με στόχο τη διερεύνηση της σταθερότητας των αιωρημάτων πυριτίας-αργύρου-πολυ(αιθυλεν)ιμίνης διενεργήθηκε μέτρηση ζ-δυναμικού λαμβάνοντας. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής παρουσιάζονται στην εικόνα 7.12 (διπλή μέτρηση). Οι τιμές ζ-δυναμικού που υπολογίστηκαν ήταν 29.8 mV με απόκλιση 7.95 mV και 34.3 mV με απόκλιση 8.92 mV για την πρώτη και τη δεύτερη μέτρηση αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές επιβεβαιώνουν τη σταθερότητα του αιωρήματος πυριτίας-αργύρου-πολυ(αιθυλεν)ιμίνης λόγω της ηλεκτροστατικής παρεμπόδισης που προσφέρει το κατιονικό πολυμερές υπερδιακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη. Παρόλα αυτά η σταθερότητα του συστήματος δεν οφείλεται αποκλειστικά σε φαινόμενα ηλεκτροστατικής άπωσης αλλά στηρίζεται και στη στερεοχημική παρεμπόδιση που επιφέρει το δενδριτικό πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους<sup>28</sup>.



Εικόνα 7.12. Αναλύσεις ζ-δυναμικού για το αιώρημα πυριτίας πολυ(αιθυλεν)ιμίνης.

#### Κεφάλαιο 7.4.6. Αξιολόγηση Καταλυτικών Ιδιοτήτων

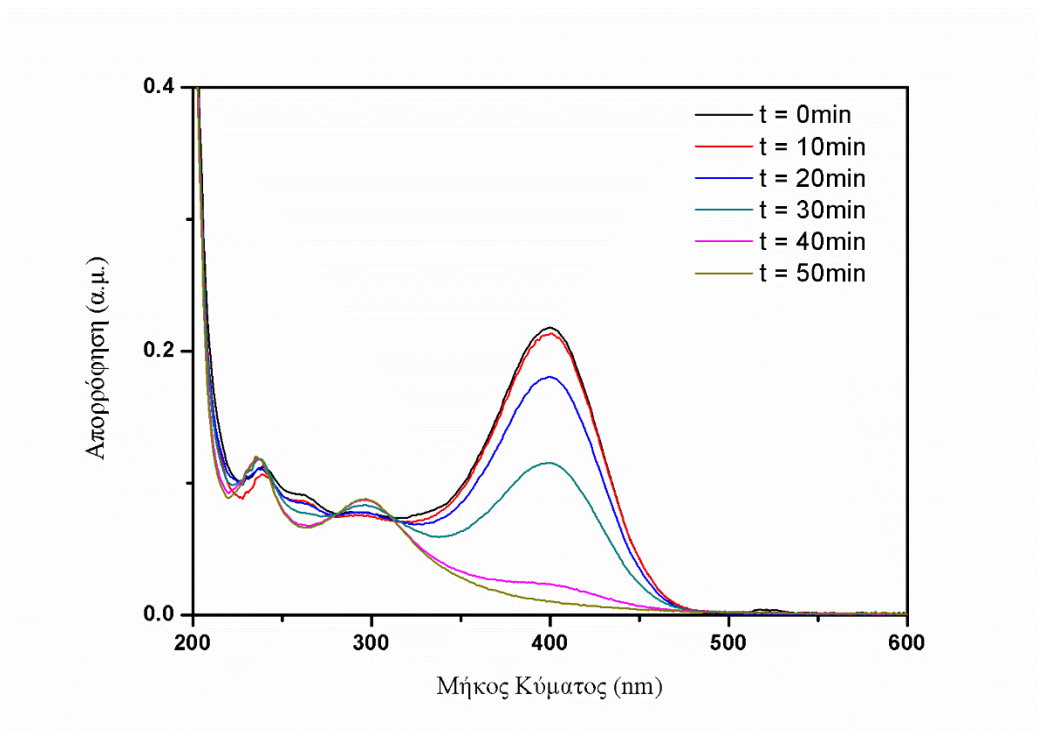
Για την αξιολόγηση των καταλυτικών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη αντίδραση αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη με τη χρήση του αναγωγικού μέσου  $\text{NaBH}_4$  σε περίσσεια. Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων

αυτών η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή στους 25°C. Ο ρυθμός αναγωγής θεωρείται πρακτικά ανεξάρτητος της συγκεντρώσεως του χρησιμοποιούμενου αναγωγικού καθώς το βοροϋδρίδιο του νατρίου χρησιμοποιείται σε περίσσεια έναντι της νιτροφαινόλης επιτρέποντας τους υπολογισμούς βάσει αντιδράσεων ψευδο-1<sup>ης</sup> τάξης

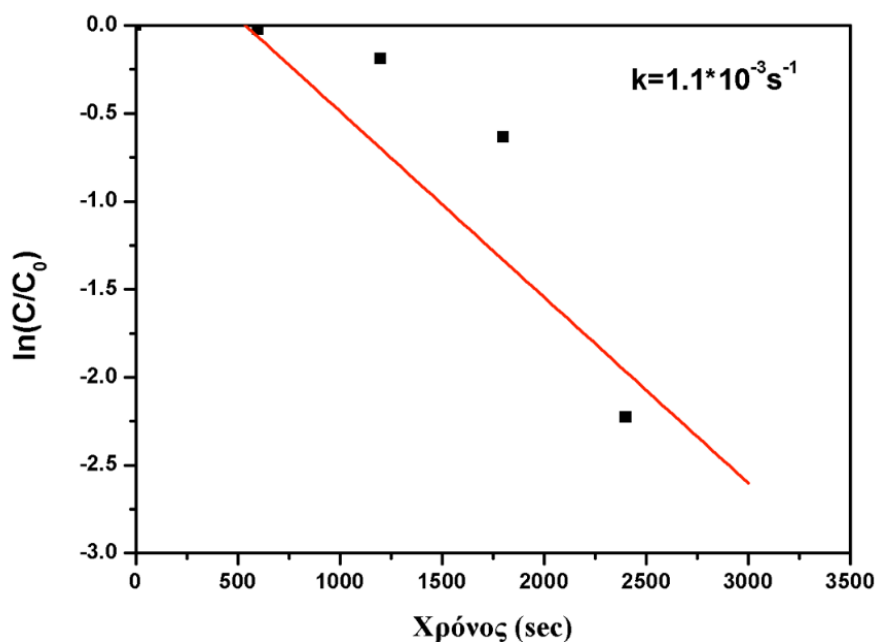
30–34.

Ακολουθεί το φάσμα που περιγράφει την πορεία αναγωγής του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη (8ppm) σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία φωτοκαταλύτη (0.2g/L) και περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου (1.6 g/L). Το φάσμα της αντίδρασης αναγωγής παρουσιάζεται στην εικόνα 7.13. Η διάσπαση του ρύπου ολοκληρώθηκε σε διάστημα 50 min ενώ η παρουσία ισοσβεστικών σημείων επιβεβαιώνει τη μοναδικότητα του προϊόντος της 4-αμινοφαινόλης. Επιπλέον, δεδομένης της περίσσειας του αναγωγικού μέσου η αντίδραση ακολουθεί ρυθμό ψευδο-πρώτης τάξης<sup>6</sup>. Με την παραδοχή πως η αντίδραση είναι ψευδο-πρώτης τάξης υπολογίστηκε η σταθερά της αντίδρασης ( $k=1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) μέσω της συσχέτισης του χρόνου της αντίδρασης (s) με το λογαριθμικό λόγο απορρόφησης σε δεδομένη χρονική στιγμή προς την αρχική απορρόφηση  $\ln(A/A_0)$  (εικόνα 7.14).



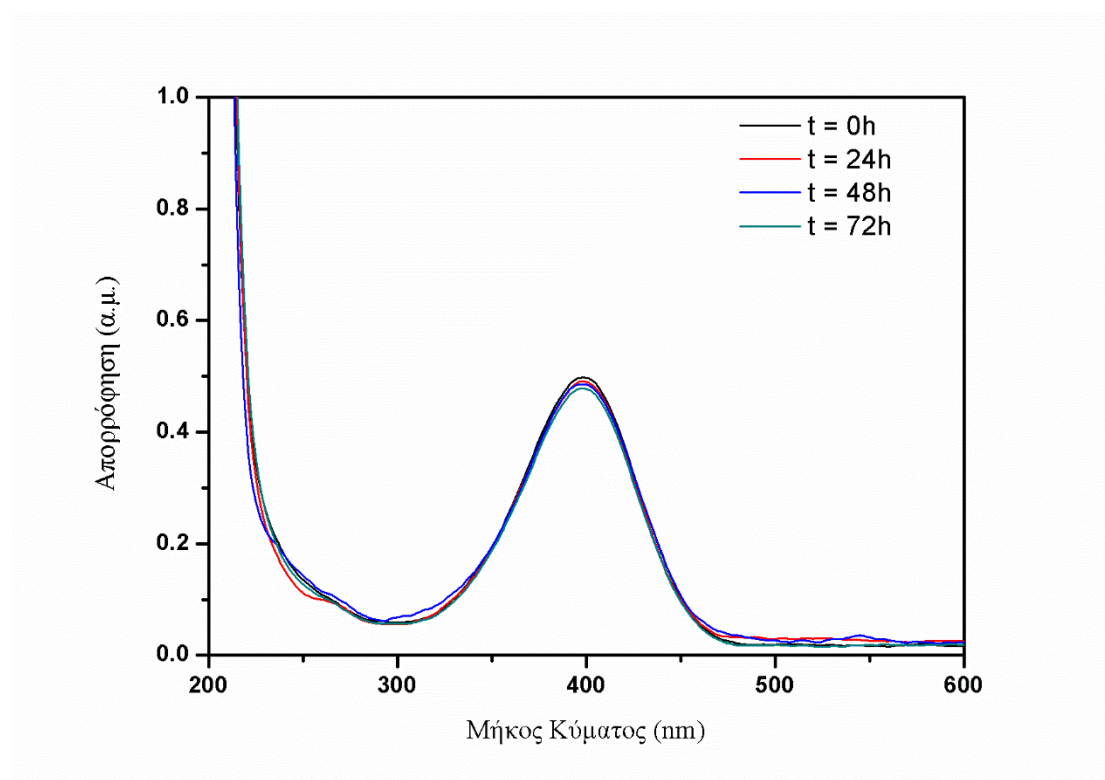


Εικόνα 7.13. Φάσμα απορρόφησης κατά τη διάρκεια καταλυτικής Αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη.



Εικόνα 7.14. Συσχέτιση του χρόνου της αντίδρασης (s) με το λογαριθμικό λόγο απορρόφησης σε δεδομένη χρονική στιγμή προς την αρχική απορρόφηση  $\ln(C/C_0)$  κατά τον πρώτο καταλυτικό κύκλο.

Προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η προσρόφηση του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη επηρέασε τις μετρήσεις έγινε επανάληψη του πειράματος αντικαθιστώντας το διηθητικό χαρτί στο οποίο είχε εναποτεθεί η επικάλυψη πυριτίας-αργύρου με μη επικαλυμμένο χαρτί. Το φάσμα αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία μη επικαλυμμένου διηθητικού χαρτιού με περίσσεια βοροϋδριδίου παρουσιάζεται στην εικόνα 7.15. Είναι εμφανές πως απουσία καταλύτη και για διάρκεια αντίδρασης 72h δεν εντοπίζεται επαρκής μείωση της συγκέντρωσης του υδατικού ρύπου. Συνεπώς η επιτάχυνση της μείωσης της συγκέντρωσης του ρύπου οφείλεται αποκλειστικά στην επικάλυψη και όχι στο υπόστρωμα.

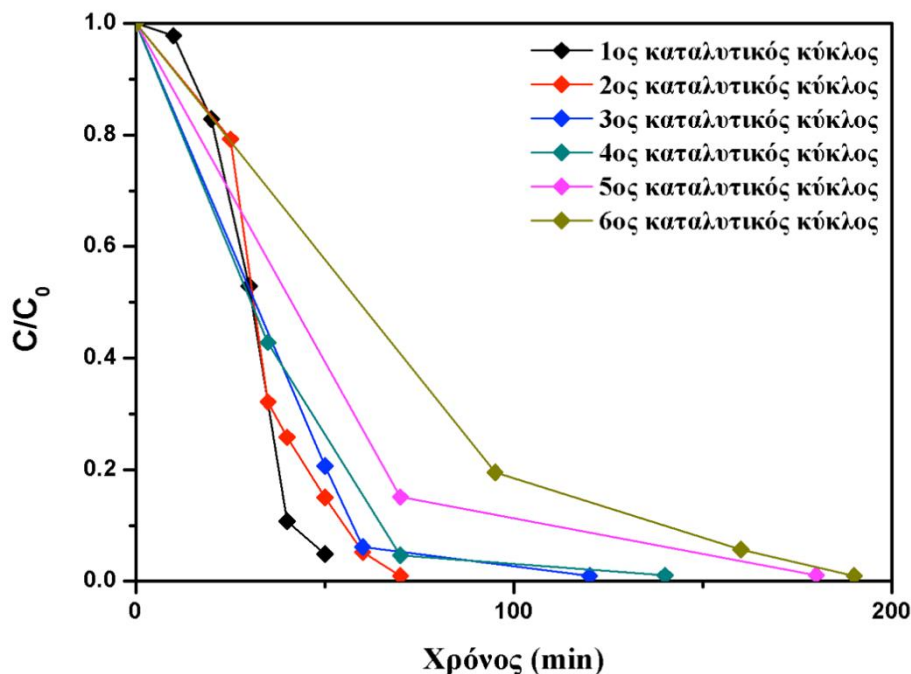


Εικόνα 7.15. Φάσμα απορρόφησης κατά τη διάρκεια Αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία μη επικαλυμμένου διηθητικού χαρτιού.

#### Κεφάλαιο 7.4.7. Ανάκτηση και Επαναχρησιμοποίηση Καταλύτη

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του επικαλυμμένου χαρτιού. Στην εικόνα 7.16 παρουσιάζεται η συσχέτιση του λόγου συγκέντρωσης σε δεδομένη χρονική στιγμή προς την αρχική συγκέντρωση του ρύπου με το χρόνο. Από τα δεδομένα αυτά προκύπτει πως ο καταλύτης παραμένει αποδοτικός για τουλάχιστον 6 καταλυτικούς κύκλους οδηγώντας σε επιτάχυνση του ρυθμού αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου (πλήρης μετατροπή 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη). Φυσικά οι παρατηρούμενοι ρυθμοί αντίδρασης είναι σχετικά χαμηλοί σε σύγκριση με τους ρυθμούς που προσφέρουν αμιγή μεταλλικά νανοσωματίδια αργύρου χωρίς την παρουσία υποστρώματος. Παρόλα αυτά η ακινητοποίηση των μεταλλικών νανοδωματιδίων αργύρου σε υπόστρωμα πυριτίας και η εναπόθεσή τους στο πορώδες υπόστρωμα κυτταρίνης οδήγησε σε καλύτερο έλεγχο

του μεγέθους και της δομής των νανοσωματιδίων αργύρου. Επίσης η παρουσία του υποστρώματος συμβάλλει στη σταθερότητα των καταλυτών. Κατά τη διάρκεια και των 6 καταλυτικών κύκλων δεν εντοπίζεται φασματοσκοπικά η έκλυση ιόντων αργύρου ούτε ο σχηματισμός νέων σωματιδίων αργύρου. Η υπόθεση αυτή στηρίζεται στο γεγονός πως εάν υπήρχαν ελεύθερα ιόντα αργύρου, η αλληλεπίδραση τους με το βοροϋδρίδιο του νατρίου θα οδηγούσε στην εμφάνιση πρόσθετων κορυφών ή μετατοπίσεων κορυφών σε χαμηλότερα μήκη κύματος στο φάσμα στο εύρος 405-420 nm λόγω της παρουσίας πρόσφατα σχηματιζόμενων νανοσωματιδίων αργύρου ανάμεσα στους καταλυτικούς κύκλους <sup>6,35</sup>. Επιπλέον, δεν εντοπίζονται νέες κορυφές ούτε σε υψηλότερα μήκη κύματος υποδηλώνοντας πως τα φωτοκαταλυτικά νανοσωματίδια συμπλόκων αργύρου δεν εμφανίζουν αύξηση του μεγέθους τους, ούτε συσσωματώνονται. Συνεπώς κατά τη διάρκεια των καταλυτικών κύκλων τα νανοσωματίδια συμπλόκων αργύρου παραμένουν ακινητοποιημένα στο υπόστρωμα πυριτίας χωρίς εμφανή σημάδια φωτοδιάβρωσης <sup>29,35</sup>.



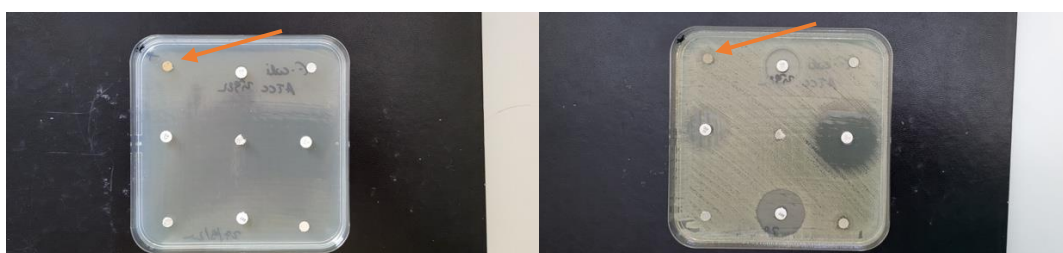
Εικόνα 7.16. Συσχέτιση του λόγου συγκέντρωσης σε δεδομένη χρονική προς την αρχική συγκέντρωση του ρύπου με το χρόνο.

#### Κεφάλαιο 7.4.8. Αξιολόγηση Αντιμικροβιακών Ιδιοτήτων

Τα αποτελέσματα μελέτης των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων μέσω της μεθόδου διάχυσης δίσκων αλλά και η διαδικασία υπολογισμού της ελάχιστης ανασταλτικής πυκνότητας με τη μέθοδο αραιώσεων σε ζωμό (μικροπιλοδότηση) παρουσιάζονται στην ενότητα αυτή. Η μέθοδος διάχυσης δίσκων προηγήθηκε χρονικά και τα αποτελέσματα της ανάλυσης της αντιμικροβιακής δράσης με τη μέθοδο διάχυσης δίσκων παρουσιάζονται πρώτα για τους τέσσερις μικροοργανισμούς.

#### Έλεγχος ευαισθησίας *Escherichia coli* ATCC 2592

Στην εικόνα 7.17 παρουσιάζεται το τρυβλίο στο οποίο προστέθηκε ο μικροοργανισμός *E. coli* ATCC 25922 και η υπό μελέτη δραστική ουσία σε αρχικό χρόνο  $t=0$  και σε χρόνο επώασης  $t=22h$ . Στον πίνακα 7.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού ή/και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h και 48h. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει πως για τον μικροοργανισμό *E. coli* το δισκίο που περιείχε τη δραστική ουσία εμφάνισε ελάχιστες προσεκβολές και μερική διαύγηση του ταπητίου σε επαφή με το δισκίο.



Εικόνα 7.17. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα  $t=0h$  (αριστερά) και  $t=22h$ .

Πίνακας 7.2. Αποτελέσματα ελέγχου *E. coli* στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h	Παρατηρήσεις 48h
<b>Αμπικικιλίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 19 mm	Ίδια εικόνα
<b>Γενταμυκίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 22 mm	Ίδια εικόνα
<b>Σιπροφλοξασίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 35 mm	Ίδια εικόνα
<b>Κο-τριμοξαζόλη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 27 mm	Ίδια εικόνα
<b>SiO<sub>2</sub>@Ag</b>	Ελάχιστες προσεκβολές – μερική διαύγαση του ταπητίου σε επαφή με το δισκίο	Ίδια εικόνα

### Έλεγχος ευαισθησίας *P. aeruginosa* ATCC 27853

Στην εικόνα 7.18 παρουσιάζεται το τρυβλίο στο οποίο προστέθηκε ο μικροοργανισμός *P. aeruginosa* ATCC 27853 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε αρχικό χρόνο  $t=0$  και σε χρόνο επώασης  $t=22h$  και  $48h$ . Στον πίνακα 7.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού ή/και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h και 48h. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει πως για το μικροοργανισμό *P. aeruginosa* το δισκίο που περιέχει τη δραστική ουσία εμφάνισε ζώνη αναστολής διαμέτρου 12mm.



Εικόνα 7.18. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα  $t=0h$  (αριστερά) και  $t=22h$ .

Πίνακας 7.3. Αποτελέσματα ελέγχου *P. aeruginosa* ATCC 27853 στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h	Παρατηρήσεις 48h
<b>Αμπικιλλίνη</b>	Ζώνη αναστολής 6 mm	Ίδια Εικόνα
<b>Σιπροφλοξασίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 29 mm	Ίδια Εικόνα
<b>Γενταμικίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 20 mm	Ίδια Εικόνα
<b>SiO<sub>2</sub>@Ag</b>	<b>Ζώνη αναστολής 12 mm</b>	Ίδια Εικόνα

### Έλεγχος ευαισθησίας *S. aureus* ATCC 29213

Στην εικόνα 7.19. παρουσιάζεται το τρυβλίο στο οποίο προστέθηκε ο μικροοργανισμός *S. aureus* ATCC 29213 και η υπό μελέτη δραστική ουσία σε αρχικό χρόνο  $t=0$  και σε χρόνο επώασης  $t=22h$  και  $t=48h$ . Στον πίνακα 7.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού ή/και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h και 48h. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει πως για το μικροοργανισμό *S. aureus* το δισκίο που φέρει τη δραστική ουσία εμφάνισε ζώνη αναστολής διαμέτρου 8mm.



Εικόνα 7.19. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα  $t=0h$  (αριστερά) και  $t=22h$ .

Πίνακας 7.4. Αποτελέσματα ελέγχου *S. aureus* στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h	Παρατηρήσεις 48h
<b>Βανκομυκίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 19 mm	Ίδια εικόνα
<b>Σιπροφλοξασίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 23 mm	Ίδια εικόνα
<b>Γενταμυκίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 24 mm	Ίδια εικόνα
<b>Οξακιλλίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 22 mm	Ίδια εικόνα
<b>SiO<sub>2</sub>@Ag</b>	<b>Ζώνη αναστολής 8 mm</b>	<b>Ζώνη αναστολής 8 mm (μικρή μείωση)</b>

### Έλεγχος ευαισθησίας *E. faecalis* ATCC 29212

Στην εικόνα 7.20 παρουσιάζεται το τρυβλίο στο οποίο προστέθηκε ο μικροοργανισμός *E. faecalis* ATCC 29212 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε αρχικό χρόνο  $t=0$  και σε χρόνο επώασης  $t=22h$  και  $t=48h$ . Στον πίνακα 7.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού ή/και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h και 48 h. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει πως για το μικροοργανισμό *E. faecalis* δεν εμφανίστηκε ζώνη αναστολής περιμετρικά του δισκίου με την υπό μελέτη ουσία.





Εικόνα 7.20. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα  $t=0h$  (αριστερά) και  $t=22h$ .

Πίνακας 7.5. Αποτελέσματα ελέγχου *E. faecalis* ATCC 29212 στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h	Παρατηρήσεις 48h
<b>Βανκομυκίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 18 mm	Ίδια Εικόνα
<b>Σιπροφλοξασίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 21 mm	Ίδια Εικόνα
<b>Πενικιλλίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 22 mm	Ίδια Εικόνα
<b>Γενταμυκίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 12 mm	Ίδια Εικόνα
<b>SiO<sub>2</sub>@Ag</b>	Ζώνη αναστολής 6 mm (διάμετρος δισκίου 6 mm)	Ίδια Εικόνα

Προκειμένου να ελεγχθεί η αξιοπιστία των ανωτέρω παρατηρήσεων, πραγματοποιήθηκαν δύο ταυτόχρονες επαναλήψεις των πειραμάτων, τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται παρακάτω.

### Έλεγχος επαναληψιμότητας *Escherichia coli* ATCC 2592

Στην εικόνα 7.21 παρουσιάζονται τα τρυβλία στα οποία προστέθηκε ο μικροοργανισμός *E. coli* ATCC 25922 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε χρόνο επώασης  $t=22h$ . Στον πίνακα 7.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h.



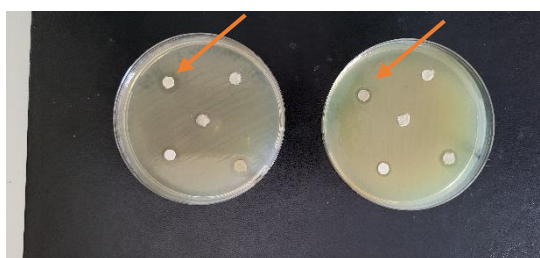
Εικόνα 7.21. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα  $t=22h$ .

Πίνακας 7.6. Αποτελέσματα ελέγχου *E. coli* στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα A	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα B
SiO <sub>2</sub> @Ag	Ζώνη αναστολής 8 mm	Ζώνη αναστολής 7 mm

### Έλεγχος επαναληψιμότητας *P. aeruginosa* ATCC 27853

Στην εικόνα 7.22 παρουσιάζονται τα τρυβλία στα οποία προστέθηκε ο μικροοργανισμός *P. aeruginosa* ATCC 27853 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε χρόνο επώασης  $t=22h$ . Στον πίνακα 7.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h.



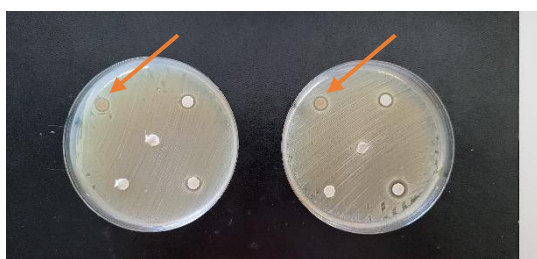
Εικόνα 7.22. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα  $t=22h$ .

Πίνακας 7.7. Αποτελέσματα ελέγχου *P. aeruginosa* ATCC 27853 στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα Α	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα Β
SiO <sub>2</sub> @Ag	Ζώνη αναστολής 11 mm	Ζώνη αναστολής 10 mm

### Έλεγχος επαναληψιμότητας *S. aureus* ATCC 29213

Στην εικόνα 7.23 παρουσιάζονται τα τρυβλία στα οποία προστέθηκε ο μικροοργανισμός *S. aureus* ATCC 29213 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε χρόνο επώασης t=22h. Στον πίνακα 7.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h.



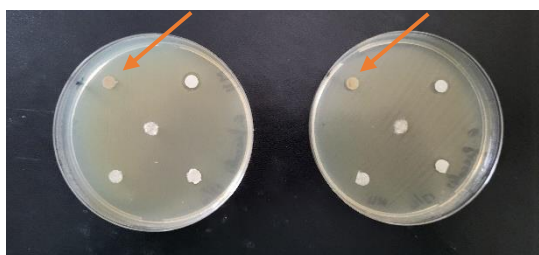
Εικόνα 7.23. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα t=22h.

Πίνακας 7.8. Αποτελέσματα ελέγχου *S. aureus* στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα Α	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα Β
SiO <sub>2</sub> @Ag	Ζώνη αναστολής 7 mm- μερική διαύγαση του ταπητίου σε επαφή με το δισκίο	Ζώνη αναστολής 7 mm

### Έλεγχος επαναληψιμότητας *E. faecalis* ATCC 29212

Στην εικόνα (διάμετρος δισκίου 6mm) 7.24 παρουσιάζονται τα τρυβλία στα οποία προστέθηκε ο μικροοργανισμός *E. faecalis* ATCC 29212 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε χρόνο επώασης  $t=22h$ . Στον πίνακα 7.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h.

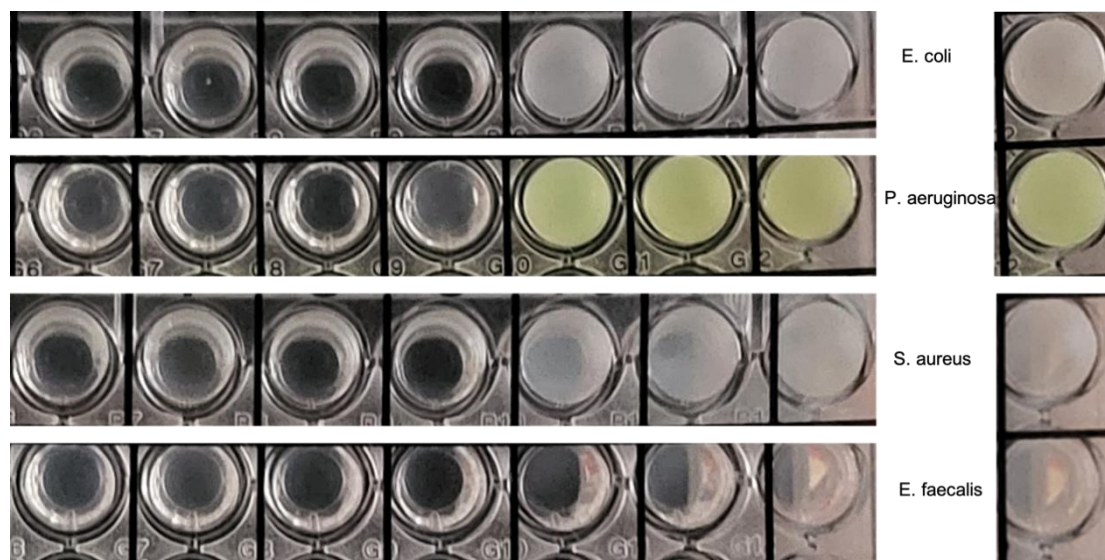


Εικόνα 7.24. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα  $t=22h$ .

Πίνακας 7.9. Αποτελέσματα ελέγχου *E. faecalis* ATCC 29212 στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα A	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα B
SiO <sub>2</sub> @Ag	Ζώνη αναστολής 6 mm (διάμετρος δισκίου 6mm)	Ζώνη αναστολής 6 mm (διάμετρος δισκίου 6mm)

Παραπάνω αναλύθηκαν τα αποτελέσματα σχετικά με την αντιμικροβιακή δράση των υπό μελέτη ουσιών με τη μέθοδο Διάχυσης Δίσκων. Η τεχνική αυτή αποτελεί μία ποιοτική μέθοδο και επηρεάζεται σημαντικά από το μοριακό βάρος της υπό μελέτη ένωσης, το οποίο με τη σειρά του επιδρά στο ρυθμό διάχυσης. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε ανάλυση των υπό μελέτη δραστικών ουσιών με τη μέθοδο αραιώσεων σε ζυμό (μικροπιλοδότηση με στόχο τον προσδιορισμό της ΕΑΠ. Πραγματοποιήθηκε επανάληψη των μετρήσεων 4 φορές χωρίς να εντοπίζονται σημαντικές διαφορές μεταξύ των πειραμάτων (απόκλιση 1-2 θέσεων). Τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής παρουσιάζονται στην εικόνα 7.25.



Εικόνα 7.25. Πλακίδια μικροπιλοδότησης των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* με θετικό δείγμα ελέγχου.

**Για το μικροοργανισμό *E. coli* προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:**

Η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα της υπό μελέτη δραστικής ουσίας εντοπίζεται στην τέταρτη θέση. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολότητα.

**Για το μικροοργανισμό *P. aeruginosa* προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:**

Η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα της υπό μελέτη δραστικής ουσίας εντοπίζεται στην τέταρτη θέση. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολότητα και ένα χαρακτηριστικό πράσινο χρωματισμό εξαιτίας του σχηματισμού αποικιών του *P. Aeruginosa*.

**Για το μικροοργανισμό *S. aureus* προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:**

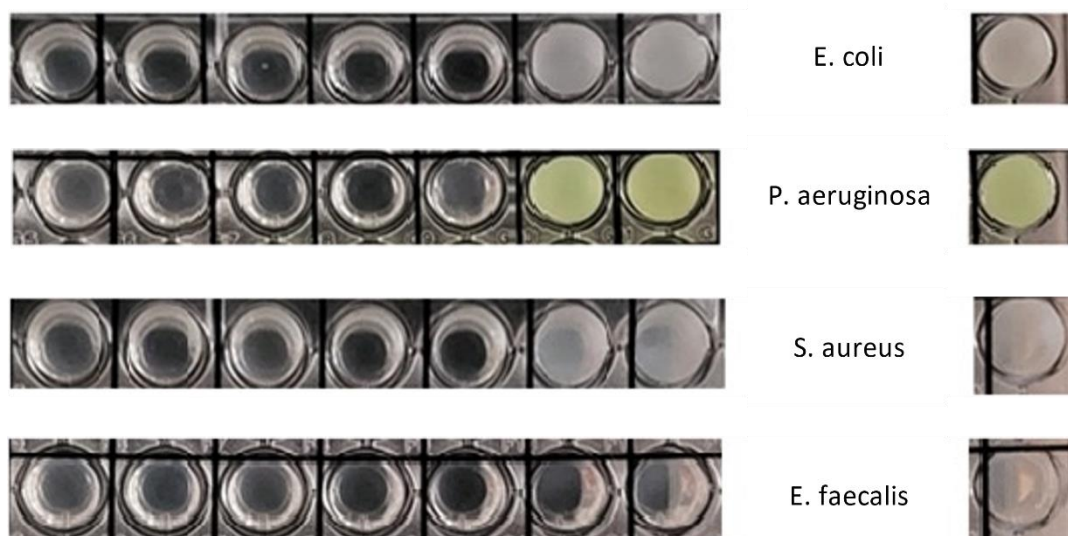
Η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα της υπό μελέτη δραστικής ουσίας εντοπίζεται στην τέταρτη θέση. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολότητα.

**Για το μικροοργανισμό *E. faecalis* προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:**

Στην περίπτωση αυτή εντοπίζεται έντονη θολερότητα σε όλα τα πλακίδια συνεπώς η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι μεγαλύτερη από την αρχική συγκέντρωση που μελετήθηκε.

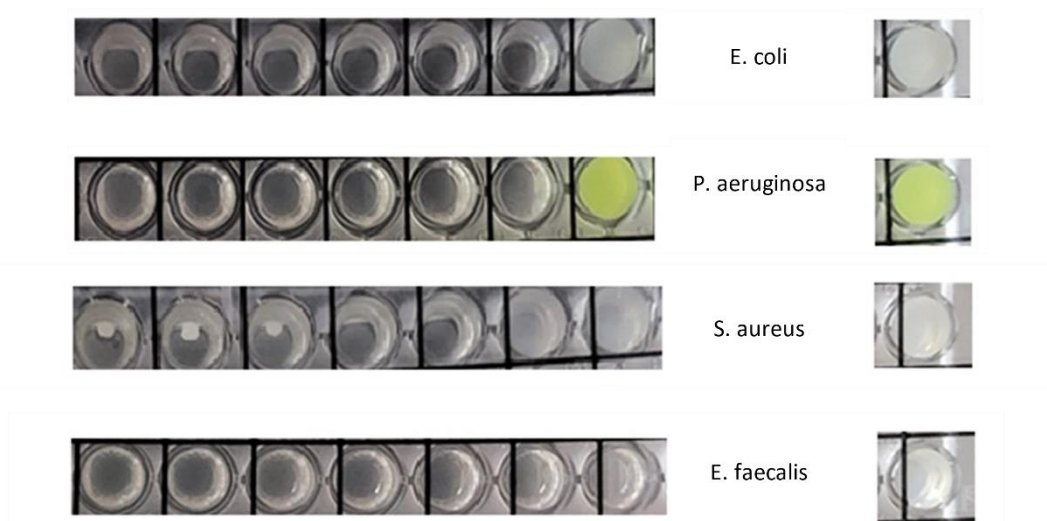
Ακολούθησαν 4 επαναληπτικά πειράματα προκειμένου να επιβεβαιωθούν τα παραπάνω αποτελέσματα.

Τα αποτελέσματα της πρώτης επανάληψης παρουσιάζονται στην εικόνα 7.26. Για τον μικροοργανισμό *E. coli* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ5. Η απόκλιση αυτή του ενός πηγαδιού εμπίπτει στα όρια του αποδεκτού σφάλματος. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για το μικροοργανισμό *P. Aeruginosa* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ5. Η απόκλιση αυτή του ενός πηγαδιού εμπίπτει στα όρια του αποδεκτού σφάλματος. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για τον μικροοργανισμό *S. aureus* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ5. Για το μικροοργανισμό *E. faecalis* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι μεγαλύτερη της αρχικής (MIC>Δο).



Εικόνα 7.26. Πλακίδια μικροπιλοδότησης των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την πρώτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.

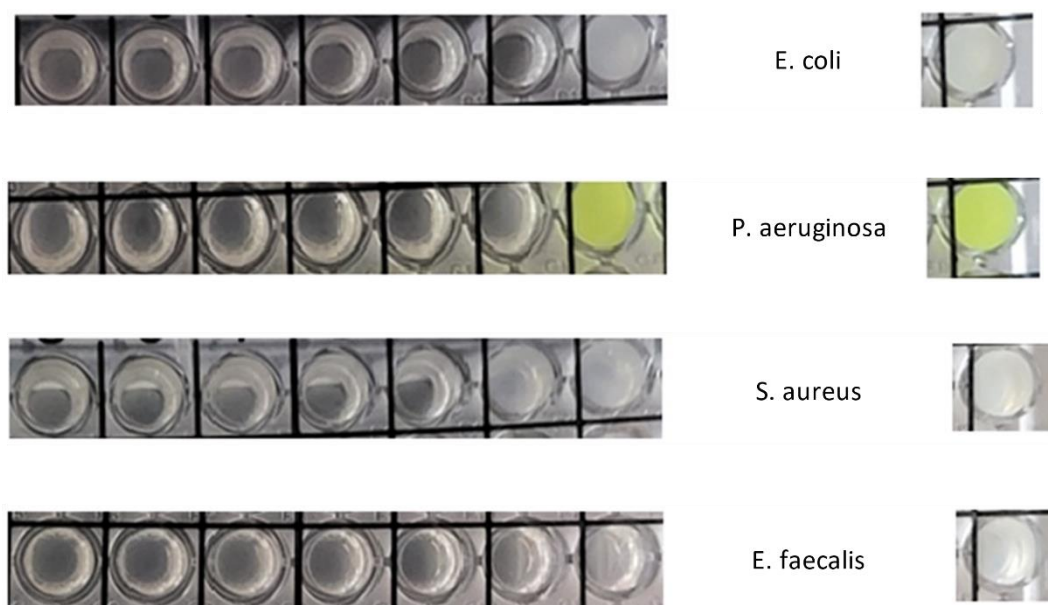
Τα αποτελέσματα της δεύτερης επανάληψης παρουσιάζονται στην εικόνα 7.27. Για το μικροοργανισμό *E. coli* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ1. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για το μικροοργανισμό *P. Aeruginosa* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ1. Η απόκλιση αυτή του ενός πηγαδιού εμπίπτει στα όρια του αποδεκτού σφάλματος. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για τους μικροοργανισμούς *S. aureus* και *E. faecalis* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι μεγαλύτερη της αρχικής (MIC>Δ0).



Εικόνα 7.27. Πλακίδια μικροπιλοδότησης των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* με θετικό δείγμα ελέγχου κατά τη δεύτερη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.

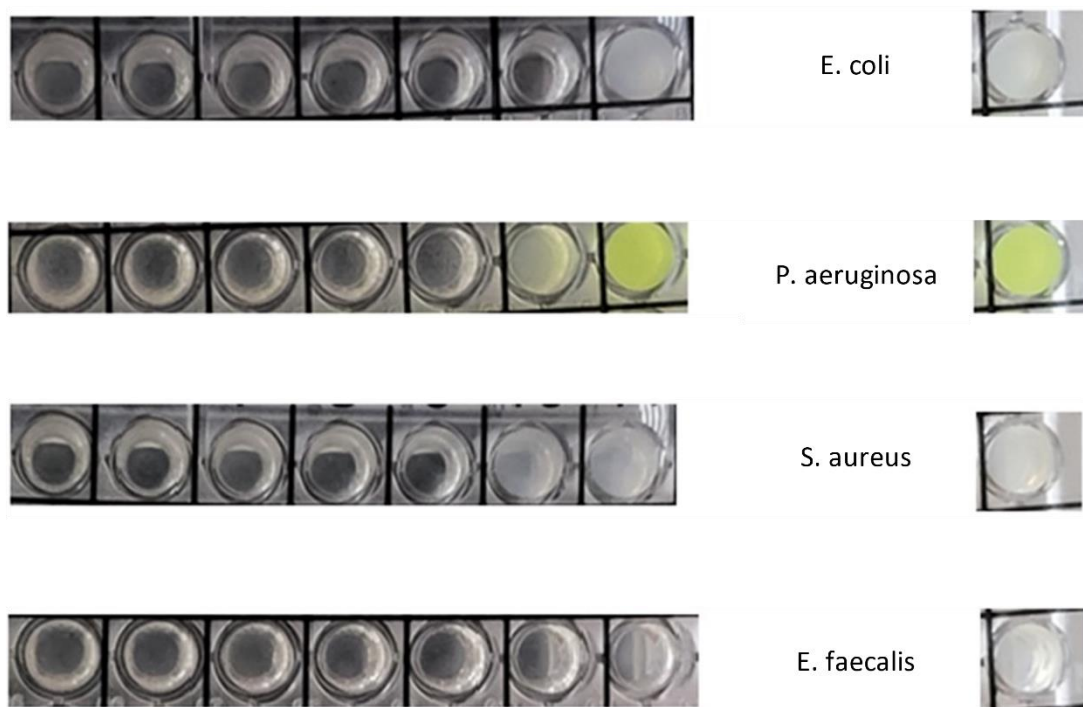
Τα αποτελέσματα της τρίτης επανάληψης παρουσιάζονται στην εικόνα 7.28. Για τον μικροοργανισμό *E. coli* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ2. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για τον μικροοργανισμό *P. Aeruginosa* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ1-Δ2. Η απόκλιση αυτή του ενός πηγαδιού εμπίπτει στα όρια του αποδεκτού σφάλματος. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για τους μικροοργανισμούς *S. aureus* και *E. faecalis* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι μεγαλύτερη της αρχικής (MIC>Δ0).





Εικόνα 7.28. Πλακίδια μικροπιλοδότησης των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την τρίτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.

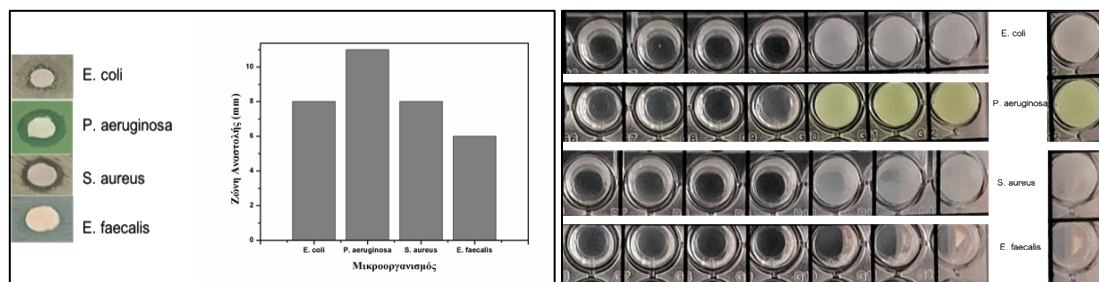
Τα αποτελέσματα της τέταρτης επανάληψης παρουσιάζονται στην εικόνα 7.29. Για το μικροοργανισμό *E. coli* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ2. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για το μικροοργανισμό *P. Aeruginosa* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι η Δ1-Δ2. Η απόκλιση αυτή του ενός πηγαδιού εμπίπτει στα όρια του αποδεκτού σφάλματος. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για τους μικροοργανισμούς *S. aureus* και *E. faecalis* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι μεγαλύτερη της αρχικής (MIC>Δ0).



Εικόνα 7.29. Πλακίδια μικροτιπλοδότησης των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την τέταρτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.

Η σύνοψη των παραπάνω αποτελεσμάτων παρουσιάζεται στην εικόνα 7.30. Στις περιπτώσεις των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa* και *S. aureus* παρατηρήθηκε η εμφάνιση μίας ζώνης αναστολής ανάπτυξης των μικροοργανισμών στα δισκία τα οποία περιείχαν νανοσωματίδια αργύρου σε υπόστρωμα πυριτίας με ζώνες αναστολής 8 mm, 12 mm και 8 mm αντίστοιχα. Στην περίπτωση των μικροοργανισμών, *E. faecalis* η ζώνη αναστολής ανάπτυξής τους παρουσία των υπό μελέτη δραστικών ουσιών ήταν 6 mm (διάμετρος δισκίου 6mm). Η ΕΑΠ για τους μικροοργανισμούς *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. coli* υπολογίστηκε 3.3  $\mu\text{g}/\text{m ml}$  (ΕΑΠ = 3.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ). Η ΕΑΠ για τον μικροοργανισμό και για το μικροοργανισμό *E. faecalis* μεγαλύτερη από 850  $\mu\text{g}/\text{ml}$  (ΕΑΠ > 850 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ). Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν πως η αντιμικροβιακή δράση εξαρτάται από τον μικροοργανισμό και πως οι εντερόκοκκοι είναι πιο ανθεκτικοί σε σχέση με τα αρνητικά κατά Gram βακτήρια και τους σταφυλόκοκκους. Συνεπώς επιβεβαιώνεται η αντιβακτηριακή δράση των νανοδομών πυριτίας-υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης-αργύρου έναντι ορισμένων θετικών κατά Gram βακτηρίων και έναντι αρνητικών κατά Gram βακτηρίων. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων με βιβλιογραφικά

δεδομένα σχετικά με την αντιμικροβιακή δράση του αργύρου. Τα συγκριτικά αυτά δεδομένα παρουσιάζονται στον πίνακα 7.10. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί πως τα θετικά κατά Gram βακτήρια εμφανίζουν αυξημένη αντοχή έναντι πολυκατιονικών αντιμικροβιακών παραγόντων<sup>41</sup>. Η ανθεκτικότητα του μικροοργανισμού *E. faecalis* έναντι των νανοσωματιδίων αργύρου και των ιόντων αργύρου, η οποία εξηγεί τις ιδιαίτερα υψηλές ελάχιστες ανασταλτικές συγκεντρώσεις, αποτελεί ένα θέμα το οποίο έχει καταγραφεί σχετικά με την ανθεκτικότητα των βακτηρίων απέναντι σε αντιβιοτικά<sup>42</sup>. Τέλος, αναφέρεται πως το γένος των εντερόκοκκων εμφανίζει υψηλή ανθεκτικότητα έναντι αντιβακτηριακών παραγόντων λόγω της δομής του τοιχώματός του.



Εικόνα 7.30. Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων ανάλυσης διάχυσης δίσκων, υπολογισμού ζώνης αναστολής και ελάχιστης ανασταλτικής πυκνότητας από τα αριστερά προς τα δεξιά.

Πίνακας 7.10. Ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα νανοδομών αργύρου έναντι των μικροοργανισμών *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. coli* και *E. faecalis*.

Δραστική Ουσία	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>E. coli</i>	<i>E. faecalis</i>
	MIC [=]μg/ml			
<b>Silica- HBPEI(M.W.25000)- Silver</b>	3.3 1.5 10 <sup>8</sup> CFU/ml	3.3 1.5 10 <sup>8</sup> CFU/ml	3.3 1.5 10 <sup>8</sup> CFU/ml	> 850 1.5 10 <sup>8</sup> CFU/ml
<b>PEI (M.W. 25000)- Silver</b>	Not examined	Not examined	>15630 <sup>30</sup> ATCC 10536 10 <sup>5</sup> CFU/ml	Not examined
<b>Silver nanoparticles</b>	7 <sup>43</sup> MTCC6908	9 <sup>43</sup> MTCC424	8 <sup>43</sup> MTCC40	Not examined
<b>Silver nanoparticles</b>	Not examined	Not examined	Not examined	20000-30000 ATCC 29212 105 CFU/ml

## Κεφάλαιο 7.5. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκε μία χημική οδός για τη σύνθεση σταθερών πολυμερικών αιωρημάτων πυριτίας-αργύρου. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή η πολυ(αιθυλεν)ιμίνη επέτρεψε το σχηματισμό νανοσωματιδίων αργύρου σε υπόστρωμα πυριτίας με τη μορφή σταθερών αιωρημάτων. Το υδατοδιαλυτό αυτό πολυμερές επέτρεψε τη σύνθεση ενός μη υδατοδιαλυτού συστήματος μεταλλικών νανοσωματιδίων σε υπόστρωμα πυριτίας λειτουργώντας ταυτόχρονα ως διασπορέας. Η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων αργύρου ήταν περίπου 2 nm ενώ η μέση διάμετρος του πυριτικού υποστρώματος 10nm. Επιπλέον, το αιώρημα αυτό μελετήθηκε ως επικάλυψη με καταλυτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες για ένα

οργανικό, πορώδες υπόστρωμα, το χαρτί. Η κινητική αναγωγής του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου και του συγκεκριμένου έδειξε την πλήρη αποδόμηση του υδατικού ρύπου σε διάστημα 1h. Ο καταλύτης αυτός ήταν εύκολα ανακτήσιμος και επαναχρησιμοποιούμενος για τουλάχιστον 6 καταλυτικούς κύκλους. Τέλος, τα σύνθετα αυτά υλικά εμφάνισαν αντιμικροβιακή δράση έναντι 3 μικροοργανισμών (*E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*).

## Κεφάλαιο 7.6. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

- (1) Chandhru, M.; Logesh, R.; Rani, S. K.; Ahmed, N.; Vasimalai, N. One-Pot Green Route Synthesis of Silver Nanoparticles from Jack Fruit Seeds and Their Antibacterial Activities with Escherichia Coli and Salmonella Bacteria. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* **2019**, *20*, 101241. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101241>.
- (2) Li, J.; Wang, Y.; Wang, M.; Wang, L.; Li, H. A Highly Robust and Reusable Polyimide-Supported Nanosilver Catalyst for the Reduction of 4-Nitrophenol. *Journal of Materials Research* **2015**, *30* (18), 2713–2721. <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.258>.
- (3) SonDI, I.; Goia, D. V.; Matijević, E. Preparation of Highly Concentrated Stable Dispersions of Uniform Silver Nanoparticles. *J Colloid Interface Sci* **2003**, *260* (1), 75–81. [https://doi.org/10.1016/s0021-9797\(02\)00205-9](https://doi.org/10.1016/s0021-9797(02)00205-9).
- (4) Lee, H. J.; Lee, S. G.; Oh, E. J.; Chung, H. Y.; Han, S. I.; Kim, E. J.; Seo, S. Y.; Ghim, H. D.; Yeum, J. H.; Choi, J. H. Antimicrobial Polyethyleneimine-Silver Nanoparticles in a Stable Colloidal Dispersion. *Colloids Surf B Biointerfaces* **2011**, *88* (1), 505–511. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.07.041>.
- (5) *Synthesis and Characterization of Large Colloidal Silver Particles | Langmuir*. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la026610p> (accessed 2022-09-17).
- (6) Tzounis, L.; Contreras-Caceres, R.; Schellkopf, L.; Dr. Jehnichen, D.; Fischer, D.; Cai, C.; Uhlmann, P.; Stamm, M. Controlled Growth of Ag Nanoparticles Decorated onto the Surface of SiO<sub>2</sub> Spheres: A Nanohybrid System with Combined SERS and Catalytic Properties. *RSC Advances* **2014**, *4*. <https://doi.org/10.1039/C4RA00121D>.

- (7) Qu, F.; Li, N. B.; Luo, H. Q. Highly Sensitive Fluorescent and Colorimetric PH Sensor Based on Polyethylenimine-Capped Silver Nanoclusters. *Langmuir* **2013**, *29* (4), 1199–1205. <https://doi.org/10.1021/la304558r>.
- (8) Li, H.; Xia, H.; Ding, W.; Li, Y.; Shi, Q.; Wang, D.; Tao, X. Synthesis of Monodisperse, Quasi-Spherical Silver Nanoparticles with Sizes Defined by the Nature of Silver Precursors. *Langmuir* **2014**, *30* (9), 2498–2504. <https://doi.org/10.1021/la4047148>.
- (9) Sun, X.; Luo, Y. Preparation and Size Control of Silver Nanoparticles by a Thermal Method. *Materials Letters* **2005**, *59* (29), 3847–3850. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.07.021>.
- (10) Granbohm, H.; Larismaa, J.; Ali, S.; Johansson, L.-S.; Hannula, S.-P. Control of the Size of Silver Nanoparticles and Release of Silver in Heat Treated SiO<sub>2</sub>-Ag Composite Powders. *Materials* **2018**, *11* (1), 80. <https://doi.org/10.3390/ma11010080>.
- (11) Ermakov, V. A.; Jimenez-Villar, E.; Silva Filho, J. M. C. da; Yassitepe, E.; Mogili, N. V. V.; Iikawa, F.; de Sá, G. F.; Cesar, C. L.; Marques, F. C. Size Control of Silver-Core/Silica-Shell Nanoparticles Fabricated by Laser-Ablation-Assisted Chemical Reduction. *Langmuir* **2017**, *33* (9), 2257–2262. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04308>.
- (12) Babel, L.; Bonnet-Gómez, S.; Fromm, K. M. Appropriate Buffers for Studying the Bioinorganic Chemistry of Silver(I). *Chemistry* **2020**, *2* (1), 193–202. <https://doi.org/10.3390/chemistry2010012>.
- (13) Papageorgiou, M.; Kitsou, I.; Gkomoza, P.; Roussi, E.; Lychna, E.; Angelopoulou, P.; Papalouka, V.; Tsetsekou, A. Synthesis of a Biomimetically Formed Core–Shell SiO<sub>2</sub>@Ag Photocatalyst for the Degradation of Aqueous Organic Pollutants. *Inorganic Chemistry Communications* **2022**, *144*, 109901. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109901>.
- (14) Maw, S. S.; Watanabe, S.; Miyahara, M. T. Multiple Roles of Polyethylenimine during Synthesis of 10 Nm Thick Continuous Silver Nanoshells. *Langmuir* **2020**, *36* (16), 4511–4518. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03096>.
- (15) Ahemad, M. J.; Yu, Y.-T. Investigating the Mechanism of Uniform Ag@SiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanostructures Synthesis by a One-Pot Sol–Gel Method. *J Sol-Gel Sci*

*Technol* **2020**, *96* (3), 679–689. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05392-y>.

(16) Jackson, E.; Ferrari, M.; Cuestas-Ayllon, C.; Fernández-Pacheco, R.; Perez-Carvajal, J.; de la Fuente, J. M.; Grazú, V.; Betancor, L. Protein-Templated Biomimetic Silica Nanoparticles. *Langmuir* **2015**, *31* (12), 3687–3695. <https://doi.org/10.1021/la504978r>.

(17) Mourya, M.; Choudhary, D.; Basak, A.; Tripathi, C. S. P.; Guin, D. Ag-Nanoparticles-Embedded Filter Paper: An Efficient Dip Catalyst for Aromatic Nitrophenol Reduction, Intramolecular Cascade Reaction, and Methyl Orange Degradation. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 2882–2887. <https://doi.org/10.1002/slct.201702609>.

(18) Zhao, Y.; Liu, L.; Li, C.; Ye, B.; Xiong, J.; Shi, X. Immobilization of Polyethyleneimine-Templated Silver Nanoparticles onto Filter Paper for Catalytic Applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2019**, *571*, 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.075>.

(19) Ahmad, I.; Kamal, T.; Khan, S. B.; Asiri, A. M. An Efficient and Easily Retrievable Dip Catalyst Based on Silver Nanoparticles/Chitosan-Coated Cellulose Filter Paper. *Cellulose* **2016**, *23* (6), 3577–3588. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1053-4>.

(20) Jia, D.; Wang, K.; Huang, J. Filter Paper Derived Nanofibrous Silica–Carbon Composite as Anodic Material with Enhanced Lithium Storage Performance. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *317*, 673–686. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.109>.

(21) Li, S.; Huang, J. A Nanofibrous Silver-Nanoparticle/Titania/Carbon Composite as an Anode Material for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (8), 4354–4360. <https://doi.org/10.1039/C4TA06562J>.

(22) Liu, Z.; Wang, Y.; Zu, Y.; Fu, Y.; Li, N.; Guo, N.; Liu, R.; Zhang, Y. Synthesis of Polyethylenimine (PEI) Functionalized Silver Nanoparticles by a Hydrothermal Method and Their Antibacterial Activity Study. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* **2014**, *42*, 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.05.007>.

(23) Xu, D.; Wang, Q.; Yang, T.; Cao, J.; Lin, Q.; Yuan, Z.; Li, L. Polyethyleneimine Capped Silver Nanoclusters as Efficient Antibacterial Agents. *Int J Environ Res Public Health* **2016**, *13* (3), 334. <https://doi.org/10.3390/ijerph13030334>.

- (24) Hudzicki, Jan. Kirby-Bauer Disk Diffusion Susceptibility Test Protocol. *American society for microbiology* **2009**, *15*, 55–63.
- (25) Wiegand, I.; Hilpert, K.; Hancock, R. E. W. Agar and Broth Dilution Methods to Determine the Minimal Inhibitory Concentration (MIC) of Antimicrobial Substances. *Nat Protoc* **2008**, *3* (2), 163–175. <https://doi.org/10.1038/nprot.2007.521>.
- (26) Kitsou, I.; Panagopoulos, P.; Maggos, Th.; Arkas, M.; Tsetsekou, A. Development of SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanospheres for Catalytic Applications. *Applied Surface Science* **2018**, *441*, 223–231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.008>.
- (27) Smith, B. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*; CRC Press: Boca Raton, 1998. <https://doi.org/10.1201/9780203750841>.
- (28) Wojnicki, M.; Tokarski, T.; Hessel, V.; Fitzner, K.; Luty-Blocho, M. 2H and 4H Silver Colloidal Suspension Synthesis, as a New Potential Drug Carrier. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *382*, 122922. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122922>.
- (29) Dai, G.; Yu, J.; Liu, G. A New Approach for Photocorrosion Inhibition of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Photocatalyst with Highly Visible-Light-Responsive Reactivity. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (29), 15519–15524. <https://doi.org/10.1021/jp305669f>.
- (30) Strachan, J.; Barnett, C.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T. 4-Nitrophenol Reduction: Probing the Putative Mechanism of the Model Reaction. *ACS Catal.* **2020**, *10* (10), 5516–5521. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00725>.
- (31) Menumenov, E.; Hughes, R. A.; Neretina, S. Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol: A Quantitative Assessment of the Role of Dissolved Oxygen in Determining the Induction Time. *Nano Lett.* **2016**, *16* (12), 7791–7797. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03991>.
- (32) Ballauff, M.; Lu, Y. “Smart” Nanoparticles: Preparation, Characterization and Applications. *Polymer* **2007**, *48* (7), 1815–1823. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.004>.
- (33) Wunder, S.; Polzer, F.; Lu, Y.; Mei, Y.; Ballauff, M. Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (19), 8814–8820. <https://doi.org/10.1021/jp101125j>.



- (34) Din, M. I.; Khalid, R.; Hussain, Z.; Najeeb, J.; Sahrif, A.; Intisar, A.; Ahmed, E. Critical Review on the Chemical Reduction of Nitroaniline. *RSC Adv.* **2020**, *10* (32), 19041–19058. <https://doi.org/10.1039/D0RA01745K>.
- (35) Begum, R.; Farooqi, Z. H.; Naseem, K.; Ali, F.; Batool, M.; Xiao, J.; Irfan, A. Applications of UV/Vis Spectroscopy in Characterization and Catalytic Activity of Noble Metal Nanoparticles Fabricated in Responsive Polymer Microgels: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **2018**, *48* (6), 503–516. <https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1451299>.
- (36) Gopi, S.; Ramu, A. G.; Sakthivel, S.; Maia, G.; Jang, C.-H.; Choi, D.; Yun, K. Cobalt-Modified 2D Porous Organic Polymer for Highly Efficient Electrocatalytic Removal of Toxic Urea and Nitrophenol. *Chemosphere* **2021**, *265*, 129052. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129052>.
- (37) Yahya, A. A.; Rashid, K. T.; Ghadhban, M. Y.; Mousa, N. E.; Majdi, H. S.; Salih, I. K.; Alsahy, Q. F. Removal of 4-Nitrophenol from Aqueous Solution by Using Polyphenylsulfone-Based Blend Membranes: Characterization and Performance. *Membranes* **2021**, *11* (3), 171. <https://doi.org/10.3390/membranes11030171>.
- (38) Lima, V. N.; Rodrigues, C. S. D.; Brandão, Y. B.; Benachour, M.; Madeira, L. M. Optimisation of the Degradation of 4-Nitrophenol by Fenton's Process. *Journal of Water Process Engineering* **2022**, *47*, 102685. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102685>.
- (39) Serrà, A.; Artal, R.; Pozo, M.; Garcia-Amorós, J.; Gómez, E. Simple Environmentally-Friendly Reduction of 4-Nitrophenol. *Catalysts* **2020**, *10* (4), 458. <https://doi.org/10.3390/catal10040458>.
- (40) Peter, A.; Mihaly-Cozmuta, A.; Nicula, C.; Mihaly-Cozmuta, L.; Jastrzębska, A.; Olszyna, A.; Baia, L. UV Light-Assisted Degradation of Methyl Orange, Methylene Blue, Phenol, Salicylic Acid, and Rhodamine B: Photolysis Versus Photocatalysis. *Water Air Soil Pollut* **2017**, *228* (1), 41. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3226-z>.
- (41) Hussain, I.; Farooqi, Z. H.; Ali, F.; Begum, R.; Irfan, A.; Wu, W.; Wang, X.; Shahid, M.; Nisar, J. Poly(Styrene@N-Isopropylmethacrylamide-Co-Methacrylic Acid)@Ag Hybrid Particles with Excellent Catalytic Potential. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, *335*, 116106. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116106>.

## **Κεφάλαιο 8. Σύνθεση αιωρημάτων Πυριτίας – Αργύρου - Δημητριάς σε πολυμερική μήτρα πολυ(αιθυλενο)γλυκόλης**

### **Κεφάλαιο 8.1. Σύνοψη εργασίας**

Η τελευταία πειραματική ενότητα αυτής της εργασίας αφορά στη σύνθεση αιωρημάτων πυριτίας-αργύρου-δημητριάς με καταλυτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες. Στην κατεύθυνση αυτή εξετάστηκε η αξιοποίηση του πολυμερούς πολυ(αιθυλενο)γλυκόλη, αντικαθιστώντας την υπερδιακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη, το πολυμερές το οποίο αναλύθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια. Η αξιολόγηση των καταλυτικών ιδιοτήτων έδειξε πως τα δείγματα επιφέρουν αύξηση του ρυθμού αντίδρασης αναγωγής του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη με την αντίδραση να ολοκληρώνεται σε διάστημα 10 min. Τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν εκ νέου σε δεύτερο καταλυτικό κύκλο επιτυγχάνοντας την αποδόμηση του οργανικού ρύπου σε διάστημα 20 min επιβεβαιώνοντας τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών. Επιπλέον, τα αποτελέσματα μελέτης των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων έδειξαν πως τα δείγματα εμφανίζουν αντιμικροβιακή δράση έναντι τεσσάρων βακτηριακών στελεχών *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis* και *Pseudomonas aeruginosa*.

### **Κεφάλαιο 8.2. Εισαγωγή**

Η σύνθεση σταθερών αιωρημάτων δημητριάς<sup>1</sup> αλλά και αργύρου<sup>2,3</sup> αξιοποιώντας το πολυμερές πολυ(αιθυλενο)γλυκόλη με διαφορετικά μήκη αλυσίδας έχει πλέον εδραιωθεί ερευνητικά. Στην περίπτωση του αργύρου, η πολυ(αιθυλενο)γλυκόλη λειτουργεί τόσο ως αναγωγικό μέσο για την αναγωγή ιόντων αργύρου σε στοιχειακό άργυρο όσο και ως σταθεροποιητής αποτρέποντας τη συσσωμάτωση των νανοδομών αργύρου. Στην περίπτωση της δημητριάς η πολυ(αιθυλενο)γλυκόλη λειτουργεί ως διασπορέας και επιτρέπει τη σύνθεση σταθερών αιωρημάτων<sup>4,5</sup> Επιπλέον, έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά η σύνθεση τροποποιημένων νανοσωματιδίων πυριτίας

χρησιμοποιώντας την πολυ(αιθυλενο)γλυκόλη με πρόδρομη ένωση πυριτίας το TEOS<sup>6</sup>. Στην παρούσα εργασία αξιοποιούνται οι παραπάνω πληροφορίες και διαθέσιμα ερευνητικά δεδομένα και επιχειρείται η σύνθεση αιωρημάτων πυριτίας-αργύρου-δημητριάς με στόχο τη βελτίωση των αντιμικροβιακών και καταλυτικών ιδιοτήτων μέσα από το σύνθετο αυτό υλικό επιδιώκοντας τη συνεργιστική δράση της δημητριάς με τον άργυρο.

### Κεφάλαιο 8.3. Υλικά και Μέθοδοι

#### Κεφάλαιο 8.3.1. Υλικά

Η πολυ(αιθυλενο)γλυκόλη (Polyethylene glycol - PEG) ( $M_w \sim 200$ ), το τετρααιθοξυσιλάνιο Tetraethyl orthosilicate  $\geq 99\%$  (TEOS) και το εξαένυδρο νιτρικό δημήτριο ( $CeNO_3 \times 6H_2O$ ) είναι της εταιρείας Sigma Aldrich. Ο νιτρικός άργυρος 99+% είναι της εταιρείας Alfa Aesar. Το ρυθμιστικό μέσο Trisma base είναι της εταιρείας MP Biomedicals LLC. Ο υδατικός ρύπος 4-νιτροφαινόλη αγοράστηκε από την εταιρεία Acros Organics. Το ασκορβικό οξύ αγοράστηκε από την εταιρεία Merck, το βοροϋδρίδιο του νατρίου από την εταιρεία Chem-Lab ενώ τα φίλτρα κυτταρίνης από την εταιρεία Macherey-Nagel. Οι καλλιέργειες των πρότυπων στελεχών που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στο Εργαστήριο Μικροβιολογίας της Ιατρικής Σχολής στο Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών με κωδικούς: *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 και *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853. Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό.

#### Κεφάλαιο 8.3.2. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Δειγμάτων

Για το χαρακτηρισμό των υλικών ελήφθησαν εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM). Για τον προσδιορισμό του επιφανειακού φορτίου επιλέχθηκε η συσκευή Zetasizer της εταιρείας Malvern. Η καταλυτική απόδοση των δειγμάτων

μελετήθηκε μέσω καταγραφής της καταλυτικής αναγωγής του οργανικού ρύπου ρ-νιτροφαινόλης σε αμινοφαινόλη παρουσία περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους στην συσκευή Cary 60 στο εύρος 200-800 nm. Πιο συγκεκριμένα, έγινε εναπόθεση του αιωρήματος σε προζυγισμένα δισκία διηθητικού χαρτιού μέσω εμβάπτυσης για διάστημα 30 min, ξήρανση μέσω λυοφιλίωσης και επαναζύγιση των επικαλυμμένων δισκίων για τον προσδιορισμό της ποσότητας που παρέμεινε στο υπόστρωμα. Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι καταλυτικές ιδιότητες με τις εξής συνθήκες: 1.6 g/L NaBH<sub>4</sub> και 0.2 g/L καταλύτη προστέθηκαν σε 50 ml υδατικού διαλύματος 4-νιτροφαινόλης (4ppm). Η αντίδραση αναγωγής έλαβε χώρα σε θερμοκρασία δωματίου υπό έκθεση σε ηλιακό φως. Η παρακολούθηση της πορείας της αντίδρασης, και πιο συγκεκριμένα της μείωσης της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και της αύξησης της συγκέντρωσης των προϊόντων, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπικά με τη λήψη δειγμάτων σε τακτά χρονικά διαστήματα. Επίσης, μελετήθηκε η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών έπειτα από ανάκτησή τους χωρίς να παρεμβάλλεται κάποιο στάδιο καθαρισμού πέραν της έκπλυσης με απιονισμένο νερό.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η αντιμικροβιακή δράση των σύνθετων υλικών πυριτίας αργύρου - δημητριάς αλλά και δημητριάς με τη μέθοδο διάχυσης δίσκων Kirby-Bauer. Στη συνέχεια υπολογίστηκε η ΕΑΠ για το υπό μελέτη δείγμα. Οι υπό έλεγχο δραστικές ουσίες τοποθετήθηκαν σε τμήματα διηθητικού χαρτιού και στην συνέχεια με αποστειρωμένο διακορευτή αποκόπηκαν δισκία διαμέτρου 6 mm. Ακολούθησε η παρασκευή 4 μικροβιακών αιωρημάτων των πρότυπων στελεχών *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 θολερότητας 0.5 κλίμακας McFarland ( $1.5 \times 10^8$  cfu/ml), ο ενοφθαλμισμός τους σε τρυβλία Mueller-Hinton άγαρ. Στη συνέχεια προστέθηκαν τα δισκία με τις υπό εξέταση δραστικές ουσίες αλλά και δισκία γνωστής συγκέντρωσης κοινών αντιβιοτικών ως δείγματα αναφοράς. Τα αντιβιοτικά που χρησιμοποιήθηκαν για το μικροοργανισμό *E. coli* ήταν η αμπικιλίνη, η γενταμικίνη, η σιπροφλοξασίνη και η κο-τριμοξαζόλη. Στην περίπτωση του μικροοργανισμού *P. aeruginosa* τα αντιβιοτικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η αμπικιλίνη, η σιπροφλοξασίνη και η γενταμικίνη. Στην περίπτωση του μικροοργανισμού *S. aureus* χρησιμοποιήθηκαν τα αντιβιοτικά βανκομικίνη, σιπροφλοξασίνη, γενταμικίνη και

οξακιλλίνη. Τέλος, στην περίπτωση του μικροοργανισμού *E. faecalis* χρησιμοποιήθηκαν τα αντιβιοτικά βανκομυκίνη, σιπροφλοξασίνη, πενικιλίνη και γενταμυκίνη. Ακολούθησε επώαση στους 36°C. Στη συνέχεια έγινε ανάγνωση των αποτελεσμάτων στις 22h και 48h με οπτική παρατήρηση και μέτρηση της ζώνης αναστολής ανάπτυξης των μικροοργανισμών με χάρακα σε mm. Προκειμένου να ελεγχθεί η αξιοπιστία των ανωτέρω παρατηρήσεων, πραγματοποιήθηκαν δύο ταυτόχρονες επαναλήψεις των πειραμάτων<sup>7</sup>.

Το επόμενο βήμα ήταν ο υπολογισμός της ελάχιστης ανασταλτικής πυκνότητας. Για τον ακριβή προσδιορισμό της συγκέντρωσης αυτής συντέθηκε αιώρημα νανοσωματιδίων πυριτίας-αργύρου. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση αυτή για το αρχικό δείγμα (A0) η συγκέντρωση δραστικής ουσίας είναι γνωστή και ίση με 5.25 mM AgNO<sub>3</sub> και 3.3 mM CeNO<sub>3</sub>. Στη συνέχεια το αρχικό δείγμα υπέστη διαδοχές αραιώσεις κατά τις οποίες υποδιπλασιαζόταν η συγκέντρωσή του (A1, A2, A3, A4, A5, A6). Τόσο το αρχικά δείγματα όσο και τα δείγματα που προέκυψαν έπειτα από αραιώσεις τοποθετήθηκαν σε πλακίδια μικροτιτλοδότησης 96 θέσεων (0.1 ml). Έπειτα παρασκευάστηκαν 4 μικροβιακά εναιωρήματα (*E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. faecalis*) θολερότητας 0.5 κλίμακας McFarland (1.5X10<sup>8</sup> CFU/ml) σε θρεπτικό μέσο και 0.1 ml εξ αυτών προστέθηκε σε κάθε θέση του πλακιδίου. Στα τρυβλία προστέθηκε και θετικό δείγμα ελέγχου (άνευ δραστικής ουσίας). Ακολούθησε επώαση και προσδιορισμός της ελάχιστης ποσότητας δραστικής ουσίας, η οποία δύναται να αναστείλει τη μικροβιακή ανάπτυξη μέσω προσδιορισμού της θολερότητας (ΕΑΠ)<sup>8</sup>.

### Κεφάλαιο 8.3.3. Μέθοδοι Σύνθεσης Δειγμάτων

Η σύνθεση των αιωρημάτων πυριτίας-δημητρίας-αργύρου βασίστηκε στη εργασία της Gkomoza et al.<sup>1</sup>, της Papageorgiou et al.<sup>9</sup> και του Akbari et al.<sup>6</sup> με ορισμένες τροποποιήσεις. Το αιώρημα δημητρίας προέκυψε μέσα από την προσθήκη 3.3 mM εξαένυδρου νιτρικού δημητρίου σε 2.1 ml πολυ(αιθυλενο)γλυκόλης. Το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 10 με υδατικό διάλυμα Trisma 20% w/v έως τελικό όγκο 100 ml. Έπειτα από ανάδευση 24 h έγινε προσθήκη νιτρικού αργύρου συγκέντρωσης 5.25 mM υπό έντονη

ανάδευση. Τέλος, προστέθηκαν 10ml υδρολυμένου TEOS και το δείγμα παρέμεινε υπό ανάδευση για 24h<sup>10</sup>.

## Κεφάλαιο 8.4. Αποτελέσματα και Συζήτηση

### Κεφάλαιο 8.4.1. Σύνθεση Αιωρήματος Πυριτίας - Δημητριάς - Αργύρου

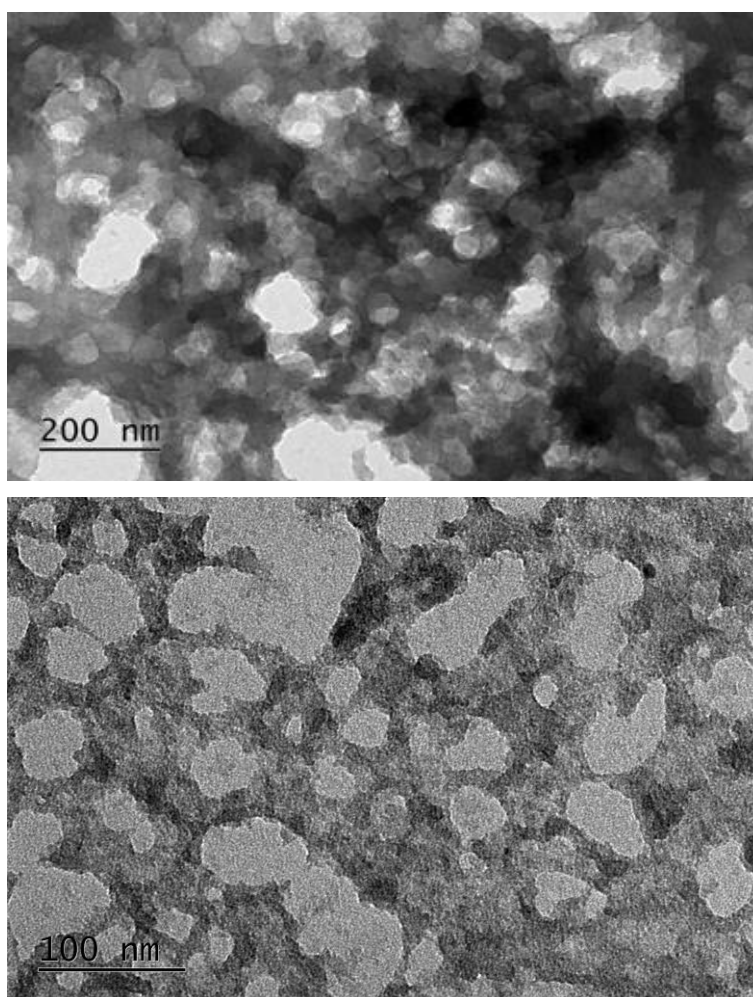
Η παρουσία του πολυμερούς πολυ(αιθυλενο)γλυκόλη φάνηκε να επηρεάζει τη δομή και των τριών επιμέρους υλικών, πυριτίας, δημητριάς, αργύρου. Στην περίπτωση των νανοσωματιδίων πυριτίας, η πολυ(αιθυλενο)γλυκόλη ευνόησε την αντίδραση της υδρόλυσης του τετρα-αιθοξυ-σιλανίου έναντι της συμπύκνωσης αποτρέποντας την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων πυριτίας<sup>6</sup>. Επιπλέον, εξαιτίας του αναγωγικού χαρακτήρα του πολυμερούς, επετεύχθη η αναγωγή των ιόντων αργύρου σε στοιχειακό άργυρο. Τέλος, η πολυ(αιθυλενο)γλυκόλη λειτούργησε ως σταθεροποιητής τόσο για τα σωματίδια δημητριάς όσο και του αργύρου αποτρέποντας το σχηματισμό συσσωματωμάτων. Συνεπώς, προέκυψε ένα ιδιαίτερα σταθερό και διαυγές αιώρημα χωρίς την παρουσία ιζήματος για διάστημα μεγαλύτερο των 12 μηνών (εικόνα 8.1).



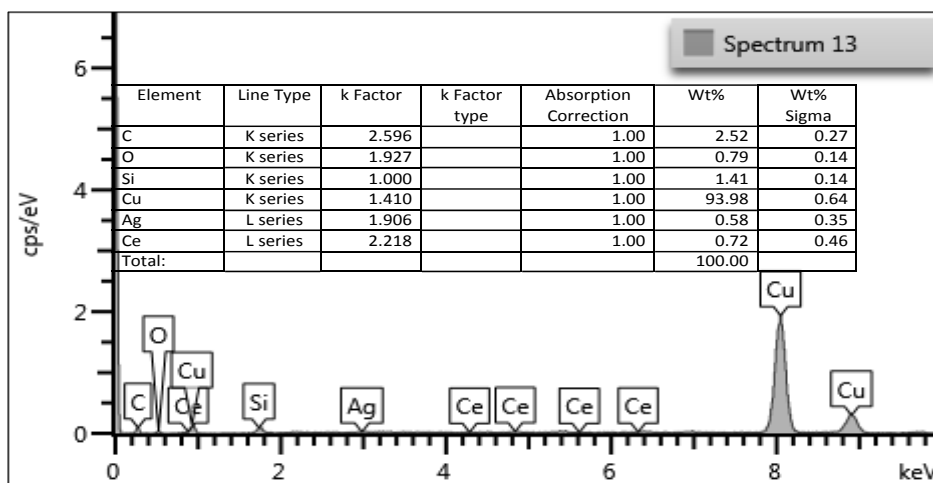
Εικόνα 8.1. Αιώρημα Πυριτίας – Δημητριάς - Αργύρου

#### Κεφάλαιο 8.4.2. Αποτελέσματα Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Διέλευσης

Η μελέτη της δομής του υλικού πραγματοποιήθηκε μέσω Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Διέλευσης. Στην εικόνα 8.2 παρουσιάζονται μικρογραφίες αυτής της ανάλυσης. Από τα αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης (εικόνα 8.3) προκύπτει πως στο δείγμα εντοπίζονται τα στοιχεία πυρίτιο, άργυρος και δημήτριο.



Εικόνα 8.2. Μικρογραφίες Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Διέλευσης αιωρήματος Πυριτίας – Δημητρίας – Αργύρου.

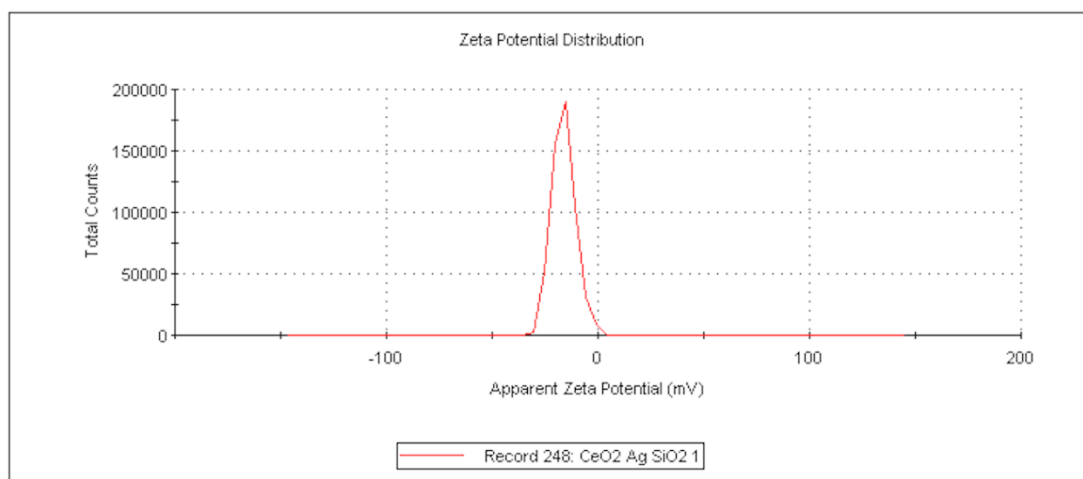


Εικόνα 8.3. Αποτελέσματα Στοιχειακής Ανάλυσης αιωρήματος Πυριτίας – Δημητριάς - Αργύρου.

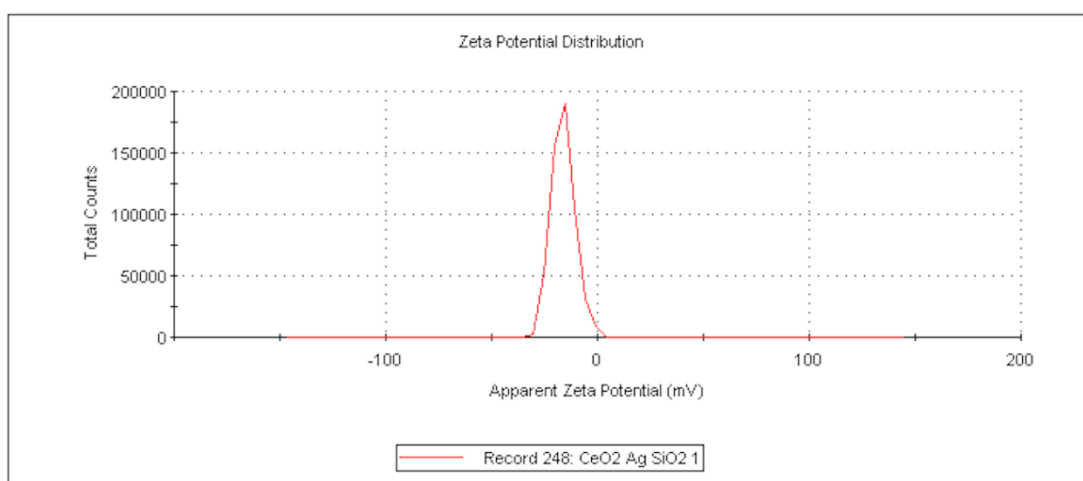
#### Κεφάλαιο 8.4.3. Ανάλυση ζ-δυναμικού

Προκειμένου να διερευνηθούν οι παράμετροι σταθερότητας του αιωρήματος, διενεργήθηκαν μετρήσεις ζ-δυναμικού (εικόνα 8.4). Η μέση τιμή των μετρήσεων υπολογίστηκε στα -16.2 mV. Η τιμή αυτή είναι σαφώς μεγαλύτερη από την τιμή των 10 mV που εμφανίζει το αιώρημα δημητριάς απουσία πυριτίας-αργύρου (εικόνα 8.5) όμως σε κάθε περίπτωση είναι χαμηλή κατά απόλυτη τιμή. Συνεπώς η ηλεκτροστατική σταθερότητα του αιωρήματος ενισχύεται στην περίπτωση του σύνθετου υλικού όμως σε κάθε περίπτωση δεν αποτελεί τον κύριο λόγο που υπερνικούνται οι ελκτικές δυνάμεις. Το πολυμερές καλύπτει τα νανοσωματίδια πυριτίας, δημητριάς και αργύρου προσφέροντας στερική παρεμπόδιση λόγω της μακρομοριακής του αλυσίδας.





Εικόνα 8.4. Αποτελέσματα ανάλυσης ζ-δυναμικού αιωρήματος Πυριτίας – Δημητριάς – Αργύρου.

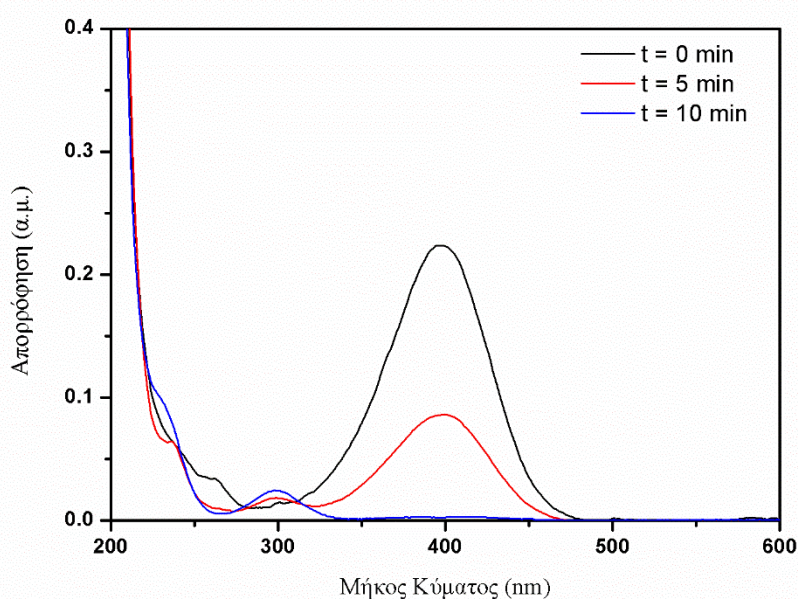


Εικόνα 8.5. Αποτελέσματα ανάλυσης ζ-δυναμικού αιωρήματος Δημητριάς.

#### Κεφάλαιο 8.4.4. Αξιολόγηση Καταλυτικών Ιδιοτήτων

Για την αξιολόγηση των καταλυτικών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη αντίδραση αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη με τη χρήση του αναγωγικού μέσου NaBH<sub>4</sub> σε περίσσεια και υπό έκθεση σε φυσικό ηλιακό φως. Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων αυτών η θερμοκρασία παρέμενε σταθερή στους 30°C. Η πορεία αναγωγής του ρύπου παρουσία του καταλύτη εμφανίζεται στην

εικόνα 8.6. Η διάσπαση του ρύπου ολοκληρώθηκε σε διάστημα 10 min ενώ η παρουσία ισοσβεστικών σημείων επιβεβαιώνει τη μοναδικότητα του προϊόντος 4-αμινοφαινόλη. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά τόσο με τον καταλύτη πυριτίας-αργύρου όσο και με βιβλιογραφικά δεδομένα για καταλύτες πυριτίας-δημητριάς<sup>11</sup> προκύπτει πως ο συνδυασμός δημητριάς και αργύρου οδηγεί σε βελτιωμένες καταλυτικές αποδόσεις σε σχέση με καταλύτες πυριτίας-αργύρου καθώς παρά την γνωστή φωτοκαταλυτική δράση της δημητριάς, το ευρύ ενεργειακό χάσμα της την καθιστά μη αποδοτική στο φάσμα του ορατού. Σε όρους καταλυτικής συμπεριφοράς η απόδοση του καταλύτη αυτού είναι συγκρίσιμη με τους καταλύτες πυριτίας – αργύρου που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 6.

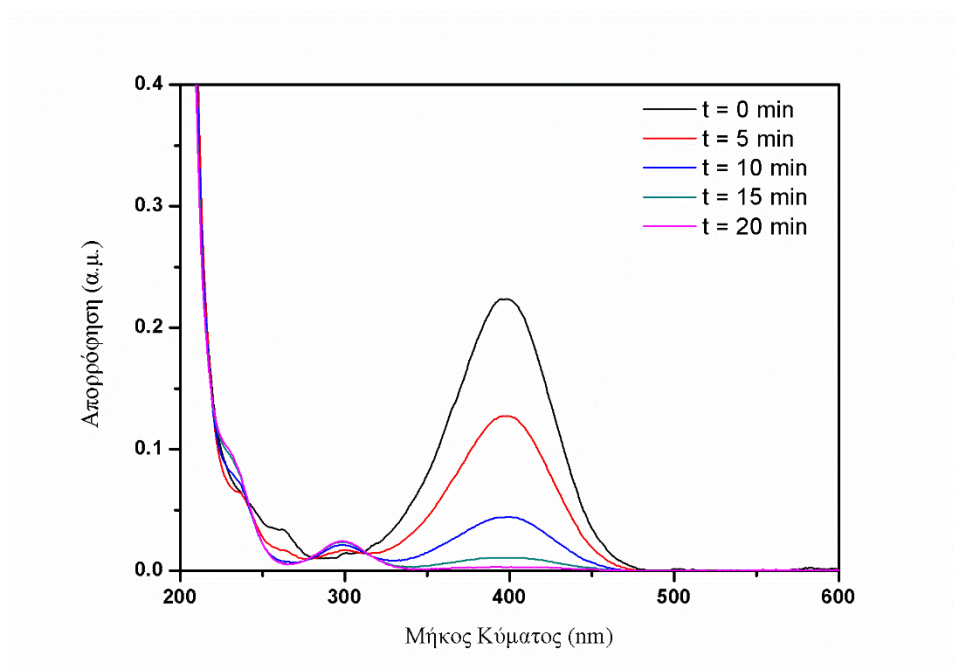


Εικόνα 8.6. Φάσμα απορρόφησης κατά τη διάρκεια καταλυτικής Αναγωγής του ρύπου 4-Νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη υπό έκθεση σε ηλιακό φως.

#### Κεφάλαιο 8.4.5. Ανάκτηση και Επαναχρησιμοποίηση Καταλύτη

Λαμβάνοντας υπόψη την καταλυτική απόδοση του υλικού πυριτίας-δημητριάς-αργύρου μελετήθηκε η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής του. Για το σκοπό αυτό μετά

το πέρας του πρώτου καταλυτικού κύκλου, έγινε ανάκτηση του καταλύτη και η επαναχρησιμοποίησή του σε νέο διάλυμα ρύπου. Το φάσμα απορρόφησης για το δεύτερο καταλυτικό κύκλο παρουσιάζεται στην εικόνα 8.7. Είναι εμφανές πως σε διάστημα 20 min επιτυγχάνεται πλήρης διάσπαση του ρύπου. Συνεπώς, ο καταλύτης δύναται να επαναχρησιμοποιηθεί.



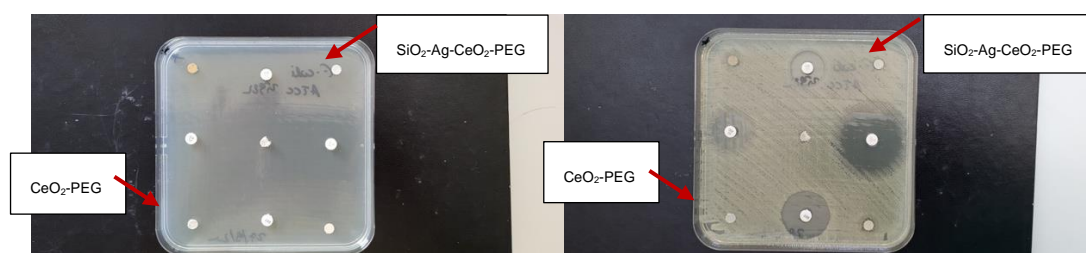
Εικόνα 8.7. Φάσμα απορρόφησης κατά το δεύτερο καταλυτικό κύκλο.

#### Κεφάλαιο 8.4.6. Αξιολόγηση Αντιμικροβιακών Ιδιοτήτων

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μελέτης των αντιμικροβιακών ιδιοτήτων μέσω της μεθόδου διάχυσης δίσκων αλλά και η διαδικασία υπολογισμού της ελάχιστης ανασταλτικής πυκνότητας με τη μέθοδο αραιώσεων σε ζωμό (μικροτιτλοδότηση).

### Έλεγχος ευαισθησίας *Escherichia coli* ATCC 2592

Στην εικόνα 8.8 παρουσιάζεται το τρυβλίο στο οποίο προστέθηκε ο μικροοργανισμός *E. coli* ATCC 25922 και η υπό μελέτη δραστική ουσία ( $\text{SiO}_2\text{-Ag-CeO}_2\text{-PEG}$ ) σε αρχικό χρόνο  $t=0$  και σε χρόνο επώασης  $t=22\text{h}$ . Στο τρυβλίο αυτό υπάρχει επίσης για λόγους σύγκρισης η δραστική ουσία  $\text{CeO}_2\text{-PEG}$ . Στον πίνακα 8.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού ή/και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h και 48h. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει πως για τον μικροοργανισμό *E. coli* το δισκίο που περιείχε τη δραστική ουσία δημητρία αλλά και το δισκίο που περιείχε το συνδυασμό δραστικών ουσιών πυριτία-δημητρία – άργυρος εμφάνισαν ζώνη αναστολής 6mm (διάμετρος δισκίου 6mm).



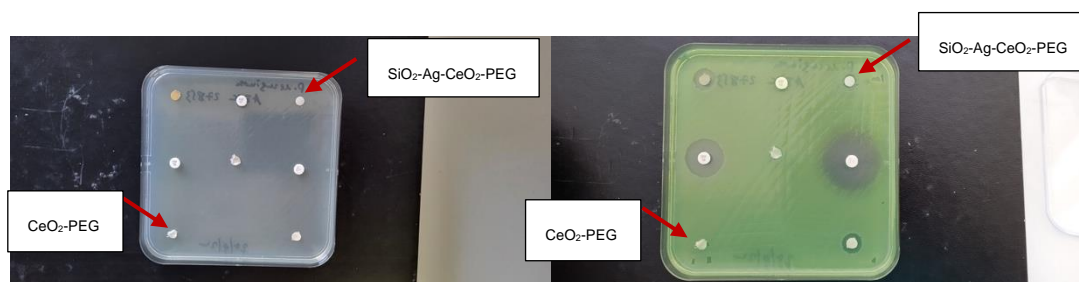
Εικόνα 8.8. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα  $t=0\text{h}$  (αριστερά) και  $t=22\text{h}$ .

Πίνακας 8.1. Αποτελέσματα ελέγχου *E. coli* στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h	Παρατηρήσεις 48h
<b>Αμπικικιλίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 19 mm	Ίδια εικόνα
<b>Γενταμυκίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 22 mm	Ίδια εικόνα
<b>Σιπροφλοξασίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 35 mm	Ίδια εικόνα
<b>Κο-τριμοξαζόλη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 27 mm	Ίδια εικόνα
<b>SiO<sub>2</sub>-Ag-CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 6 mm (διάμετρος δισκίου 6 mm)	Ίδια εικόνα
<b>CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 6 mm (διάμετρος δισκίου 6 mm)	Ίδια εικόνα

### Έλεγχος ευαισθησίας *P. aeruginosa* ATCC 27853

Στην εικόνα 8.9 παρουσιάζεται το τρυβλίο στο οποίο προστέθηκε ο μικροοργανισμός *P. aeruginosa* ATCC 27853 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε αρχικό χρόνο  $t=0$  και σε χρόνο επώασης  $t=22h$  και  $48h$ . Στον πίνακα 8.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού ή/και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h και 48h. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει πως για το μικροοργανισμό *P. aeruginosa* το δισκίο που περιέχει τον συνδυασμό SiO<sub>2</sub>-Ag-CeO<sub>2</sub>-PEG εμφάνισε ελάχιστες προσεκβολές και μερική διαύγαση του ταπητίου σε επαφή με το δισκίο ενώ το δισκίο που περιείχε τη δραστική ουσία CeO<sub>2</sub>-PEG εμφάνισε ζώνη αναστολής 6 mm (διάμετρος δισκίου 6mm).



Εικόνα 8.9. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα  $t=0h$  (αριστερά) και  $t=22h$ .

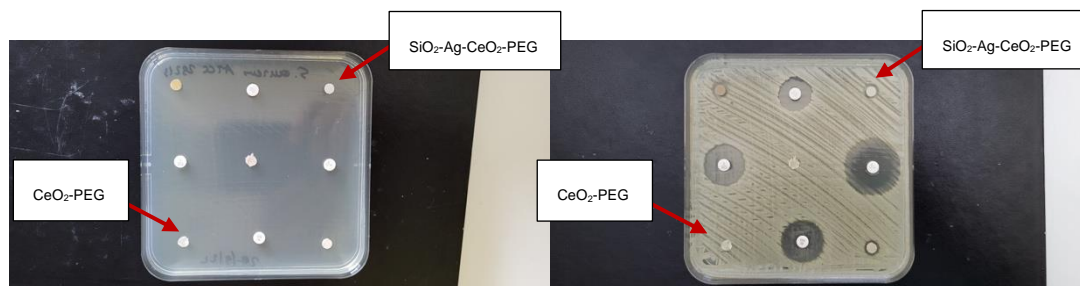
Πίνακας 8.2. Αποτελέσματα ελέγχου *P. aeruginosa* ATCC 27853 στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h	Παρατηρήσεις 48h
<b>Αμπικικιλίνη</b>	Ζώνη αναστολής 6 mm	Ίδια Εικόνα
<b>Σπυροφλοξασίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 29 mm	Ίδια Εικόνα
<b>Γενταμικίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 20 mm	Ίδια Εικόνα
<b>SiO<sub>2</sub>-Ag-CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ελάχιστες προσεκβολές – μερική διαύγαση του ταπητίου σε επαφή με το δισκίο	Ίδια εικόνα
<b>CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 6 mm (διάμετρος δισκίου 6 mm)	Ίδια εικόνα

### Έλεγχος ευαισθησίας *S. aureus* ATCC 29213

Στην εικόνα 8.10. παρουσιάζεται το τρυβλίο στο οποίο προστέθηκε ο μικροοργανισμός *S. aureus* ATCC 29213 και η υπό μελέτη δραστική ουσία σε αρχικό χρόνο  $t=0$  και σε χρόνο επώασης  $t=22h$  και  $t=48h$ . Στον πίνακα 8.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού ή/και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h και 48h. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει πως για το μικροοργανισμό *S. aureus* το δισκίο που φέρει τον συνδυασμό SiO<sub>2</sub>-Ag-CeO<sub>2</sub>-PEG εμφάνισε ζώνη αναστολής διαμέτρου 9

mm ενώ το δισκίο που περιείχε τον συνδυασμό CeO<sub>2</sub>-PEG εμφάνισε ζώνη αναστολής 6 mm (διάμετρος δισκίου 6mm).



Εικόνα 8.10. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα  $t=0h$  (αριστερά) και  $t=22h$ .

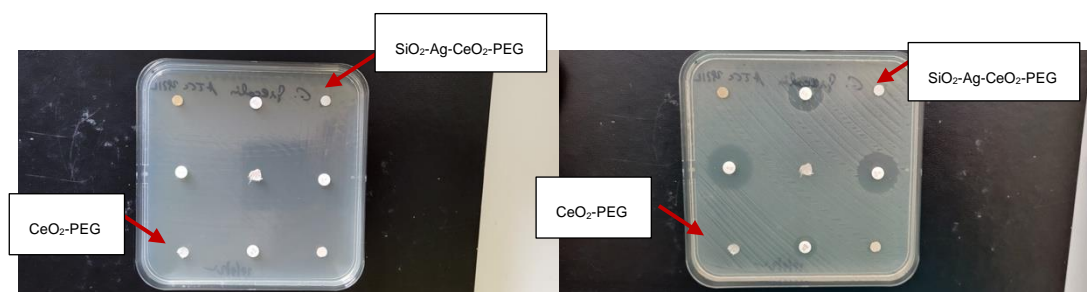
Πίνακας 8.3. Αποτελέσματα ελέγχου *S. aureus* στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h	Παρατηρήσεις 48h
<b>Βανκομυκίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 19 mm	Ίδια εικόνα
<b>Σιπροφλοξασίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 23 mm	Ίδια εικόνα
<b>Γενταμυκίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 24 mm	Ίδια εικόνα
<b>Οξακιλλίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 22 mm	Ίδια εικόνα
<b>SiO<sub>2</sub>-Ag-CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 9 mm	Ίδια εικόνα
<b>CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 6 mm (διάμετρος δισκίου 6 mm)	Ίδια εικόνα

### Έλεγχος ευαισθησίας *E. faecalis* ATCC 29212

Στην εικόνα 8.11 παρουσιάζεται το τρυβλίο στο οποίο προστέθηκε ο μικροοργανισμός *E. faecalis* ATCC 29212 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε αρχικό χρόνο  $t=0$  και σε χρόνο επώασης  $t=22h$  και  $t=48h$ . Στον πίνακα 8.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού ή/και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h και 48

h. Το δισκίο που περιείχε τη δραστική ουσία δημητρία αλλά και το δισκίο που περιείχε τον συνδυασμό πυριτία-δημητρία – άργυρος εμφάνισαν ζώνη αναστολής 6mm (διάμετρος δισκίου 6mm).



Εικόνα 8.11. Φωτογραφία τρυβλίου σε διάστημα  $t=0h$  (αριστερά) και  $t=22h$ .

Πίνακας 8.4. Αποτελέσματα ελέγχου *E. faecalis* ATCC 29212 στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

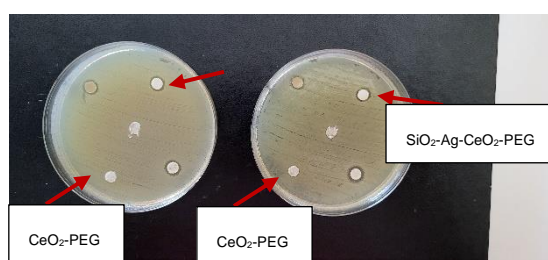
Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h	Παρατηρήσεις 48h
<b>Βανκομυκίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 18 mm	Ίδια Εικόνα
<b>Σιπροφλοξασίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 21 mm	Ίδια Εικόνα
<b>Πενικιλίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 22 mm	Ίδια Εικόνα
<b>Γενταμυκίνη</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 12 mm	Ίδια Εικόνα
<b>SiO<sub>2</sub>-Ag-CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 6 mm (διάμετρος δισκίου 6 mm)	Ίδια εικόνα
<b>CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 6 mm (διάμετρος δισκίου 6 mm)	Ίδια εικόνα

Προκειμένου να ελεγχθεί η αξιοπιστία των ανωτέρω παρατηρήσεων, πραγματοποιήθηκαν δύο ταυτόχρονες επαναλήψεις των πειραμάτων, τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται παρακάτω.



### Έλεγχος επαναληψιμότητας *Escherichia coli* ATCC 2592

Στην εικόνα 8.12 παρουσιάζονται τα τρυβλία στα οποία προστέθηκε ο μικροοργανισμός *E. coli* ATCC 25922 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε χρόνο επώασης  $t=22h$ . Στον πίνακα 8.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h.



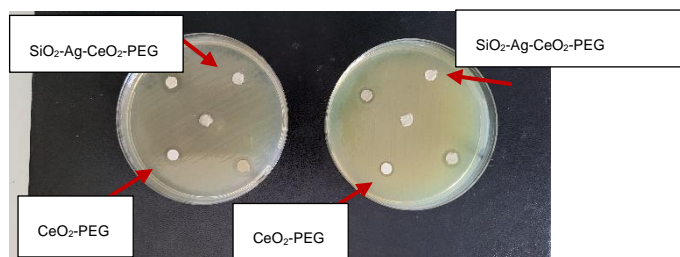
Εικόνα 8.12. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα  $t=22h$ .

Πίνακας 8.5. Αποτελέσματα ελέγχου *E. coli* στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα A	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα B
<b>SiO<sub>2</sub>-Ag-CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ζώνη αναστολής 8 mm	Ζώνη αναστολής 8 mm
<b>CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 6 mm (διάμετρος δισκίου 6 mm)	Ίδια εικόνα

### Έλεγχος επαναληψιμότητας *P. aeruginosa* ATCC 27853

Στην εικόνα 8.13 παρουσιάζονται τα τρυβλία στα οποία προστέθηκε ο μικροοργανισμός *P. aeruginosa* ATCC 27853 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε χρόνο επώασης  $t=22h$ . Στον πίνακα 8.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h.



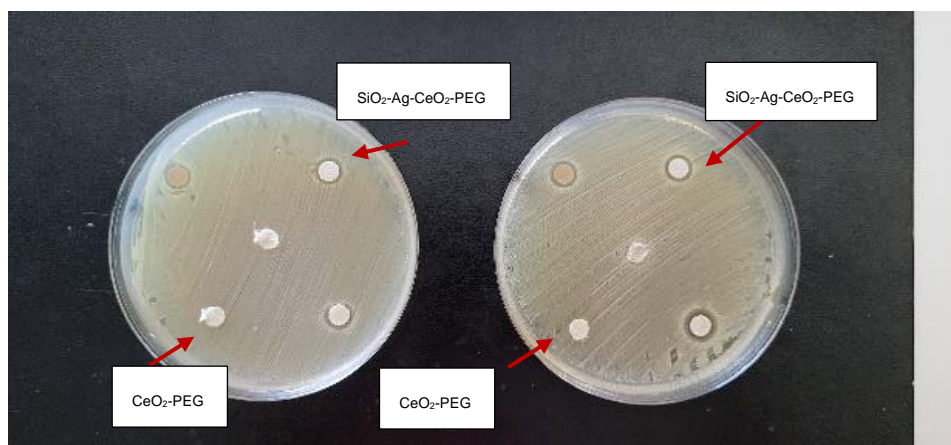
Εικόνα 8.13. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα  $t=22h$ .

Πίνακας 8.6. Αποτελέσματα ελέγχου *P. aeruginosa* ATCC 27853 στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα A	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα B
<b>SiO<sub>2</sub>-Ag-CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ζώνη αναστολής 8 mm	Ζώνη αναστολής 9 mm
<b>CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 6 mm (διάμετρος δισκίου 6 mm)	Ίδια εικόνα

### Έλεγχος επαναληψιμότητας *S. aureus* ATCC 29213

Στην εικόνα 8.14 παρουσιάζονται τα τρυβλία στα οποία προστέθηκε ο μικροοργανισμός *S. aureus* ATCC 29213 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε χρόνο επώασης  $t=22h$ . Στον πίνακα 8.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h.



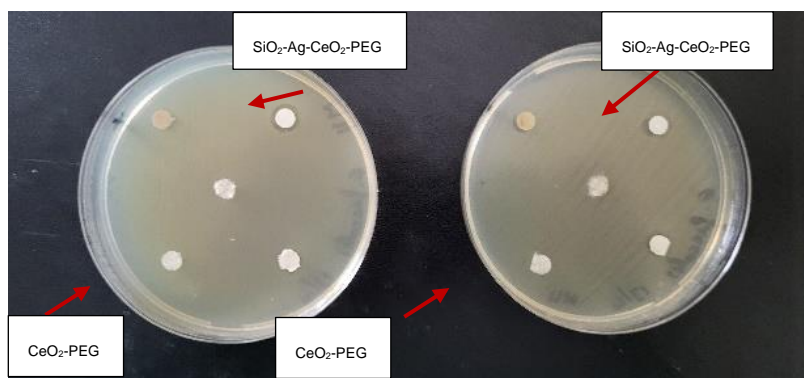
Εικόνα 8.14. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα  $t=22h$ .

Πίνακας 8.7. Αποτελέσματα ελέγχου *S. aureus* στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα Α	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα Β
<b>SiO<sub>2</sub>-Ag-CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ζώνη αναστολής 8 mm	Ζώνη αναστολής 8 mm
<b>CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 6 mm (διάμετρος δισκίου 6 mm)	Ίδια εικόνα

### Έλεγχος επαναληψιμότητας *E. faecalis* ATCC 29212

Στην εικόνα (διάμετρος δισκίου 6mm) 8.15 παρουσιάζονται τα τρυβλία στα οποία προστέθηκε ο μικροοργανισμός *E. faecalis* ATCC 29212 και οι υπό μελέτη δραστικές ουσίες σε χρόνο επώασης  $t=22h$ . Στον πίνακα 8.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ευαισθησίας του μικροοργανισμού και οι ζώνες αναστολής για διάστημα 22h.

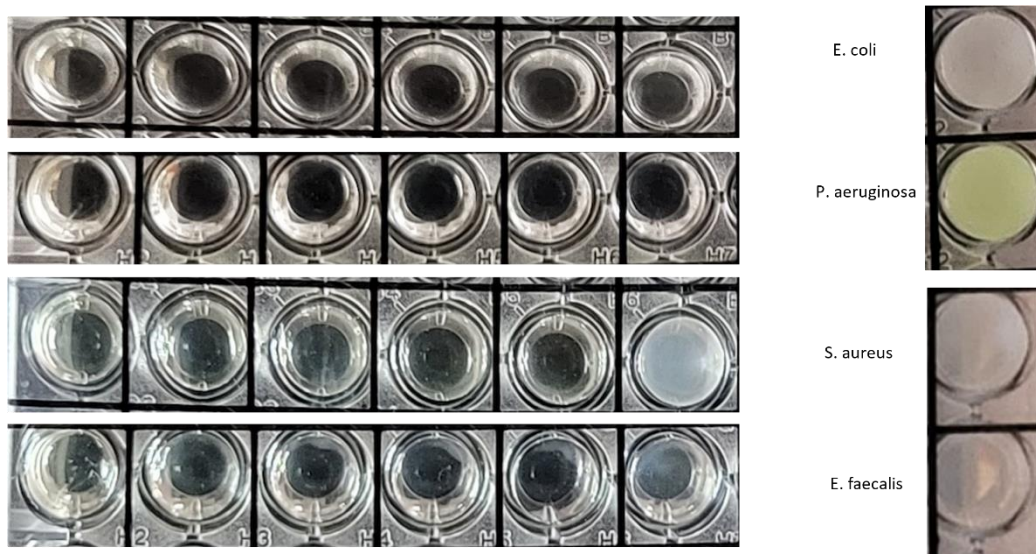


Εικόνα 8.15. Φωτογραφία τρυβλίων σε διάστημα  $t=22h$ .

Πίνακας 8.8. Αποτελέσματα ελέγχου *E. faecalis* ATCC 29212 στις υπό μελέτη δραστικές ουσίες.

Δραστική Ουσία	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα A	Παρατηρήσεις 22h – Δείγμα B
<b>SiO<sub>2</sub>-Ag-CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ζώνη αναστολής 8 mm	Ζώνη αναστολής 9 mm
<b>CeO<sub>2</sub>-PEG</b>	Ζώνη αναστολής διαμέτρου 6 mm (διάμετρος δισκίου 6 mm)	Ίδια εικόνα

Παραπάνω αναλύθηκαν τα αποτελέσματα σχετικά με την αντιμικροβιακή δράση των υπό μελέτη ουσιών με τη μέθοδο Διάχυσης Δίσκων. Η τεχνική αυτή αποτελεί μία ποιοτική μέθοδο και επηρεάζεται σημαντικά από το μοριακό βάρος της υπό μελέτη ένωσης, το οποίο με τη σειρά του επιδρά στο ρυθμό διάχυσης. Παρόλα αυτά το δείγμα το οποίο περιείχε τον συνδυασμό πυριτία-δημητρία-άργυρος εμφάνισε ζώνη αναστολής μεγαλύτερη των 6 mm (διάμετρος δισκίου 6 mm) και για τους 4 μικροοργανισμούς σε αντίθεση με το δισκίο το οποίο περιείχε μόνο δημητρία. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε ανάλυση της υπό μελέτη δραστικής ουσίας (πυριτία-δημητρία-άργυρος) με τη μέθοδο αραιώσεων σε ζωμό (μικροπιλοδότηση με στόχο τον προσδιορισμό της ελάχιστης ανασταλτικής πυκνότητας. Πραγματοποιήθηκε επανάληψη των μετρήσεων 4 φορές χωρίς να εντοπίζονται σημαντικές διαφορές μεταξύ των πειραμάτων (απόκλιση 1-2 θέσεων). Τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής παρουσιάζονται στην εικόνα 8.16.



Εικόνα 8.16. Πλακίδια μικροπιλοδότησης των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* με θετικό δείγμα ελέγχου.

#### Για τον μικροοργανισμό *E. coli* προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:

Η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα της υπό μελέτη δραστικής ουσίας εντοπίζεται για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες της αρχικής. Κανένα πλακίδιο δεν εμφανίζει ανάπτυξη του μικροοργανισμού. Συνεπώς για τον προσδιορισμό της ελάχιστης ανασταλτικής πυκνότητας απαιτούνται περισσότερες αραιώσεις.

#### Για τον μικροοργανισμό *P. aeruginosa* προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:

Η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα της υπό μελέτη δραστικής ουσίας εντοπίζεται για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες της αρχικής. Κανένα πλακίδιο δεν εμφανίζει ανάπτυξη του μικροοργανισμού. Συνεπώς για τον προσδιορισμό της ελάχιστης ανασταλτικής πυκνότητας απαιτούνται περισσότερες αραιώσεις.

**Για τον μικροοργανισμό *S. aureus* προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:**

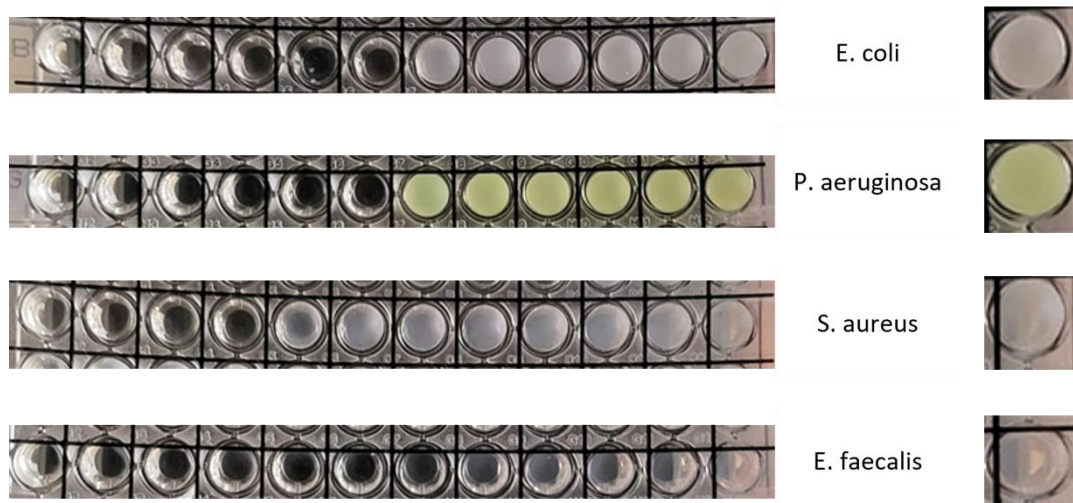
Η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα της υπό μελέτη δραστικής ουσίας εντοπίζεται στην πέμπτη θέση. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολότητα.

**Για τον μικροοργανισμό *E. faecalis* προκύπτουν οι εξής παρατηρήσεις:**

Η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα της υπό μελέτη δραστικής ουσίας εντοπίζεται στην πέμπτη θέση. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολότητα.

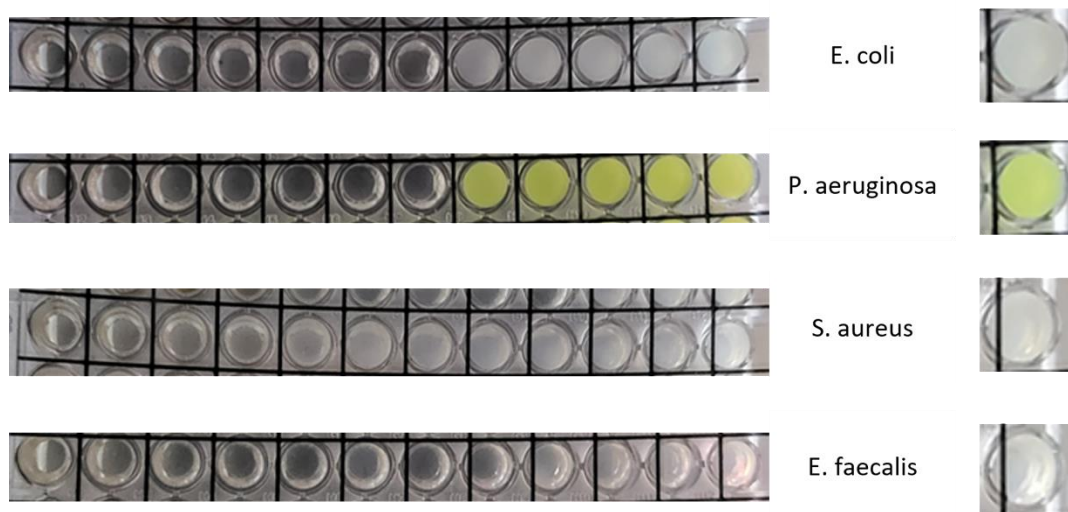
Ακολούθησαν 4 επαναληπτικά πειράματα προκειμένου να επιβεβαιωθούν τα παραπάνω αποτελέσματα.

Τα αποτελέσματα της πρώτης επανάληψης παρουσιάζονται στην εικόνα 8.17. Για τον μικροοργανισμό *E. coli* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα εντοπίζεται μεταξύ έκτου και έβδομου πηγαδιού. Η απόκλιση αυτή του ενός πηγαδιού εμπίπτει στα όρια του αποδεκτού σφάλματος. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για τον μικροοργανισμό *P. aeruginosa* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα εντοπίζεται μεταξύ έκτου και έβδομου πηγαδιού. Η απόκλιση αυτή του ενός πηγαδιού εμπίπτει στα όρια του αποδεκτού σφάλματος. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για τον μικροοργανισμό *S. aureus* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα εντοπίζεται στην τέταρτη θέση. Για τον μικροοργανισμό *E. faecalis* προκύπτει πως η ελάχιστη πυκνότητα εντοπίζεται στην 6<sup>η</sup> θέση.



Εικόνα 8.17. Πλακίδια μικροτιτλοδότησης των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την πρώτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.

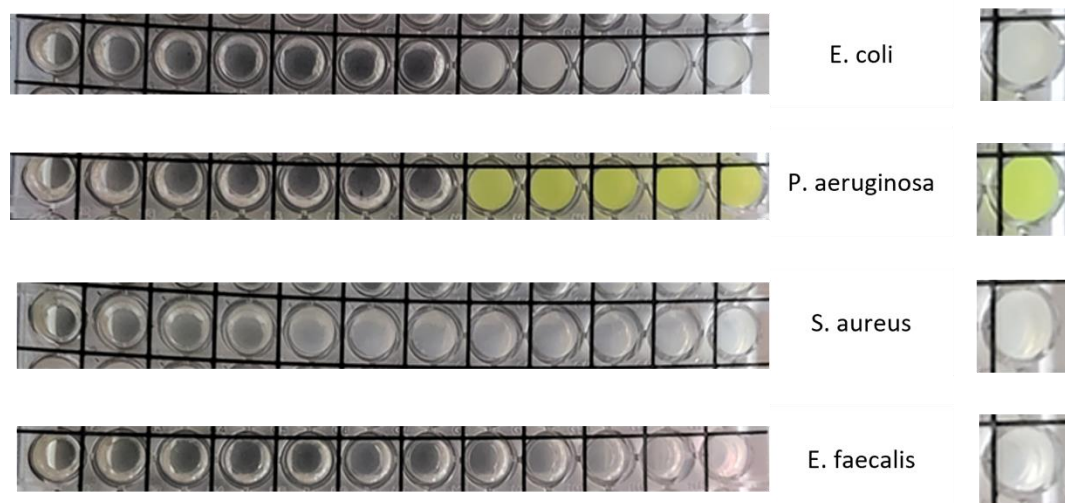
Τα αποτελέσματα της δεύτερης επανάληψης παρουσιάζονται στην εικόνα 8.18. Για το μικροοργανισμό *E. coli* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι στην 7<sup>η</sup> θέση. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για τον μικροοργανισμό *P. aeruginosa* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι στην 7<sup>η</sup> θέση. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για τους μικροοργανισμούς *S. aureus* και *E. faecalis* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα εντοπίζεται στην τέταρτη θέση.



Εικόνα 8.18. Πλακίδια μικροπιλοδότησης των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* με θετικό δείγμα ελέγχου κατά τη δεύτερη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.

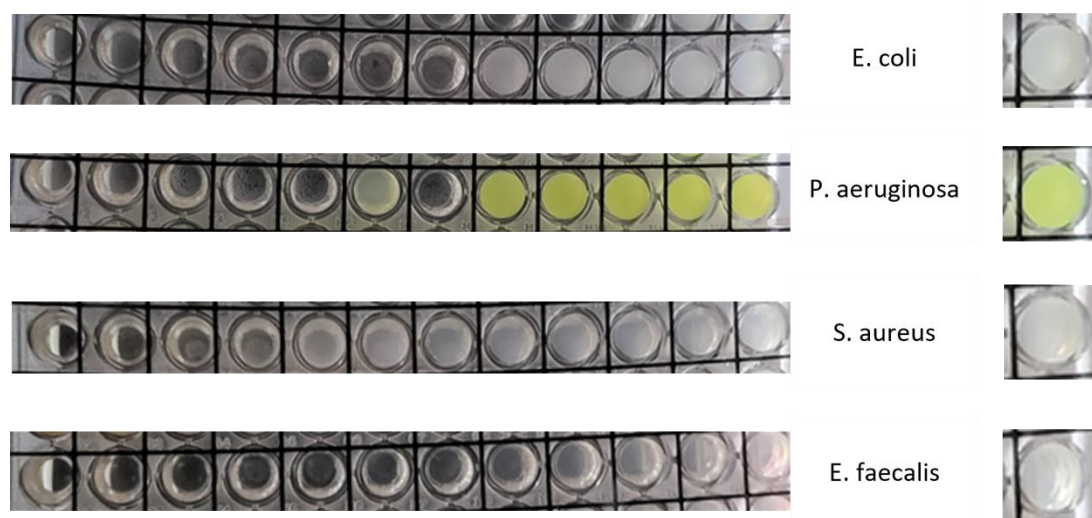
Τα αποτελέσματα της τρίτης επανάληψης παρουσιάζονται στην εικόνα 8.19. Για τον μικροοργανισμό *E. coli* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι στην 7<sup>η</sup> θέση. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για τον μικροοργανισμό *P. aeruginosa* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι στην 7<sup>η</sup> θέση. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για τους μικροοργανισμούς *S. aureus* και *E. faecalis* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα εντοπίζεται στην τέταρτη και πέμπτη θέση αντίστοιχα.





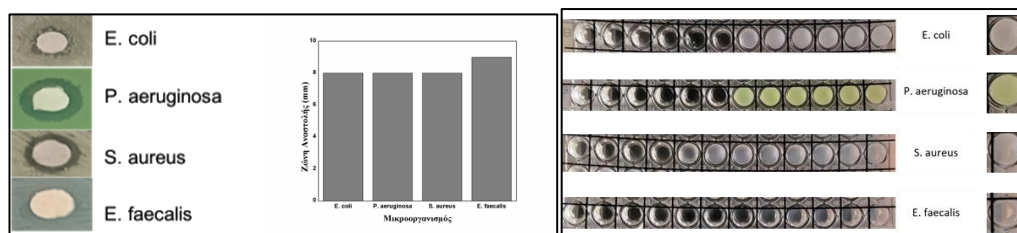
Εικόνα 8.19. Πλακίδια μικροπιλοδότησης των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την τρίτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.

Τα αποτελέσματα της τέταρτης επανάληψης παρουσιάζονται στην εικόνα 8.20. Για τον μικροοργανισμό *E. coli* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι στην 7<sup>η</sup> θέση. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για τον μικροοργανισμό *P. aeruginosa* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα είναι στην 7<sup>η</sup> θέση. Επιπλέον αραιώσεις οδηγούν σε ανάπτυξη του μικροοργανισμού η οποία αντικατοπτρίζεται από έντονη θολερότητα. Για τους μικροοργανισμούς *S. aureus* και *E. faecalis* προκύπτει πως η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα εντοπίζεται στην τέταρτη και έβδομη θέση αντίστοιχα.



Εικόνα 8.20. Πλακίδια μικροπιλοδότησης των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* με θετικό δείγμα ελέγχου κατά την τέταρτη επανάληψη έπειτα από επώαση 24 h.

Η σύνοψη των παραπάνω αποτελεσμάτων παρουσιάζεται στην εικόνα 8.21. Στις περιπτώσεις των μικροοργανισμών *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* και *E. faecalis* παρατηρήθηκε η εμφάνιση μίας ζώνης αναστολής ανάπτυξης των μικροοργανισμών στα δισκία τα οποία περιείχαν νανοσωματίδια αργύρου/δημητριάς σε υπόστρωμα πυριτίας με ζώνες αναστολής 8 mm, 8 mm, 8 mm και 9 mm αντίστοιχα. Η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα για τους μικροοργανισμούς *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *E. coli* και *E. faecalis* υπολογίστηκε στα 13.5  $\mu\text{g/ml}$ , 30  $\mu\text{g/ml}$ , 13.5  $\mu\text{g/ml}$  και 13.5  $\mu\text{g/ml}$  αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν πως η αντιμικροβιακή δράση εξαρτάται από τον μικροοργανισμό. Επιπλέον, επιβεβαιώνεται η αντιβακτηριακή δράση των νανοδομών πυριτίας-δημητριάς-αργύρου σε μήτρα πολυ(αιθυλενο)γλυκόλης έναντι θετικών και αρνητικών κατά Gram βακτηρίων και αρνητικών κατά Gram βακτηρίων. Η ανθεκτικότητα του μικροοργανισμού *E. faecalis* έναντι των νανοσωματιδίων αργύρου και των ιόντων αργύρου, η οποία εξηγεί τις ιδιαίτερα υψηλές ελάχιστες ανασταλτικές συγκεντρώσεις, αποτελεί ένα θέμα το οποίο έχει καταγραφεί σχετικά με την ανθεκτικότητα των βακτηρίων απέναντι σε αντιβιοτικά<sup>13</sup>. Συνεπώς η συνεργιστική δράση της δημητριάς και του αργύρου φαίνεται πως συντελεί στην αντιμικροβιακή δράση έναντι του εντερόκοκκου σε σχέση με τον αμιγή άργυρο και την αμιγή δημητρία. Τα αποτελέσματα αυτά είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικά όσον αφορά στη σύνθεση αντιβακτηριακών υβριδικών νανοδομών.



Εικόνα 8.21. Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων ανάλυσης διάχυσης δίσκων, υπολογισμού ζώνης αναστολής και ελάχιστης ανασταλτικής πυκνότητας από τα αριστερά προς τα δεξιά.

## Κεφάλαιο 8.5. Συμπεράσματα

Στην ενότητα αυτή παρουσιάστηκε ένα πολυλειτουργικό υλικό το οποίο εμφανίζει καταλυτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες. Η παρουσία του αργύρου βελτιώνει την καταλυτική απόδοση της δημητριάς επιτρέποντας την πλήρη αναγωγή του υδατικού ρύπου 4- νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου σε διάστημα 10 min. Με τη σειρά της η δημητρία βελτιώνει την αντιμικροβιακή δράση του αργύρου έναντι ανθεκτικών βακτηρίων όπως αυτό του εντερόκοκκου. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζουν έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον τόσο στον τομέα της κατάλυσης όσο και γύρω από την έρευνα νέων δραστικών ουσιών. Το αιώρημα αυτό δύναται να χρησιμοποιηθεί ως επικάλυψη σε οργανικά/ανόργανα υποστρώματα προδίδοντάς τους αντιβακτηριακή / καταλυτική δράση.

## Κεφάλαιο 8.6. Βιβλιογραφία

- (1) Gkomoza, P.; Papageorgiou, M.; Kitsou, I.; Spyrou, K.; Tsetsekou, A. Synthesis of a Stabilized Colloidal Suspension of PEGylated Ceria Nanoparticles for Biomedical Applications. *Ceramics International* **2023**, *49* (7), 10332–10341. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.213>.
- (2) Stiufiuc, R.; Iacovita, C.; Lucaciu, C. M.; Stiufiuc, G.; Dutu, A. G.; Braescu, C.; Leopold, N. SERS-Active Silver Colloids Prepared by Reduction of Silver Nitrate with Short-Chain Polyethylene Glycol. *Nanoscale Res Lett* **2013**, *8* (1), 47. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-47>.

- (3) Shamel, K.; Ahmad, M. B.; Jazayeri, S. D.; Sedaghat, S.; Shabanzadeh, P.; Jahangirian, H.; Mahdavi, M.; Abdollahi, Y. Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method. *Int J Mol Sci* **2012**, *13* (6), 6639–6650. <https://doi.org/10.3390/ijms13066639>.
- (4) Xue, Y.; Balmuri, S. R.; Patel, A.; Sant, V.; Sant, S. Synthesis, Physico-Chemical Characterization, and Antioxidant Effect of PEGylated Cerium Oxide Nanoparticles. *Drug Deliv. and Transl. Res.* **2018**, *8* (2), 357–367. <https://doi.org/10.1007/s13346-017-0396-1>.
- (5) Karakoti, A. S.; Singh, S.; Kumar, A.; Malinska, M.; Kuchibhatla, S. V. N. T.; Wozniak, K.; Self, W. T.; Seal, S. PEGylated Nanoceria as Radical Scavenger with Tunable Redox Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (40), 14144–14145. <https://doi.org/10.1021/ja9051087>.
- (6) Akbari, A.; Yegani, R.; Pourabbas, B. Synthesis of Poly(Ethylene Glycol) (PEG) Grafted Silica Nanoparticles with a Minimum Adhesion of Proteins via One-Pot One-Step Method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, *484*, 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.07.042>.
- (7) Hudzicki, Jan. Kirby-Bauer Disk Diffusion Susceptibility Test Protocol. *American society for microbiology* **2009**, *15*, 55–63.
- (8) Wiegand, I.; Hilpert, K.; Hancock, R. E. W. Agar and Broth Dilution Methods to Determine the Minimal Inhibitory Concentration (MIC) of Antimicrobial Substances. *Nat Protoc* **2008**, *3* (2), 163–175. <https://doi.org/10.1038/nprot.2007.521>.
- (9) Papageorgiou, M.; Kitsou, I.; Gkomoza, P.; Roussi, E.; Lychna, E.; Angelopoulou, P.; Papalouka, V.; Tsetsekou, A. Synthesis of a Biomimetically Formed Core–Shell SiO<sub>2</sub>@Ag Photocatalyst for the Degradation of Aqueous Organic Pollutants. *Inorganic Chemistry Communications* **2022**, *144*, 109901. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109901>.
- (10) Arkas, M.; Tsiourvas, D. Organic/Inorganic Hybrid Nanospheres Based on Hyperbranched Poly(Ethylene Imine) Encapsulated into Silica for the Sorption of Toxic Metal Ions and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *170* (1), 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.031>.
- (11) Kitsou, I.; Arkas, M.; Tsetsekou, A. Synthesis and Characterization of Ceria-Coated Silica Nanospheres: Their Application in Heterogeneous Catalysis of Organic Pollutants. *SN Appl. Sci.* **2019**, *1* (12), 1557. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1613-y>.
- (12) Epan, R. M.; Walker, C.; Epan, R. F.; Magarvey, N. A. Molecular Mechanisms of Membrane Targeting Antibiotics. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* **2016**, *1858* (5), 980–987. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2015.10.018>.
- (13) Cui, J.; Sun, Q.; Duan, M.; Liu, D.; Fan, W. Establishment and Characterization of Silver-Resistant Enterococcus Faecalis. *Folia Microbiol* **2020**, *65* (4), 721–733. <https://doi.org/10.1007/s12223-020-00778-5>.

## Κεφάλαιο 9. Σύνοψη - Συμπεράσματα – Προτάσεις για Μελλοντική έρευνα

### Κεφάλαιο 9.1. Σύνοψη – Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο 5 εξετάστηκε η σύνθεση νανοδομών με πυρήνα μεταλλικά νανοσωματίδια και κελύφος πυριτίας ( $Ag@SiO_2$ ). Η παραγωγή τόσο του πυρήνα όσο και του κελύφους πραγματοποιήθηκε βιομημητικά. Τα υλικά που προέκυψαν από το κεφάλαιο αυτό εμφάνισαν εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες έναντι της καταλυτικής αναγωγής δύο οργανικών ρύπων, της 4-νιτροφαινόλης σε 4-αμινοφαινόλη και της 4-νιτροανιλίνης σε 4-φαινυλδιαμίνη, παρουσία περίσσειας του βοροϋδρισίου του νατρίου. Ένα ακόμα θετικό στοιχείο των καταλυτών αυτών ήταν το γεγονός πως ήταν επαχρησιμοποιούμενοι για συνεχόμενους καταλυτικούς κύκλους. Ακόμα, μέσα από τα πειράματα αυτά αναδείχθηκε η επίδραση του μέσου ρύθμισης του pH με το buffer φωσφορικών να υπερτερεί έναντι των buffer HEPES, TrisMA ως προς τις τελικές νανοδομές. Παρόλα αυτά η τελική νανοδομή των υλικών αυτών επιδεχόταν βελτίωσης. Τι θα μπορούσε να γίνει προκειμένου να βελτιωθεί η νανοδομή αλλά και η σταθερότητα των νανοσωματιδίων αργύρου έτσι ώστε να προκύψουν υλικά με τη μορφή διακριτού πυρήνα- κελύφους; Η ερώτηση αυτή αποτέλεσε αφορμή για τα αποτελέσματα του κεφαλαίου 6.

Στο κεφάλαιο 6, με στόχο τη βελτίωση της νανοδομής επιχειρήθηκε το ανάποδο από αυτό που εξετάστηκε στο κεφάλαιο 5. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά παρασκευάστηκε βιομημητικά ο πυρήνας πυριτίας διαμέτρου 200nm και στη συνέχεια ακολούθησαν αρκετές προσπάθειες ακινητοποίησης σε αυτόν νανοσωματιδίων με βάση τον άργυρο (10nm). Η σύνθεση του πυρήνα πραγματοποιήθηκε σε διάλυμα ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών, πολυ(αιθυλεν)ιμίνης με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας όξινα υδρολυμένου τετρα(αιθοξυ)σιλανίου. Τα σύνθετα αυτά υλικά πυριτίας- συμπλόκων αργύρου ( $SiO_2@Ag$ ) λειτούργησαν ως φωτοκαταλύτες για την αντίδραση αναγωγής του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη, παρουσία περίσσειας του βοροϋδρισίου του νατρίου. Και σε αυτή την περίπτωση τα

υλικά μπορούσαν να ανακτηθούν εύκολα μέσω φυγοκέντρησης και να επαναχρησιμοποιηθούν. Παρόλα αυτά οι σταθερές του ρυθμού αντίδρασης αναγωγής ήταν μικρότερες σε σχέση με αυτές των υλικών του κεφαλαίου 5. Μπορεί να θυσιάζεται εν μέρει η καταλυτική απόδοση όμως το όφελος του υποστρώματος πυριτίας είναι πολλαπλό. Αφενός προσφέρει τον επιθυμητό έλεγχο της δομής των νανοσωματιδίων αργύρου τα οποία έχουν την τάση να συσσωματώνονται όταν βρίσκονται διεσπαρμένα σε υγρή φάση αφετέρου διευκολύνει σημαντικά τη διαδικασία ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης των καταλυτών. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω ενθαρρυντικά αποτελέσματα εξετάστηκε η δυνατότητα των συγκεκριμένων υλικών να λειτουργούν ως αντιμικροβιακοί παράγοντες. Έπειτα από μελέτες διαπιστώθηκε πως τα υλικά αυτά διαθέτουν αντιμικροβιακή δράση έναντι δύο βακτηριακών στελεχών *P. Aeruginosa* και *Escherichia coli* με ελάχιστη ανασταλτική συγκέντρωση 1024 µg/ml. Συνεπώς τα υλικά που προέκυψαν από αυτές τις πειραματικές σειρές ήταν όντων πολυλειτουργικά καθώς εμφάνιζαν καταλυτικές αλλά και αντιμικροβιακές ιδιότητες. Η επόμενη σκέψη αφορούσε τη δυνατότητα σύνθεσης δομών πυριτίας-αργύρου σε μορφή αιωρήματος χωρίς την παρουσία μέσου ρύθμισης του pH παρά μόνο με τη χρήση της υπερδιακλαδισμένης πολυ(αιθυλεν)ιμίνης με στόχο την αύξηση της καθαρότητας των τελικών υλικών. Τα πειράματα αυτά αποτέλεσαν αντικείμενο του κεφαλαίου 7.

Στο κεφάλαιο 7 μελετήθηκε η σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου σε υπόστρωμα πυριτίας στη μορφή αιωρήματος χρησιμοποιώντας αποκλειστικά το δενδριτικό πολυμερές υπερδιακλαδισμένη πολυ(αιθυλεν)ιμίνη. Στη συνέχεια το αιώρημα αυτό, το οποίο ήταν ιδιαίτερα σταθερό, χρησιμοποιήθηκε ως επικάλυψη σε ένα πορώδες, οργανικό υπόστρωμα, το χαρτί με στόχο τη δημιουργία υλικών με καταλυτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή η πολυ(αιθυλεν)ιμίνη επέτρεψε το σχηματισμό νανοσωματιδίων αργύρου σε υπόστρωμα πυριτίας με τη μορφή σταθερών αιωρημάτων παρεμποδίζοντας ηλεκτροστατικά και στερεοχημικά τη δημιουργία συσσωματωμάτων αργύρου. Η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων αργύρου ήταν περίπου 2 nm ενώ η μέση διάμετρος του πυριτικού υποστρώματος 10nm. Όσον αφορά στις καταλυτικές ιδιότητες του σύνθετου αυτού υλικού, η κινητική αναγωγής του υδατικού ρύπου 4-νιτροφαινόλη σε 4-αμινοφαινόλη παρουσία περίσσειας βοροϋδριδίου του νατρίου και του συγκεκριμένου υλικού έδειξε την πλήρη αποδόμηση του υδατικού ρύπου σε διάστημα 1h. Ο καταλύτης αυτός μπορούσε να

ανακτηθεί εύκολα και να χρησιμοποιηθεί εκ νέου σε πολλαπλούς καταλυτικούς κύκλους. Τέλος, τα σύνθετα αυτά υλικά εμφάνισαν αντιμικροβιακή δράση έναντι 3 μικροοργανισμών (*E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*) με ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα 3.3 μg/ml. Συνεπώς και τα υλικά αυτής της πειραματικής ενότητας κρίθηκαν ικανοποιητικά ως προς τη δομή αλλά και τις καταλυτικές και αντιβακτηριακές ιδιότητές τους. Παρόλα αυτά η αντιμικροβιακή δράση των υλικών αυτών επιδεχόταν βελτίωσης. Θα μπορούσε να συνδυαστεί ο άργυρος με κάποιο άλλο υλικό προκειμένου να ενισχυθεί η αντιβακτηριακή δράση των σύνθετων αυτών υλικών; Η ερώτηση αυτή αποτέλεσε αφορμή για τα αποτελέσματα του κεφαλαίου 8.

Στο κεφάλαιο 8 εξετάστηκε η σύνθεση νανοδομών πυριτίας-αργύρου-δημητριάς σε μήτρα πολυ(αιθυλενο)γλυκόλης. Τα υλικά που προέκυψαν από το κεφάλαιο αυτό εμφάνισαν εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες έναντι της καταλυτικής αναγωγής της 4-νιτροφαινόλης σε 4 αμινοφαινόλη παρουσία περισσειας του βοροϋδριδίου του νατρίου. Ένα ακόμα θετικό στοιχείο των καταλυτών αυτών ήταν το γεγονός πως ήταν επαχρησιμοποιούμενοι. Το κυριότερο πλεονέκτημα όμως του υλικού αυτού είναι η αντιμικροβιακή του δράση έναντι θετικών και αρνητικών κατά Gram βακτηρίων. *Η ελάχιστη ανασταλτική πυκνότητα για τους μικροοργανισμούς P. aeruginosa, S. aureus, E. coli και E. faecalis υπολογίστηκε στα 13.5 μg/ml, 30 μg/ml, 13.5 μg/ml και 13.5 μg/ml αντίστοιχα. Συνεπώς η παρουσία της δημητριάς βελτιώνει την αντιμικροβιακή δράση του αργύρου έναντι ανθεκτικών βακτηρίων όπως αυτό του εντερόκοκκου ενώ ο άργυρος ενισχύει την καταλυτική της δράση.*

Ανακεφαλαιώνοντας, τα γενικότερα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας είναι τα εξής:

- Το μοριακό βάρος των πολυμερών επηρεάζει σημαντικά την κινητική αναγωγής ιόντων αργύρου σε στοιχειακό άργυρο.
- Για μεγάλους χρόνους αντίδρασης αναγωγής ιόντων αργύρου σε στοιχειακό άργυρο απουσία υποστρώματος εμφανίζεται αποσταθεροποίηση.
- Κατά τη σύνθεση κόνεων πυριτίας-αργύρου το pH αποτελεί ιδιαίτερα σημαντική παράμετρο καθώς σε αλκαλικά περιβάλλοντα αυξάνεται η αλληλεπίδραση ιόντων αργύρου αμινο-ομάδων.

- Κατά τη σύνθεση αιωρημάτων πυριτίας-αργύρου και για σταθερή ποσότητα πολυμερούς, και νιτρικού αργύρου η βέλτιστη συγκέντρωση πρόδρομης ένωσης πυριτίας υπολογίστηκε στα 20mM.
- Κατά τη σύνθεση αιωρημάτων πυριτίας-αργύρου- δημητριάς προέκυψε πως η συνεργιστική δράση αργύρου-δημητριάς οδηγεί σε ενίσχυση της αντιμικροβιακής δράσης των υλικών έναντι θετικών κατά Gram βακτηρίων όπως αυτό του *Enterococcus faecalis*.
- Τα νανοϋλικά που προέκυψαν από αυτή την εργασία διαθέτουν την επιθυμητή δομή πυρήνα - κελύφους.
- Η παρουσία υποστρώματος μειώνει εν μέρει την απόδοση των υλικών αυξάνει όμως σημαντικά τη σταθερότητά τους
- Η πολυλειτουργικότητα των υλικών που προέκυψαν έγκειται στην καταλυτική και αντιμικροβιακή τους δράση
- Οι καταλύτες είναι επαναχρησιμοποιούμενοι καθώς συμμετέχουν σε περισσότερους από έναν καταλυτικό κύκλο χωρίς να παρεμβάλλεται ενδιάμεσο στάδιο καθαρισμού

## Κεφάλαιο 9.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Κλείνοντας το κεφάλαιο αυτό κρίθηκε σκόπιμο να παρατεθούν ορισμένες προτάσεις με βάση τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή για μελλοντική έρευνα:

- Αντικατάσταση υποστρώματος πυριτίας με κάποιο φωτοκαταλυτικό κέλυφος όπως αυτό του διοξειδίου του τιτανίου με στόχο την περαιτέρω βελτίωση των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων των σύνθετων οργανικών/άνοργανων νανοϋλικών λόγω συνέργειας πυρήνα - κελύφους.



- Διερεύνηση άλλων υπερδιακλαδισμένων ή γραμμικών πολυμερών διαφορετικών μοριακών βαρών σχετικά με τη σύνθεση νανοδομών αργύρου με στόχο τη μείωση της τοξικότητας
- Διερεύνηση πρόσθετων εφαρμογών των υλικών πυριτίας - αργύρου είτε σε μορφή κόνεως είτε ως επικάλυψη σε οργανικά ή ανόργανα υποστρώματα.
- Αύξηση της παραγωγικής δυνατότητας των υλικών αυτών (scale-up).
- Διερεύνηση αντιμικροβιακής δράσης των υλικών που μελετήθηκαν έναντι άλλων πρότυπων στελεχών (βακτηρίων, ιών, μυκήτων) καθώς ήδη υπάρχουν ενδείξεις για αντιμυκητιακή δράση των υλικών αυτών έναντι του μύκητα *Aspergillus niger*.