



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΑΝΤΙΒΑΚΤΗΡΙΑΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΦΑΣΜΑΤΩΝ ΕΜΠΟΤΙΣΜΕΝΩΝ
ΜΕ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ TiO_2 »**



**«ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF FABRICS IMPREGNATED
WITH TiO_2 »**

ΟΥΡΑΝΙΑ ΜΟΙΡΑ (Α.Μ. 2010050065)

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΒΕΝΙΕΡΗ ΔΑΝΑΗ (ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ)

ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΟΠΟΥΛΟΥ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

ΧΑΝΙΑ 2025

"Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης".

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία με τίτλο «*ANTIBAKTΗΡΙΑΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΦΑΣΜΑΤΩΝ ΕΜΠΟΤΙΣΜΕΝΩΝ ΜΕ TiO_2* » αποτελεί διπλωματική εργασία που εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προπτυχιακού Προγράμματος της σχολής “Χημικών Μηχανικών Περιβάλλοντος και Μηχανικών Περιβάλλοντος” του Πολυτεχνείου Κρήτης και τα πειράματα έλαβαν χώρα στο εργαστήριο της «Περιβαλλοντικής Μικροβιολογίας».

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου σε όσους ανθρώπους με βοήθησαν στην περάτωση αυτής της προσπάθειας.

Πρώτη από όλους θέλω να ευχαριστήσω την Επιβλέπουσα της εργασίας μου κυρία Δανάη Βενιέρη που μου εμπιστεύτηκε την ανάθεση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας καθώς επίσης για την καθοδήγηση και τη στήριξή της καθ’ όλη τη διάρκεια εκπόνησής της.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα. Ιωσηφίνα Γουνάκη για τη βοήθειά της στην πραγματοποίηση όλων των μετρήσεων των πειραμάτων. Χωρίς τη συμβολή της δε θα ήταν εφικτό να ολοκληρώσω το σημαντικότερο κομμάτι της εργασίας αυτής.

Η επιμονή, η υπομονή και η στήριξη αυτών των δύο καθηγητριών έπαιξαν καταλυτικό ρόλο για να φέρω εις πέρας την εργασία μου.

Ευχαριστίες αποδίδονται επίσης και σε όλα τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κ. Ξεκουκουλωτάκη Νικόλαο και κα. Παναγιωτοπούλου Παρασκευή για το χρόνο που διέθεσαν για την αξιολόγηση της εργασίας μου .

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την αμέριστη ηθική και ψυχολογική υποστήριξή τους που με ενθάρρυναν για να συνεχίσω και να ολοκληρώσω τις σπουδές μου, παρ’όλα τα εμπόδια που εμφανιστήκαν κατά τη διάρκεια αυτών.

Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	8
ABSTRACT	9
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
2.1 Η σημασία του φωτός	10
2.2 Ηλιακή Φωτοκατάλυση	11
2.2.1 Φωτοδιέγερση διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2)	13
2.3 TiO_2	14
2.4 Φωτοκατάλυση με TiO_2	17
2.5 Αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα	19
2.6 Παθογόνοι Μικροοργανισμοί	23
3. ΣΚΟΠΟΣ	25
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	26
4.1 Υλικά και Συσκευές	26
4.2 Πειραματική διαδικασία	27
4.2.1 Εφαρμογή του TiO_2 – Παρασκευή υφασμάτων	27
4.2.2 Δημιουργία βακτηριακών εναιωρημάτων.....	29
4.2.3 Διαδικασία φωτοκατάλυσης και μετρήσεων.	30
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	33

5.1	Αδρανοποίηση των βακτηριακών στελεχών στα αρχικά (pristine) υφάσματα προ επεξεργασίας.....	34
5.2	Αποτελέσματα αδρανοποίησης για <i>K. pneumoniae</i> σε υφάσματα εμποτισμένα με TiO_2 :Mn υπό το ηλιακό φως.	36
5.3	Αποτελέσματα αδρανοποίησης για <i>S. aureus</i> σε υφάσματα εμποτισμένα με TiO_2 :Mn υπό το ηλιακό φως.	40
5.4	Κινητική σταθερά αδρανοποίησης των βακτηρίων	44
5.5	Σύγκριση βακτηριακών στελεχών <i>S. aureus</i> και <i>K. pneumoniae</i>	47
5.6	Περαιτέρω αξιολόγηση υφασμάτων εμποτισμένων με καταλύτες.....	49
5.6.1	Φωτοκαταλυτική αποδόμηση της βαφής του μεθυλενίου (MB).	50
5.6.2	Βιοσυμβατότητα υφασμάτων.....	53
6.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	56
7.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	58

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.	Το Ηλιακό Φάσμα Ακτινοβολίας (Callister and Rethwisch, 2020)	10
Εικόνα 2.	Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης (Νικολάου, 2020).	12
Εικόνα 3.	Φωτοκατάλυση με TiO_2 (Ibhadon and Fitzpatrick, 2013).	14
Εικόνα 4.	Κρυσταλλική Δομή TiO_2 Ανατάση (α), Ρουτίλιο (b), Μπρουκίτη (c) (Νικολάου, 2020).	16
Εικόνα 5.	Οξειδωτικές Ρίζες TiO_2 (Τσιριγωτάκη, 2011).....	18

Εικόνα 6. Φωτοκαλυτική Αυτοκαθάρηση (Bard, 1979).....	19
Εικόνα 7. Λειτουργίες Των Έξυπνων Κλωστοϋφαντουργικών Προϊόντων (Çelikel, 2020)..	21
Εικόνα 8. Κατασκευή Αντιβακτηριακών και Αυτοκαθαριζόμενων Βαμβακερών Υφασμάτων (Zahid et al., 2018).	22
Εικόνα 9. Απεικόνιση <i>Klebsiella pneumoniae</i> στο Μικροσκόπιο (Ashurst and Dawson, (2023)).	23
Εικόνα 10. Απεικόνιση <i>Staphylococcus aureus</i> στο Μικροσκόπιο (Public Health Image Library).	24
Εικόνα 11. Καλλιέργεια <i>S. aureus</i> (A) και <i>K. pneumoniae</i> (B).....	30
Εικόνα 12. Εμποτισμένα Υφάσματα με Μικροοργανισμούς σε τρυβλία Petri	31
Εικόνα 13. Καταμέτρηση Αποικιών	31
Εικόνα 14. Εικόνες SEM α) μη επεξεργασμένου βαμβακερού υφάσματος, β) δείγματος με το συνδετικό PDMS χωρίς NPs καταλύτη, γ) δείγματος PDMS/TiO ₂ 75/25 (NPs25) (οι ακάλυπτες ζώνες υποδεικνύονται με βέλη) και δ) δείγματος PDMS/TiO ₂ 50/50 (NPs50). Επίσης, παρέχονται οι εικόνες SEM υψηλότερης ανάλυσης (ένθετα) για καλύτερη αποτίμηση.	34
Εικόνα 15 : (a) Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης UV-Vis του δείγματος NPs50 (συμπαγείς γραμμές) και NPs50W (διακεκομμένες γραμμές). Η ένδειξη του χρόνου ακτινοβολίας δίνεται σε h. (b) Ρυθμός αποδόμησης ή μεταβολής της σχετικής συγκέντρωσης (C/C_0) της χρωστικής MB στα δείγματα NPs0, NPs25, NPs50 και NPs50W ως συνάρτηση του χρόνου ακτινοβολίας, όταν η χρωστική MB προσροφάται απευθείας στην επιφάνειά τους. (c) Αποτέλεσμα αυτοκαθαρισμού του δείγματος NPs50 μετά από 10 h υπό ορατές ακτινοβολίες. (d) Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης UV-Vis διαλύματος MB με δείγμα NPs50 (συμπαγείς γραμμές) και NPs50W (στικτές γραμμές). (e) Αλλαγή στις σχετικές συγκεντρώσεις (C/C_0) της χρωστικής MB σε υδατικό	

διάλυμα με χρόνο ακτινοβολήσης, όταν τα δείγματα NPs0, NPs25, NPs50 και NPs50W βυθίζονται σε αυτό. (f) Καθαρισμός νερού και αποτέλεσμα αυτοκαθαρισμού με δείγμα NPs50 μετά από 10 h ορατής ακτινοβολίας. (Zahid et al., 2018).....52

Εικόνα 16: Πρωτογενής βιωσιμότητα κυττάρων ανθρώπινων δερματικών ινοβλαστών ενηλίκων (HDFa), μετά από 24 h θεραπείας με εκχυλίσματα είτε από μη επεξεργασμένα είτε από λειτουργικά υφάσματα. Τα κύτταρα που δεν λαμβάνουν καμία θεραπεία θεωρούνται ως δείγματα ελέγχου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως μέσος όρος \pm τυπικό σφάλμα. Η σημασία εκφράζεται με όρους $p < 0.01$ σε σχέση τόσο με τα δείγματα ελέγχου (**) όσο και με το μη επεξεργασμένο ύφασμα (##) (Zahid et al., 2018).54

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Μείωση (%) πληθυσμού της *K. pneumoniae* σε διαφορετικό επεξεργασμένο δείγμα υπό φυσικό ηλιακό φως.....38

Διάγραμμα 2: Αδρανοποίηση *K. Pneumoniae*.....39

Διάγραμμα 3 : Μείωση (%) πληθυσμού του *S. aureus* σε διαφορετικό επεξεργασμένο δείγμα
υπό φυσικό ηλιακό φως.....42

Διάγραμμα 4 : Αδρανοποίηση *S. aureus*.....43

Διάγραμμα 5: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης k για *K.pneumoniae* υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός και των υφασμάτων.....45

Διάγραμμα 6: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης k για *S. aureus* υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός και των υφασμάτων.....46

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Σύγκριση φυσικών ιδιοτήτων ανάμεσα στο ρουτίλιο και ανατάση (Wold, 1993).....	17
Πίνακας 2. Δείγματα υφασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη.....	28
Πίνακας 3. Βακτηριακή μείωση % του <i>S. aureus</i> και του <i>K. pneumoniae</i> σε βαμβακερά υφάσματα χωρίς την παρουσία καταλύτη (μάρτυρες), κάτω από το φυσικό ηλιακό φως.....	36
Πίνακας 4. Ποσοστά μείωσης <i>K. pneumoniae</i>	37
Πίνακας 5. Ποσοστά μείωσης <i>S. aureus</i>	41
Πίνακας 6. Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης k και προσαρμογή γραμμικής παλινδρόμησης (R^2) για τα δύο βακτήρια <i>S. aureus</i> και <i>K. pneumoniae</i>	48

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα προπτυχιακή διπλωματική εργασία αποτελεί πειραματική μελέτη με θέμα τις αντιβακτηριακές ιδιότητες υφασμάτων εμποτισμένων με Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2). Οι καταλύτες και τα υφάσματα παρασκευάστηκαν στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ (ITE-Ηράκλειο) και στο Istituto Italiano di Tecnologia, Genova (Smart Materials and In Vivo Pharmacology Facility), αντίστοιχα. Η εργασία χωρίζεται σε δύο μεγάλα μέρη: το Θεωρητικό Μέρος, που διαρθρώνεται σε έξι υποκεφάλαια, και το Πειραματικό Μέρος.

Στα πρώτα κεφάλαια περιγράφεται η έννοια της ηλιακής φωτοκατάλυσης, το Διοξείδιο του Τιτανίου, τα αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα και οι εφαρμογές τους. Ακολουθεί η περιγραφή της παραγωγής και επεξεργασίας υφασμάτων, καθώς και η παρουσίαση παθογόνων μικροοργανισμών και των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του TiO_2 ενισχυμένου με μαγγάνιο (Mn).

Το Πειραματικό Μέρος περιλαμβάνει τη μελέτη της αντιβακτηριακής δράσης των υφασμάτων έναντι των βακτηρίων *Staphylococcus aureus* (Gram-θετικό) και *Klebsiella pneumoniae* (Gram-αρνητικό), τα οποία επιλέχθηκαν λόγω της σημασίας τους για τη δημόσια υγεία και της χρήσης τους ως δείκτες αντιμικροβιακής δραστηριότητας. Τα υφάσματα υποβλήθηκαν σε εμποτισμό με νανοσωματίδια (nanoparticles – NPs) $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ και εκτέθηκαν σε ηλιακό φως.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, υπό ηλιακή ακτινοβολία, παρατηρήθηκε 100% μείωση των βακτηριακών πληθυσμών και για τα δύο στελέχη εντός 120 λεπτών. Αντίθετα, σε συνθήκες σκοταδιού ή χωρίς τη χρήση καταλύτη, η βακτηριακή μείωση ήταν σχεδόν μηδενική. Η *K. pneumoniae* εμφάνισε ελαφρώς μεγαλύτερη αντοχή σε σύγκριση με τον *S. aureus*, αλλά και τα δύο εξουδετερώθηκαν πλήρως υπό τις πειραματικές συνθήκες.

ABSTRACT

This undergraduate thesis presents an experimental investigation into the antibacterial properties of fabrics impregnated with Titanium Dioxide (TiO_2). The catalysts and textiles were prepared at the Institute of Electronic Structure and Laser (IESL–FORTH, Heraklion) and the Istituto Italiano di Tecnologia, Genova (Smart Materials and In Vivo Pharmacology Facility), respectively.

The thesis is divided into two main sections: the Theoretical Part, comprising six subsections, and the Experimental Part.

The theoretical framework introduces the concept of solar photocatalysis, the properties of Titanium Dioxide, and the development and applications of self-cleaning fabrics. It also includes an overview of textile processing methods and a presentation of pathogenic microorganisms, along with the photocatalytic properties of manganese-doped TiO_2 ($\text{TiO}_2:\text{Mn}$).

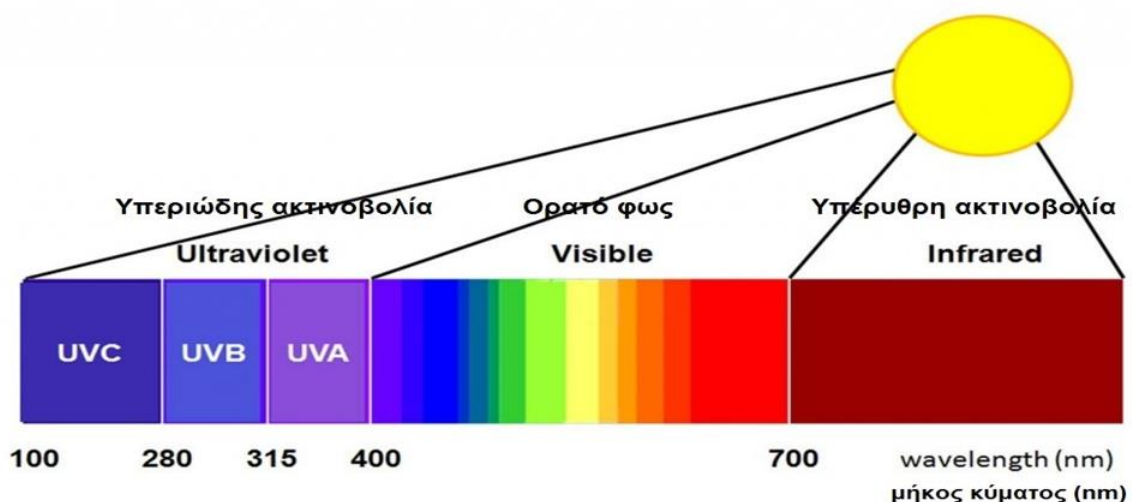
The Experimental Part focuses on evaluating the antibacterial activity of the treated fabrics against *Staphylococcus aureus* (Gram-positive) and *Klebsiella pneumoniae* (Gram-negative), two clinically significant bacterial strains frequently used as indicators of antimicrobial efficacy. The fabrics were impregnated with $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ nanoparticles and exposed to natural sunlight.

The results demonstrated a complete (100%) reduction in bacterial populations for both strains within 120 minutes under solar irradiation. In contrast, under dark conditions or in the absence of a catalyst, bacterial reduction was negligible. While *K. pneumoniae* exhibited slightly greater resistance compared to *S. aureus*, both strains were fully neutralized under the experimental conditions.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Η σημασία του φωτός

Το φως είναι συνυφασμένο με τη ζωή πάνω σε αυτόν τον πλανήτη, αφού παρέχει την κατάλληλη θερμοκρασία για την ανάπτυξη και διαβίωση όλων των ζωντανών οργανισμών. Αποτελεί ένα μέρος και μάλιστα ελάχιστο μέρος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που στέλνει ο ήλιος προς τη γη. Το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας περιλαμβάνει τις ακτίνες γ, τις ακτίνες X, την υπεριώδη ακτινοβολία, την ορατή, την υπέρυθρη και τα ραδιοκύματα που το μήκος κύματός τους κυμαίνεται από τα 10^{-3}nm ως και τα 10^5nm . Ως ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ορίζεται ένα κύμα που αποτελείται από μαγνητικές και ηλεκτρικές συνιστώσες οι οποίες είναι κάθετες μεταξύ τους ως προς τη διεύθυνση της διάδοσης (Callister and Rethwisch, 2020).



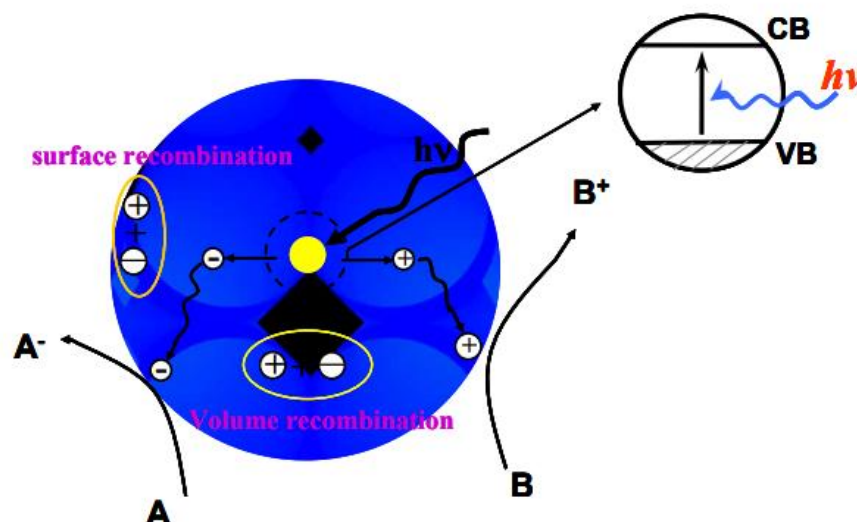
Εικόνα 1. Το Ηλιακό Φάσμα Ακτινοβολίας (Callister and Rethwisch, 2020)

1.2 Ηλιακή Φωτοκατάλυση

Το φαινόμενο της κατάλυσης περιγράφεται από την μεταβολή του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης μέσω του καταλύτη, όπου κατά κύριο λόγο συμβάλλει στην αύξηση του ρυθμού χωρίς ο ίδιος να καταναλώνεται ή να μεταβάλλει το σημείο της χημικής ισορροπίας το οποίο προβλέπεται από τη χημική θερμοδυναμική κάτω από ορισμένες συνθήκες (Callister and Rethwisch, 2020).

Η φωτοκατάλυση περιγράφει την αλλαγή του ρυθμού μίας χημικής αντίδρασης όταν επιδρά σε αυτή υπεριώδης, ορατή ή υπέρυθη ακτινοβολία. Ο φωτο-καταλύτης απορροφώντας μέρος της ακτινοβολίας εμπλέκεται στο χημικό μετασχηματισμό των αντιδρώντων ενώσεων.

Η φωτοκατάλυση ως έννοια χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τον Plotnikow το 1910, ενώ σήμερα όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιείται για την περιγραφή αλλαγής ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης υπό την επίδραση υπεριώδους ορατής ή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Άξιο αναφοράς είναι η διαφοροποίηση των εννοιών, δηλαδή, στην θερμική κατάλυση ο καταλύτης ενεργοποιείται μέσω της θερμότητας ενώ στην φωτοκατάλυση ο καταλύτης ενεργοποιείται μέσω της απορρόφησης των φωτονίων τα οποία είναι κατάλληλης ενέργειας (Suib, 2013).



Εικόνα 2. Μηχανισμός Φωτοκατάλυσης (Νικολάου, 2020).

Υπάρχουν δύο κατηγορίες φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων, οι οποίες είναι οι ετερογενής κατάλυση και η ομογενής κατάλυση. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά την ετερογενή φωτοκατάλυση, είναι μια μέθοδος που πλέον χρησιμοποιείται και ως μέθοδος αντιρύπανσης. Η ετερογενής φωτοκατάλυση βασίζεται στην δημιουργία ριζών υδροξυλίου κατά των φωτισμό ενός συστήματος ημιαγωγού/ηλεκτρολύτη από τεχνητό ή φυσικό φως, ενώ οι οξειδωτικές ουσίες που παράγονται έχουν ως αποτέλεσμα την πλήρη οξείδωση διαφόρων οργανικών και ανόργανων ρύπων, καθώς και την απενεργοποίηση παθογόνων μικροοργανισμών.

Η διεργασία αυτή βρίσκει πολλές εφαρμογές όπως στη παραγωγή καυσίμου H_2 αλλά και στην απορρύπανση νερού και αέρα.

Η ετερογενής φωτοκατάλυση με χρήση ηλιακού φωτός:

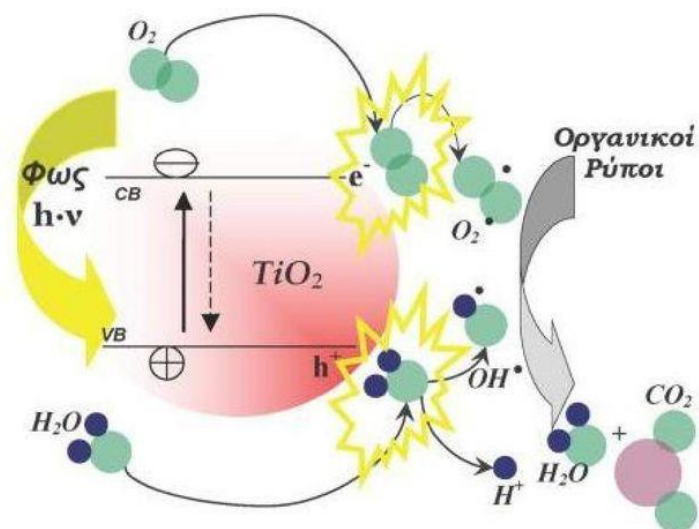
Στην ετερογενή φωτοκατάλυση, η ενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να γίνει εξίσου αποτελεσματικά με την βοήθεια του ηλιακού φωτός, ειδικά σε περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια αποτελεί πλεονέκτημα. Το ηλιακό φως προσφέρει την απαραίτητη ενέργεια που χρειάζεται για την ενεργοποίηση των φωτονίων του καταλύτη. Η ιδιότητα αυτή δίνει την

δυνατότητα στην φωτοκατάλυση να εκτελείται με χαμηλότερο οικονομικό κόστος καθώς δεν απαιτείται κόστος από την χρήση του τεχνητού φωτός.

Ο καταλύτης που έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε ποικίλες φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις και εφαρμογές είναι το TiO_2 που έχει μεγάλο ενεργειακό χάσμα, δηλαδή, $E_g = 3,2 \text{ eV}$. Η ενεργοποίησή του επιτυγχάνεται με ακτινοβολία μικρότερη των 385 nm με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η αξιοποίηση μόνο του 5% της ηλιακής ακτινοβολίας.

1.2.1 Φωτοδιέγερση διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2)

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι χρήσιμο λόγω της μεγάλης φωτοσταθερότητας που παρουσιάζει αλλά και της μη τοξικότητας του για την ορυκτοποίηση των μη βιοαποικοδομήσιμων περιβαλλοντικών ρύπων αλλά και των τοξικών. Η αποτελεσματικότητα της φωτοκατάλυσης περιορίζεται όταν οι πιο πολλοί ημιαγωγοί περιορίζονται με βάση την κβαντική τους απόδοση, η οποία είναι χαμηλή, σε σχέση με την ειδική τους επιφάνεια αλλά και την χαμηλή ικανότητα προσρόφησης που παρουσιάζουν. Βέβαια το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένα μέσο διαχωρισμού μέσων αντίδρασης που αποτελεί έναν πολυδάπανο αλλά και δύσκολο τρόπο. Έτσι υπάρχουν επιστημονικές μελέτες που επικεντρώνονται στην ακινητοποίηση υλικών ημιαγωγών σε πορώδη νανοσωματίδια TiO_2 . Δημιουργούνται φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις επιτρέποντας την ανακύκλωση αλλά και την επαναχρησιμοποίηση ενός ημιαγωγού με την μορφή ετερογενή καταλύτη. Το νανοσωματίδιο TiO_2 έχει θετικές ανταποκρίσεις στην παρασκευή των καταλυτών λόγω των ειδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων του, αλλά και συμπεριλαμβανομένων των δυνατοτήτων υψηλής προσρόφησης του (Bagheri et al., 2014).



Εικόνα 3. Φωτοκατάλυση με TiO_2 (Ibhadon and Fitzpatrick, 2013).

1.3 TiO_2

Το τιτάνιο, το ένατο πιο άφθονο στοιχείο που βρίσκεται στον φλοιό της Γης, έχει προσελκύσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον για το οξείδιό του και άλλες ενώσεις οξειδίων και θειούχων μετάλλων, ιδίως για την ανάπτυξη φωτοκαταλυτικών συστημάτων με τη χρήση νανοσωματιδίων ημιαγωγών. Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), ένα θεμελιώδες υλικό, χρησιμοποιείται εκτενώς σε διάφορες εφαρμογές.

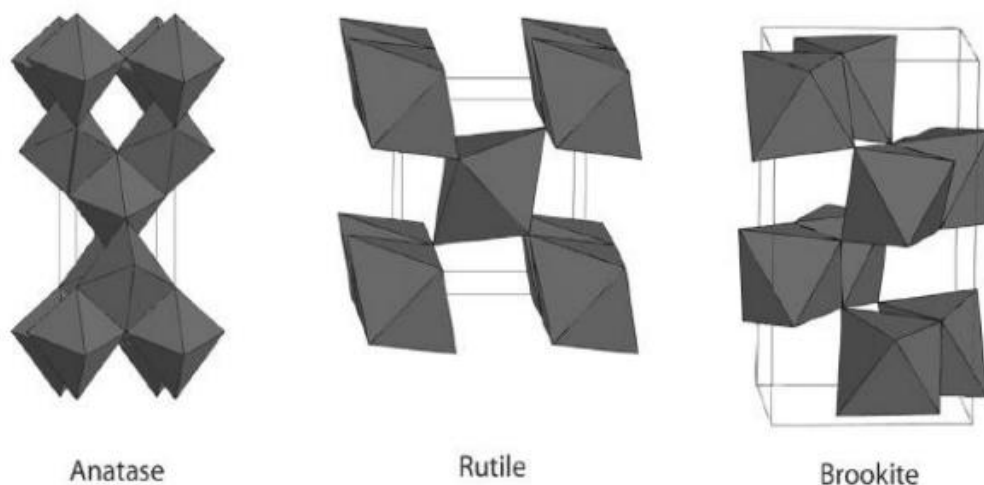
Χρησιμοποιείται ως λευκή χρωστική ουσία σε πολυάριθμες βαφές, καλλυντικά, κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και στη βιομηχανία τροφίμων, ενώ βρίσκει επίσης εφαρμογές σε δομικά στοιχεία λόγω των φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων του (Νικολάου, 2020).

Επιπλέον, το TiO_2 χρησιμοποιείται σε ηλεκτρονικές και ηλεκτροχρωμικές συσκευές, αισθητήρες αερίων, αναστολείς διάβρωσης και οργανικά φωτοβολταϊκά, συχνά ως λεπτό υμένιο. Η ευρεία υιοθέτηση του TiO_2 μπορεί να αποδοθεί στην προσιτή τιμή του, την αφθονία, την εξαιρετική φωτοσταθερότητα και τη μη τοξική φύση του (Νικολάου, 2020).

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2), που ταξινομείται ως ημιαγωγός τύπου h, είναι ένας εξαιρετικά ευπροσάρμοστος φωτοκαταλύτης με ευρύ φάσμα εφαρμογών. Χρησιμοποιείται ευρέως για εργασίες όπως ο καθαρισμός νερού και αέρα, η παραγωγή υδρογόνου (H_2), ο αυτοκαθαρισμός, η απόψυξη, η αποστείρωση και άλλα. Το TiO_2 , ως ημιαγωγός, διαθέτει ευρύ χάσμα ζώνης ($E_g = 3,0\text{-}3,2\text{ eV}$) όπου απαιτεί φως διέγερσης με μήκος κύματος μικρότερο από 400 nm ($E = hc/\lambda \approx 1240\lambda$) για να ξεκινήσει η φωτοχημική του αντιδραστικότητα (Krumme and Boyd, 1988; Khaki et al., 2017).

Η δομή του διοξειδίου του τιτανίου προκύπτει από τον υβριδισμό των τροχιακών 2p του οξυγόνου με τα τροχιακά 3d του τιτανίου. Στη φύση, το TiO_2 εμφανίζεται σε τρεις κρυσταλλικές δομές: ανατάση, ρουτίλιο και μπρουκίτης (Σχήμα 1) (Gaya and Abdullah, 2008). Μεταξύ αυτών, το ρουτίλιο και ο ανατάσης είναι οι πιο κοινές κρυσταλλογραφικές δομές, που χαρακτηρίζονται από κρυστάλλους τετραγωνικού σχήματος. Η δομή του μπρουκίτη, με ορθορομβικούς κρυστάλλους, είναι ασταθής σε θερμοκρασία δωματίου. Κατά τη διαδικασία sol-gel, σχηματίζεται συνήθως ανατάση, ενώ ο μπρουκίτης μπορεί να παραχθεί ως παραπροϊόν κατά την όξινη καταβύθιση σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το ρουτίλιο είναι η σταθερή δομή, ενώ τόσο ο βρουκίτης όσο και ο ανατάσης είναι μετασταθής και τείνουν να μετατρέπονται σε ρουτίλιο όταν θερμαίνονται. Ενώ η σύνθεση βρουσίτη στο εργαστήριο είναι εξαιρετικά δύσκολη, ο ανατάσης και το ρουτίλιο μπορούν να παραχθούν άμεσα (Tang et al., 1994; Αντωνίου, 2016).

Αυτές οι δύο μορφές TiO_2 , ο ανατάσης και το ρουτίλιο, χρησιμοποιούνται ευρέως στις περισσότερες φωτοκαταλυτικές έρευνες.



**Εικόνα 4. Κρυσταλλική Δομή TiO_2 Ανατάση (α), Ρουτίλιο (β), Μπρουκίτη (γ)
(Νικολάου, 2020).**

Οι κρύσταλλοι TiO_2 αποτελούνται από κατιόντα τιτανίου που περιβάλλονται από οκταεδρικές ομάδες ανιόντων οξυγόνου. Ωστόσο, ο τρόπος με τον οποίο οι ομάδες αυτές συνδέονται μεταξύ τους ποικίλλει στις διάφορες μορφές του TiO_2 . Αυτές οι δομικές διαφορές έχουν ως αποτέλεσμα διαφοροποιήσεις στις ιδιότητές τους. Ο Πίνακας 1 παρέχει μια σύγκριση των φυσικών ιδιοτήτων μεταξύ ρουτιλίου και ανατάσης, οι οποίες είναι οι δύο συνηθέστερες μορφές TiO_2 . Θερμοδυναμικά, ο ανατάσης θεωρείται μετασταθής φάση, δηλαδή δεν είναι η πιο σταθερή μορφή υπό κανονικές συνθήκες. Όταν το TiO_2 υποβάλλεται σε θερμική επεξεργασία άνω των 450°C , η ανατάση υφίσταται μετατροπή σε ρουτίλιο. Αντίθετα, το ρουτίλιο παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες.

Πίνακας 1. Σύγκριση φυσικών ιδιοτήτων ανάμεσα στο ρουτίλιο και ανατάση (Wold, 1993).

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΑΝΑΤΑΣΗΣ	ΡΟΥΤΙΛΙΟ
Μοριακό βάρος(g/mol)	79,88	79,88
Σημείο τήξης (°C)	1825	1825
Σημείο βρασμού (°C)	2500-3000	2500-3000
Απορρόφηση φωτός(nm)	<390	<415
Σκληρότητα(Mohr)	5,5	6,5-7,0
Δείκτης διάθλασης	2,55	2,75
Διηλεκτρική σταθερά	31	114
Κρυσταλλική δομή	Τετραγωνική	Τετραγωνική
Σταθερά κρυσταλλικού πλέγματος a	3,78	4,59
Σταθερά κρυσταλλικού πλέγματος c	9,52	2,96
Πυκνότητα(g/cm ³)	3,79	4,13
Μήκος δεσμού Ti-O (Å)	1,94(4)-1,97(2)	1,95(4)-1,98(2)

1.4 Φωτοκατάλυση με TiO₂

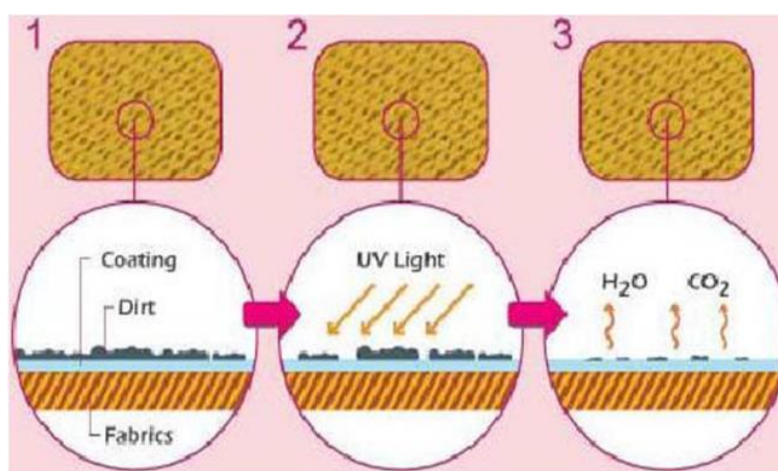
Είναι γνωστό ότι η χρήση του TiO₂ ξεκίνησε με την φωτοηλεκτροχημική μετατροπή της ηλιακής ενέργειας για να συνεχίσει στην φωτοκαταλυτική του δράση. Με αποτέλεσμα πλέον το διοξείδιο του τιτανίου να είναι ένα εξαιρετικό φωτοκαταλυτικό υλικό που μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στον περιβαλλοντικό καθαρισμό. Από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματά του TiO₂ έναντι άλλων ημιαγωγών είναι τα εξής:

- Έχει μεγάλη διαθεσιμότητα παρόντος υλικού
- Η μεγάλη του σταθερότητα (αδρανές υλικό)
- Έχει ελάχιστη έως και ανύπαρκτη τοξικότητα
- Είναι ένα υλικό το οποίο δρα σε συνθήκες περιβάλλοντος, γεγονός

που έμμεσα δηλώνει και το χαμηλό του ενεργειακό κόστος

- Έχει χαμηλό κόστος υλικού.

Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης του TiO_2 έγκειται στην απορρόφηση φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από ότι το ενεργειακό χάσμα. Με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να διεγείρονται από την ζώνη σθένους του παρόντος ημιαγωγού προς τη ζώνη αγωγιμότητας οδηγώντας στην δημιουργία των θετικών οπών και των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Επομένως, ο σχηματισμός των οξειδωτικών ριζών γίνεται από τα αντίθετα φορτία τα οποία αντιδράνε στην επιφάνεια του ημιαγωγού (Fujishima, 1999; Τσιριγωτάκη, 2011).

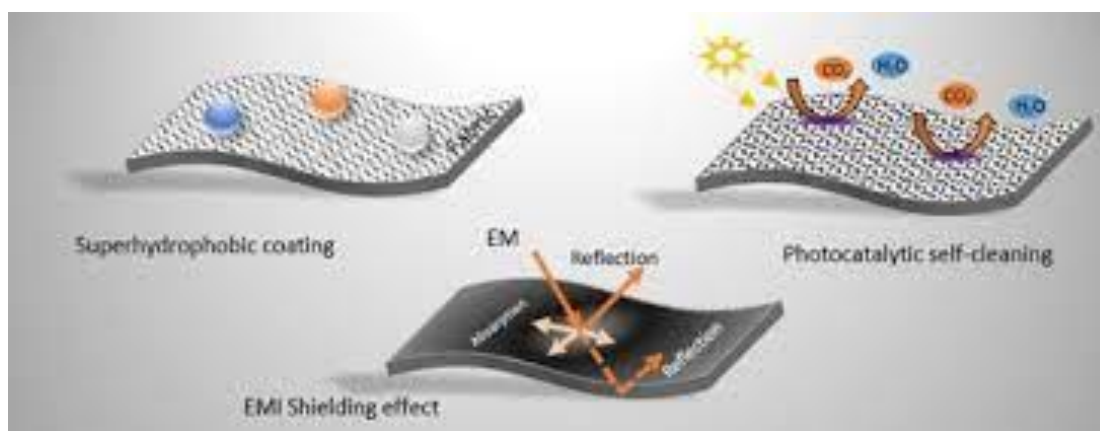


Εικόνα 5. Οξειδωτικές Ρίζες TiO_2 (Τσιριγωτάκη, 2011).

Η προσθήκη μεταλλοκατιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα του διοξειδίου του τιτανίου μπορεί να προκαλέσει την επιρροή της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης. Καθώς επίσης μια τέτοια χημική προσθήκη μπορεί να προκαλέσει έναν πιο αποτελεσματικό διαχωρισμό φορτίων αλλά και την ταχύτερη μεταφορά τους στην επιφάνεια. Αυτό επιτυγχάνεται διότι τα μεταλλοκατιόντα αντιδρούν πιο αποτελεσματικά προς τον σχηματισμό δραστικών οξειδωτικών. Όσον αφορά την επίδραση των εξωτερικών παραμέτρων έχει δοθεί ύψιστη σημασία στους παράγοντες όπως η υγρασία, η θερμοκρασία, η ακτινοβολία αλλά και τα είδη χημικών ενώσεων που συνυπάρχουν στο εκάστοτε σύστημα (Bard, 1979).

1.5 Αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα

Η νανοτεχνολογία διαθέτει σημαντικές εμπορικές δυνατότητες στην κλωστοϋφαντουργία λόγω της ικανότητάς της να παρέχει ιδιότητες μακράς διάρκειας στα υφάσματα, ξεπερνώντας τους περιορισμούς των συμβατικών μεθόδων που συχνά χάνουν την αποτελεσματικότητά τους μετά το πλύσιμο ή τη φθορά. Η χρήση νανοσωματιδίων στη νανοτεχνολογία προσφέρει αυξημένη αντοχή στα υφάσματα λόγω της μεγάλης επιφάνειας προς όγκο και της υψηλής επιφανειακής τους ενέργειας, με αποτέλεσμα ισχυρή χημική συγγένεια με τα υφάσματα και αυξημένη λειτουργική μακροζωία. Επιπλέον, η εφαρμογή επικαλύψεων νανοσωματιδίων σε υφάσματα δεν θέτει σε κίνδυνο την υφή ή την αναπνευσιμότητά τους, καθιστώντας τη νανοτεχνολογία μια ελκυστική επιλογή για εφαρμογές σε υφάσματα. Αυτό το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τη χρήση της νανοτεχνολογίας στα υφάσματα πηγάζει από την ικανότητά της να αντιμετωπίζει αυτούς τους περιορισμούς ((Γκίνη, 2013).



Εικόνα 6. Φωτοκαλυτική Αυτοκαθάριση (Bard, 1979).

Στο πλαίσιο της νανοτεχνολογίας, υπάρχουν δύο κύριες προσεγγίσεις για την επίτευξη αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών. Ο πρώτος τύπος περιλαμβάνει τη δημιουργία εξαιρετικά αδιάβροχων επιφανειών με μικροσκοπική τραχύτητα, εμποδίζοντας τα σωματίδια ρύπων να προσκολληθούν ισχυρά. Ως αποτέλεσμα, η βροχή ή το απλό ξέπλυμα

με νερό μπορεί εύκολα να απομακρύνει αυτά τα σωματίδια βρωμιάς. Η δεύτερη προσέγγιση περιλαμβάνει τη χρήση φωτοκαταλυτικών στρώματων, όπου ένα νανοκρυσταλλικό στρώμα διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) αντιδρά με την ηλιακή ακτινοβολία για να καταστρέψει τα ρυπογόνα οργανικά υλικά (Γκίνη, 2013).

Οι αυτοκαθαριζόμενες επιφάνειες παρουσιάζουν υψηλή γωνία επαφής με το νερό ($>150^\circ$) και χαμηλή γωνία κύλισης, επιτρέποντας στο νερό και στους υγρούς ρύπους, όπως ο καφές ή το κρασί, να κυλήσουν εύκολα και να καθαρίσουν αποτελεσματικά την επιφάνεια. Αυτά τα αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα δεν αντιστέκονται μόνο στους λεκέδες από καφέ και κόκκινο κρασί, αλλά απωθούν επίσης το νερό, τη βρωμιά και την οσμή, ενώ διαθέτουν και αντιβακτηριακές ιδιότητες (Γκίνη, 2013).

Τα αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα, τα οποία είναι επικαλυμμένα με ένα λεπτό, διαφανές στρώμα TiO_2 , έχουν την ικανότητα να αποσυνθέτουν οργανική ύλη, να εξαλείφουν τις οσμές καπνού και να καταπολεμούν τους παθογόνους μικροοργανισμούς. Αυτά τα αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα βρίσκουν εφαρμογές σε διάφορους τομείς, όπως τα αθλητικά ρούχα, οι στρατιωτικές στολές και τα χαλιά. Η αξιοποίηση της φωτοκαταλυτικής δράσης στο χαρτί είναι ιδιαίτερα πρωτοποριακή (Παπαρήγα, 2019).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενσωμάτωση του TiO_2 στο χαρτί ενισχύει επίσης την αδιαφάνεια και τη λευκότητά του. Επιπλέον, τα μέταλλα και τα κράματα όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας, τα κράματα αλουμινίου και άλλα μπορούν να ενεργοποιηθούν μέσω του TiO_2 , με αποτέλεσμα τη φωτοκαταλυτική δράση, την υπερυδρόφιλη επιφάνεια και τις αντιβακτηριακές ιδιότητες (Παπαρήγα, 2019).

Τα υλικά που είναι προηγμένα ως προς τη δομή, τη σύνθεση και τη "συμπεριφορά" τους σε ορισμένες συνθήκες αναφέρονται ως "έξυπνα υφάσματα" και ο όρος "έξυπνα υφάσματα" χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει αυτά τα υλικά. Η "ευφυΐα" τους μπορεί να καταταχθεί στις ακόλουθες τρεις κατηγορίες (Anand et al., 2010):

- Παθητικά έξυπνα υφάσματα, τα οποία είναι αισθητήρες και είναι σε θέση να αντιλαμβάνονται μόνο το περιβάλλον.
- Ενεργά έξυπνα υφάσματα, τα οποία είναι σε θέση να αντιλαμβάνονται ερεθίσματα από το περιβάλλον και μπορούν επίσης να αντιδρούν σε αυτά.
- Εξαιρετικά έξυπνα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, τα οποία είναι σε θέση να τροποποιούν τη συμπεριφορά τους σε απόκριση των αλλαγών στο περιβάλλον στο οποίο

χρησιμοποιούνται ταυτόχρονα με τη λειτουργία αισθητήρα, παίζουν και ρόλο ενεργοποιητή.



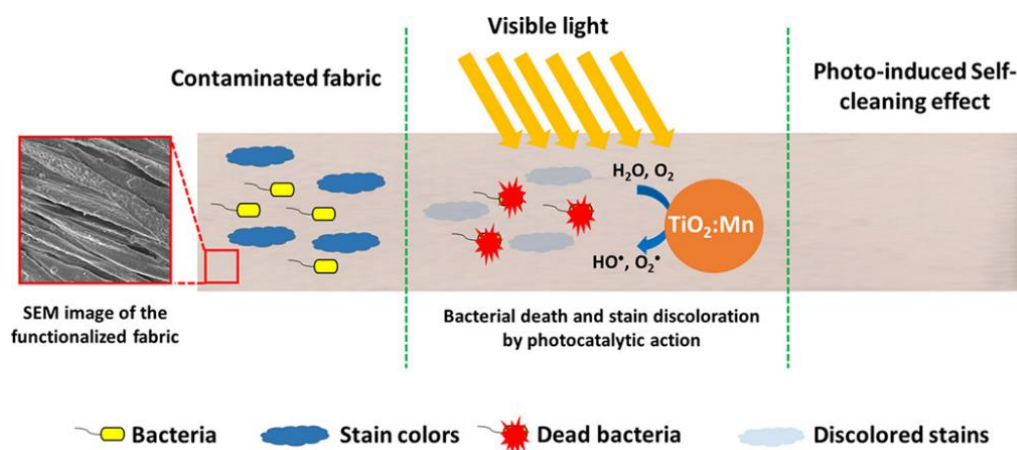
Εικόνα 7. Λειτουργίες Των Έξυπνων Κλωστοϋφαντουργικών Προϊόντων (Çelikel, 2020).

Οι πρόσφατες εξελίξεις στη νανοτεχνολογία και τις μεθόδους κατασκευής έχουν απλοποιήσει την ενσωμάτωση παραδοσιακών υφασμάτων (όπως το βαμβάκι, ο πολυεστέρας και το μετάξι) σε τεχνικές εφαρμογές. Αυτά τα υφάσματα μπορούν να τροποποιηθούν με χημικές επεξεργασίες για να αποκτήσουν ένα ευρύ φάσμα λειτουργιών, συμπεριλαμβανομένης της υπερυδροφοβικότητας, της αγωγιμότητας, των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων, της προστασίας από την υπεριώδη ακτινοβολία και των ικανοτήτων αυτοκαθαρισμού (Li et al., 2017). Οι αντιβακτηριακές και αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες των λειτουργικών υφασμάτων έχουν συγκεντρώσει σημαντική προσοχή λόγω της αυξανόμενης συνειδητοποίησης των ανησυχιών για την υγεία και την ασφάλεια. Τα συμβατικά υφάσματα, με το μικροπεριβάλλον τους που περιέχει ιδρώτα, εναποτιθέμενους ρύπους και βαφές, παρέχουν ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη βακτηρίων, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε διασταυρούμενη μόλυνση, μετάδοση ασθενειών και δυσάρεστες οσμές κατά την επαφή με το δέρμα (Balakumaran et al., 2016). Κατά συνέπεια, είναι

ζωτικής σημασίας η εφαρμογή λειτουργικών τελειωμάτων στα συμβατικά υφάσματα για τον μετριασμό αυτών των κινδύνων για την υγεία.

Τα νανοσωματίδια (NPs) TiO_2 δεν διαθέτουν μόνο φωτοεπαγόμενες αντιβακτηριακές ιδιότητες αλλά παρουσιάζουν επίσης φωτοκαταλυτική δραστηριότητα αποικοδόμησης έναντι οργανικών χρωστικών ουσιών και δύσοσμων αερίων υπό υπεριώδη (UV) ακτινοβολία. Το κύριο μειονέκτημα των NPs TiO_2 είναι η εξάρτησή τους από την υπεριώδη ακτινοβολία λόγω του ενεργειακού χάσματος του συγκεκριμένου καταλύτη. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, οι ερευνητές ανέπτυξαν ντοπαρισμένα NPs TiO_2 με χαμηλότερο ενεργειακό χάσμα που μπορούν επίσης να επιδείξουν αντιβακτηριακές και φωτοκαταλυτικές ιδιότητες υπό ορατό φως. Υφάσματα επικαλυμμένα με ντοπαρισμένα NPs TiO_2 έχουν πιθανές εφαρμογές όσον αφορά στο εύκολο καθάρισμα και σε αντιβακτηριακές ιδιότητες.

Επιπλέον, αυτά τα υφάσματα μπορούν εύκολα να διαμορφωθούν χρησιμοποιώντας απλές τεχνικές, όπως η επικάλυψη με ψεκασμό, η διαδικασία rad-dry-cure, η εμφάνιση σε διάλυμα και η εναπόθεση στρώμα-προς-στρώμα.

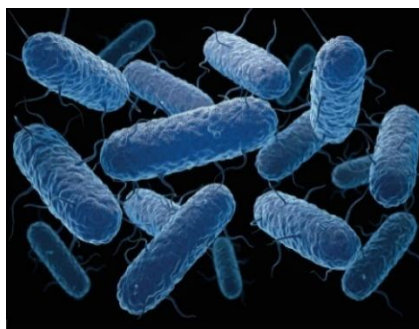


Εικόνα 8. Κατασκευή Αντιβακτηριακών και Αυτοκαθαριζόμενων Βαμβακερών Υφασμάτων (Zahid et al., 2018).

1.6 Παθογόνοι Μικροοργανισμοί

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (FAO – WHO), αναφέρει ότι τα δύο είδη βακτηρίων *Klebsiella pneumoniae* και *Staphylococcus aureus* που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη είναι πολύ σημαντικά για τη δημόσια υγεία. Παράλληλα, είναι ενδεδειγμένα για τον έλεγχο αντιμικροβιακών ιδιοτήτων διαφόρων υλικών, όπως είναι τα υφάσματα. Πιο αναλυτικά:

➤ Η *K. pneumoniae* ανήκει στην οικογένεια Enterobacteriaceae και περιγράφεται ως Gram-αρνητικό βακτήριο. Το βακτήριο έχει μέγεθος $2\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ και αποτελείται από πυκνό πολυσακχαριδικό έλυτρο με πάχος 160 nm, το οποίο είναι γνωστό ως αντιγόνο K . Αυτό μαζί και με τον πολυσακχαρίτη (αντιγόνο O) ευθύνονται για την παθογόνο δράση της *K. pneumoniae*. Η μολυσματικότητα του βακτηρίου παρέχεται από ένα ευρύ φάσμα παραγόντων που μπορούν να οδηγήσουν σε μόλυνση και αντοχή στα αντιβιοτικά. Η κάψουλα πολυσακχαρίτη του οργανισμού είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας μολυσματικότητας που επιτρέπει στα βακτήρια να αποφύγουν τη φαγοκυττάρωση και τη θανάτωσή τους υπό ποικίλες συνθήκες. Μέχρι σήμερα, έχουν μελετηθεί 77 διαφορετικοί τύποι κάψουλας ενώ τα είδη *Klebsiella* χωρίς κάψουλα τείνουν να είναι λιγότερο μολυσματικά. Η *K. pneumoniae* είναι ένα βακτήριο που εμφανίζει πολύ υψηλά ποσοστά αντοχής σε διάφορα αντιβιοτικά (Zahid et al., 2018; Nwachukwu, 2023).



Εικόνα 9. Απεικόνιση *Klebsiella pneumoniae* στο Μικροσκόπιο (Ashurst and Dawson, (2023).

➤ Το *S. aureus* είναι θετικό κατά Gram βακτήριο με σχήμα κόκκου που διατάσσεται σε συστάδες. Αυτοί οι οργανισμοί μπορούν να αναπτυχθούν σε αερόβιο ή αναερόβιο περιβάλλον σε θερμοκρασίες μεταξύ 18°C και 40°C και σε περιβάλλον με περιεκτικότητα 10% αλάτι και δημιουργούν χρυσές ή κίτρινες μικροβιακές αποικίες σε εκλεκτικά θρεπτικά υλικά. Τυπικές βιοχημικές δοκιμές ταυτοποίησης περιλαμβάνουν θετική αντίδραση καταλάσης. Τα στελέχη που φέρουν γονίδιο *mec* στο βακτηριακό χρωμόσωμα είναι ανθεκτικά σε πολλά αντιβιοτικά όπως μεθικιλίνη, ναφκιλίνη, οξακιλίνη και κεφαλοσπορίνες (Junyan et al., 2016).



Εικόνα 10. Απεικόνιση *Staphylococcus aureus* στο Μικροσκόπιο (Public Health Image Library).

2. ΣΚΟΠΟΣ

Η παρούσα προπτυχιακή διπλωματική εργασία εστιάζει στον έλεγχο αντιβακτηριακής δράσης βαμβακερών υφασμάτων εμποτισμένων με καταλύτη $\text{TiO}_2\text{-Mn}$, κατόπιν έκθεσης στο ηλιακό φως. Οι καταλύτες και τα υφάσματα παρασκευάστηκαν στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ (ΙΤΕ-Ηράκλειο) και στο Istituto Italiano di Tecnologia, Genova (Smart Materials and In Vivo Pharmacology Facility), αντίστοιχα. Στο πλαίσιο της εργασίας οι επιμέρους στόχοι ήταν οι εξής:

- Έλεγχος αντιβακτηριακής δράσης των υφασμάτων υπό το ηλιακό φως ως προς την αδρανοποίηση των βακτηρίων *K. pneumoniae* και *S. aureus*, τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη δημόσια υγεία. Επίσης, τα συγκεκριμένα είδη αποτελούν δείκτες για τις αντιμικροβιακές ιδιότητες υφασμάτων (AATCC 100: 2004 – Test Method for Antibacterial Finishes on Textile Materials).
- Έλεγχος επίδρασης της περιεκτικότητας του υφάσματος ως προς τον καταλύτη, όσον αφορά στο χρόνο αδρανοποίησης των υπό μελέτη βακτηρίων.
- Σύγκριση των υπό μελέτη βακτηρίων ως προς την ανθεκτικότητά τους κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.
- Διερεύνηση χαρακτηρισμού των υφασμάτων ως «αυτοκαθαριζόμενων».

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Υλικά και Συσκευές

Θρεπτικά και χημικά υλικά

- Nutrient agar (Lab M Limited)
- Αιθανόλη (Merck)
- Χλωριούχο νάτριο, NaCl (Merck)

Διαλύματα

- Διάλυμα NaCl 0.7 % w/v
- Διάλυμα αιθανόλης συγκέντρωσης 70% v/v
- Απιονισμένο H₂O

Μικροοργανισμοί

- *Staphylococcus aureus*: το βακτήριο απομονώθηκε από δείγμα τροφίμου (πουλερικά).
- *Klebsiella pneumoniae*: το βακτήριο απομονώθηκε από κοπρανώδες υλικό ασθενούς νοσοκομείου.

Τα βακτήρια ταυτοποιήθηκαν με βιοχημικά τεστ API® Staph test (*S. aureus*) και API® 20E kit (*K. pneumoniae*) (Biomérieux).

Εργαστηριακός εξοπλισμός

- Φασματοφωτόμετρο (Shimadzu UV 1240)
- Ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (Adventurer OHAUS Balance)
- Κλίβανος υγρής αποστείρωσης (TRADE Raypa)
- Κλίβανος ξηρής αποστείρωσης (Elvem K103)
- Αυτόματος καταμετρητής αποικιών (Stuart)
- Θάλαμος επώσης (Thermo Scientific Heraeus)

- Κωνικές φιάλες των 50, 100 και 1000mL
- Τρυβλία Petri διαμέτρου 9cm

3.2 Πειραματική διαδικασία

3.2.1 Εφαρμογή του TiO_2 – Παρασκευή υφασμάτων

Οι καταλύτες και τα υφάσματα παρασκευάστηκαν στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ (ITE-Ηράκλειο) και στο Istituto Italiano di Tecnologia, Genova (Smart Materials and In Vivo Pharmacology Facility), αντίστοιχα.

Σε αυτή την εργασία, χρησιμοποιήθηκε μια απλή τεχνική επικάλυψης με ψεκασμό για την παρασκευή αντιβακτηριακών και αυτοκαθαριζόμενων υφασμάτων, χρησιμοποιώντας NPs $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ αναμεμειγμένα με συνδετικό πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS). Τα NPs $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ παρουσιάζουν υψηλό φωτοκαταλυτικό δυναμικό, και σύμφωνα με τα διαθέσιμα δεδομένα, είναι η πρώτη φορά που χρησιμοποιούνται στο φινίρισμα υφασμάτων. Τα λειτουργικά βαμβακερά υφάσματα $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ NPs χαρακτηρίζονται για τις αντιβακτηριακές τους ιδιότητες έναντι τόσο των θετικών κατά Gram όσο και των αρνητικών κατά Gram βακτηρίων.

Χρησιμοποιήθηκαν χαμηλού κόστους $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ NPs, τα οποία παρασκευάστηκαν με μια τροποποιημένη μέθοδο sol-gel, χρησιμοποιώντας ένυδρο οξυθειικό τιτάνιο (IV) ($\text{TiOSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$), τετραένυδρο οξικό μαγγάνιο (II) ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) και υδροξείδιο του αμμωνίου (25% NH_4OH).

Εφαρμόστηκε μέθοδος συν-κατακρήμνισης για την παρασκευή νανοσωματιδίων TiO_2 με πρόσμιξη Mn με μοριακή αναλογία 0,04 wt%. Το ντοπαρισμένο διοξείδιο του τιτανίου κατακρημνίστηκε σε pH~7 από υδατικό διάλυμα ένυδρου οξυθειικού τιτανίου TiOSO_4 (IV) και πρόσμιξης με την προσθήκη αμμωνίας. Μετά από γήρανση του εναιωρήματος όλη τη νύχτα, το ίζημα διηθήθηκε και ξηράνθηκε υπό αέρα στους 373K. Το υπόλειμμα συνθλίβεται σε λεπτή σκόνη και πυρώνεται σε κλίβανο στους 973K για 3 h.

Το PDMS που ωριμάζει με υγρασία, σχηματίζει ένα γρήγορο, διαφανές δέρμα στην επιφάνεια όταν εφαρμόζεται και έχει καλές μηχανικές ευκαμψίες και ιδιότητες αυτοεπιπεδώματος. Χρησιμοποιήθηκαν όπως ελήφθησαν οξικός αιθυλεστέρας και βαφή μοντέλου MB (Sigma Aldrich). Για τα διαλύματα χρωστικής Methylene Blue (MB) χρησιμοποιήθηκε απεσταγμένο νερό Milli-Q.

Τα υφάσματα διαχωρίστηκαν σε 5 τρυβλία πριν την εφαρμογή του TiO_2 . Το κάθε τρυβλίο περιείχε 5 τετράγωνα μικρά κομμάτια από κάθε ύφασμα και σε κάθε τρυβλίο τα υφάσματα είχαν διαφορετική περιεκτικότητα. Τα τετράγωνα κομμάτια κόπηκαν και ζυγίστηκαν καθώς έγινε και μέτρηση των διαστάσεων τους. Στο πέμπτο τρυβλίο δεν διεξείχθη ο εμποτισμός των κομματιών διότι αποτελεί το τρυβλίο ελέγχου (μάρτυρας). Συνολικά προέκυψαν 25 κομμάτια ύφασμα όπως παρουσιάζονται και στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Δείγματα υφασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη

Τρυβλία	Κομμάτια	Προέλευση	Αναλογία
1 ^ο	5	Ύφασμα PDMS/ TiO_2	90/10
2 ^ο	5	Ύφασμα PDMS/ TiO_2	100/0
3 ^ο	5	Ύφασμα PDMS/ TiO_2	50/50
4 ^ο	5	Ύφασμα PDMS/ TiO_2	75/25
5 ^ο	5	Ύφασμα PDMS/ TiO_2	50/50W
Μάρτυρας	5	Χωρίς Εμποτισμό	

Τα βαμβακερά υφάσματα (μέγεθος δείγματος $3 \times 3 \text{ cm}^2$) υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με μια απλή τεχνική επικάλυψης ψεκασμού από το ΙΗΔΛ (Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ) του ΙΤΕ (Ιδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας). Πρώτα, ένα διάλυμα PDMS παρασκευάστηκε σε οξικό αιθυλεστέρα και στη συνέχεια τα NPs TiO_2 :Mn αναμίχθηκαν με το διάλυμα PDMS σε διαφορετικές αναλογίες βάρους, διατηρώντας την τελική συγκέντρωση όλων των διαλυμάτων σε 1% κ.β.

Παρασκευάστηκαν διαφορετικές αναλογίες PDMS προς TiO_2 , όπως 100:0 (δηλαδή NPs0), 90:10 (NPs10), 75:25 (NPs25) και 50:50 (NPs50). Εδώ, το δείγμα NPs0 περιέχει 1,00g PDMS σε 100 mL οξικού αιθυλεστέρα, με αποτέλεσμα συγκέντρωση $C_{\text{PDMS}} = 1_{\text{g}}/100_{\text{ml}} = 1\% \text{ w/V}$, ενώ για το δείγμα NPs50, 0,50g PDMS αναμείχθηκε με ίσο βάρος νανοσωματιδίων σε 100 mL διαλύτη, επίσης διατηρώντας τη συγκέντρωση σταθερή σε 1% κ.β. Παρατηρήθηκε ότι τα νανοσωματίδια σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 50% κατά βάρος αρχίζουν να συσσωματώνονται και δεν προκαλούν καμία βελτίωση στις λειτουργικές ιδιότητες.

Κατά τη διάρκεια της επίστρωσης ψεκασμού, η απόσταση του ακροφύσιου από το ύφασμα και η πίεση ψεκασμού διατηρήθηκαν στα 15cm & 2,5bar αντίστοιχα. Οι κύκλοι ψεκασμού ακολουθήθηκαν από ξήρανση του υφάσματος με χρήση πυροβόλων όπλων, διατηρώντας μια ξηρή πρόσκρουση 6% - 7% σε σχέση με το βάρος των παρθένων υφασμάτων, που αντιστοιχούσε σε μαζική φόρτωση 1,00 - 1,26 mg / cm².

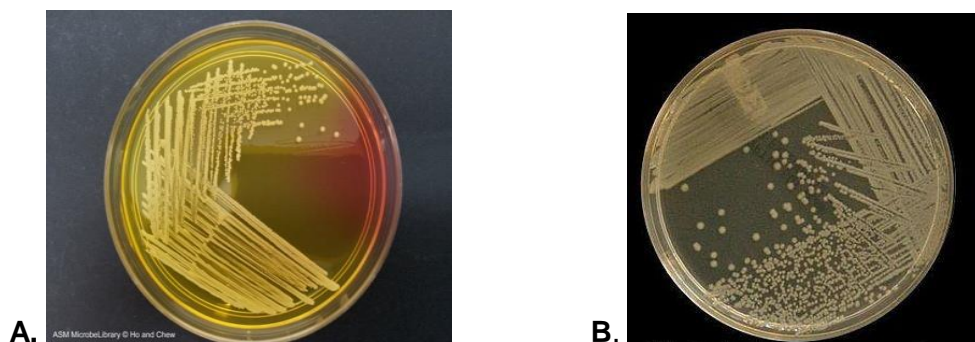
3.2.2 Δημιουργία βακτηριακών εναιωρημάτων

Κατά την πειραματική διαδικασία δημιουργήθηκαν βακτηριακές υγρές καλλιέργειες (εναιωρήματα των βακτηρίων) για τις αντιβακτηριακές δοκιμές.

Σε μία μικρή κωνική φιάλη, προετοιμάστηκε διάλυμα NaCl με περιεκτικότητα 0,7% w/v, το οποίο είχε προηγουμένως παρασκευαστεί και αποθηκευτεί στο ψυγείο. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων από την στερεή καλλιέργεια (εικόνα 11) με χρήση βαμβακοφόρου στυλεού. Τα δείγματα αναμείχθηκαν με το διάλυμα NaCl.

Στη συνέχεια, έλαβε χώρα η διαδικασία της φωτομέτρησης στα 600 nm, με σκοπό την επίτευξη συγκέντρωσης του τελικού διαλύματος στα 10⁵ CFUs/mL, σύμφωνα με το πρωτόκολλο. Για τον υπολογισμό της κατάλληλης συγκέντρωσης, εφαρμόστηκε ο νόμος της αραίωσης. Στο φωτόμετρο, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της οπτικής απορρόφησης έως ότου η τιμή έφτανε 0,1 που αντιστοιχεί σε 10⁸ CFUs/mL. Κατόπιν, ακολουθούσαν

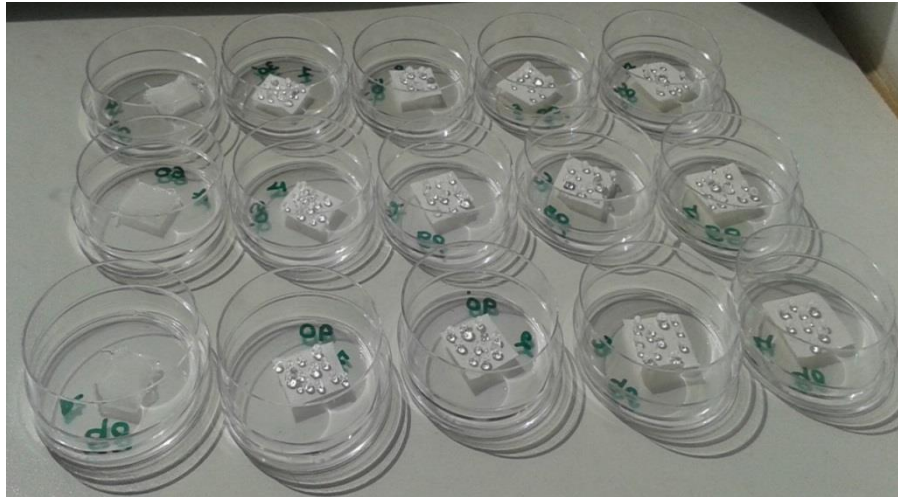
δεκαδικές αραιώσεις του εναιωρήματος με τη χρήση του διαλύματος NaCl 0,7% w/v μέχρι τη συγκέντρωση 10^5 CFUs/mL.



Εικόνα 11. Καλλιέργεια *S. aureus* (A) και *K. pneumoniae* (B).

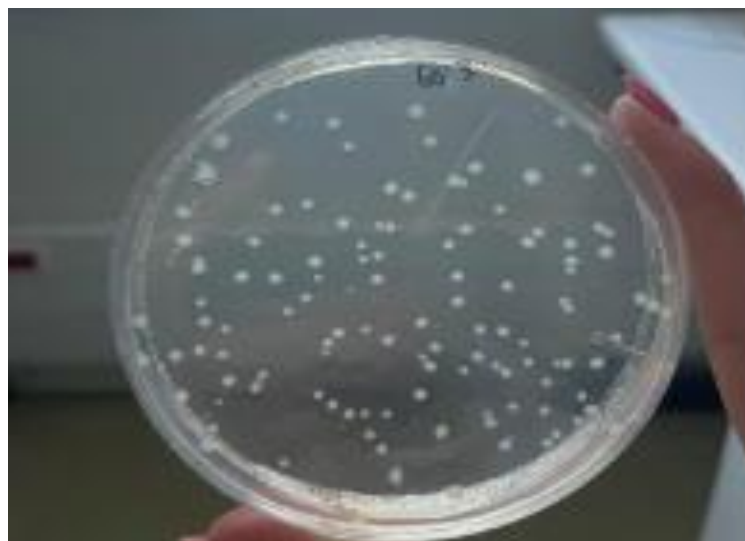
3.2.3 Διαδικασία φωτοκατάλυσης και μετρήσεων.

Κάθε δείγμα υφάσματος ($d=5\text{cm}$) εμποτίστηκε με 1mL του βακτηριακού εναιωρήματος. Μετά τον εμβολιασμό προστέθηκαν 100 mL, 0,7% w/v NaCl και το δείγμα εκτέθηκε υπό φυσικό ηλιακό φως. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Πολυτεχνείο Κρήτης ($38^{\circ}31' \text{ B} - 24^{\circ}04' \text{ A}$), σε έντονες ηλιόλουστες ημέρες. Τα εύρη της ηλιακής ακτινοβολίας και της θερμοκρασίας σύμφωνα με τον μετεωρολογικό σταθμό του Πανεπιστημίου ήταν $9.29\text{-}13.84 \text{ W/m}^2$ και $31.0\text{-}32.2^{\circ}\text{C}$, αντίστοιχα.



Εικόνα 12. Εμποτισμένα Υφάσματα με Μικροοργανισμούς σε τρυβλία Petri

Ακολούθησε δειγματοληψία στους εξής χρόνους: 0, 30, 60, 90 και 120 min και επίστρωση σε θρεπτικό υλικό nutrient agar. Τα τρυβλία επώστηκαν στους 37°C για 20-24 h και μετά πραγματοποιήθηκε η καταμέτρηση των αποικιών.



Εικόνα 13. Καταμέτρηση Αποικιών

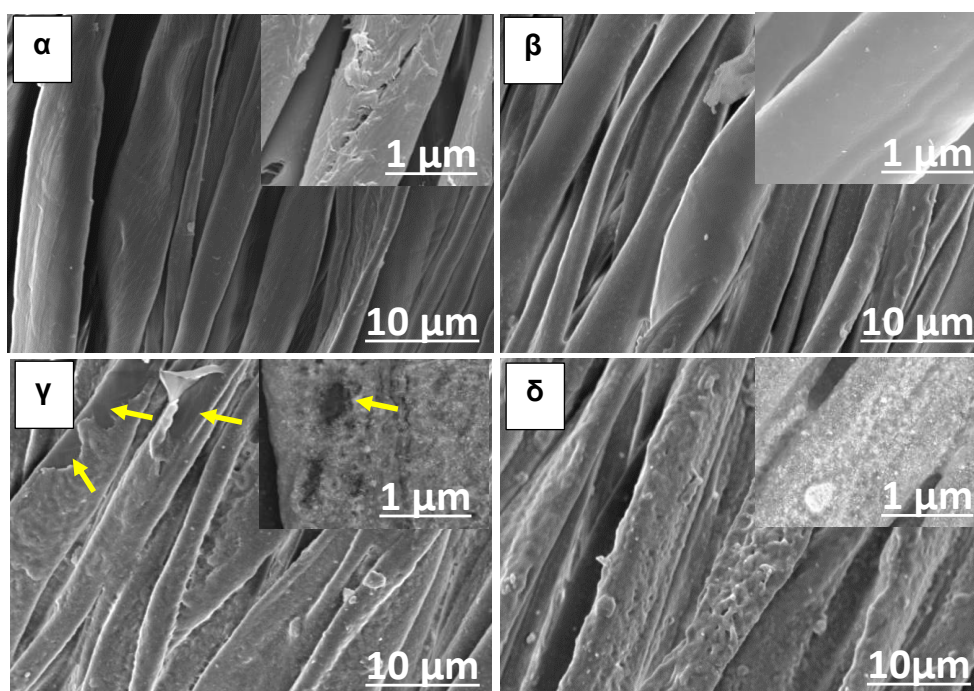
Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα Dark και Control στα οποία ακολουθήθηκαν οι ίδιες διεργασίες με τη διαφορά πως στο Dark πείραμα τα υφάσματα δεν τοποθετήθηκαν στον ήλιο αλλά σε μέρος με απόλυτη συσκότιση ενώ στο πείραμα Control το ύφασμα δεν είχε εμποτιστεί με τον φωτοκαταλύτη TiO_2 .

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα υφάσματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη παρασκευάστηκαν στο Istituto Italiano di Tecnologia (Genova), ενώ οι νανοκαταλύτες TiO_2 ντοπαρισμένοι με μαγγάνιο ($\text{TiO}_2:\text{Mn}$) συντέθηκαν στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ (ITE – Ηράκλειο Κρήτης). Ο χαρακτηρισμός των καταλυτών και οι λεπτομερείς ιδιότητες των υφασμάτων αναφέρονται στην ερευνητική εργασία των Zahid et al. (2018). Ενδεικτικά, στην παρούσα εργασία αναφέρονται συνοπτικά κάποια στοιχεία όσον αφορά στις ιδιότητες των υφασμάτων.

Στην εικόνα 14 παρουσιάζονται φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) των υφασμάτων βαμβακιού (αρχικά και επικαλυμμένα, με διαφορετικά ποσοστά κατά βάρος νανοσωματιδίων $\text{TiO}_2:\text{Mn}$). Όπως φαίνεται, το αρχικό (pristine) ύφασμα αποτελείται από ένα δίκτυο κυτταρινούχων (βαμβακερών) ινών με κάποιες ανομοιογενείς μικροϊνικές δομές, λόγω φθοράς από την τριβή κατά τη διάρκεια της παραγωγής. Αντιθέτως, το δείγμα με το συνδεδετικό PDMS παρουσιάζει μία πολύ λεία και ομοιόμορφη πολυμερική επίστρωση και το PDMS επικαλύπτει κάθε ίνα.

Στην περίπτωση ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων (NPs), τα νανοσωματίδια $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ αρχίζουν να εμφανίζονται στις επιφάνειες. Όπως φαίνεται στην εικόνα 14γ, η επιφάνεια του δείγματος **NPs25** παρουσιάζει ομοιόμορφη κατανομή νανοσωματιδίων πάνω στις επιμέρους ίνες. Ωστόσο, σε αυτό το επίπεδο ενσωμάτωσης NPs, κάποιες ίνες δεν έχουν ακόμη πλήρη κάλυψη και παραμένουν ακάλυπτα τμήματα ινών (υποδεικνύονται με βέλη στο Σχήμα 1γ). Πλήρης κάλυψη των ινών επιτυγχάνεται σε ποσοστό κατά βάρος περίπου 50%, όπως φαίνεται στην εικόνα 14δ. Παρατηρείται κάποια συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων στην επεξεργασμένη επιφάνεια, χωρίς όμως να επηρεάζονται οι φυσικές ιδιότητες των υφασμάτων.



Εικόνα 14. Εικόνες SEM α) μη επεξεργασμένου βαμβακερού υφάσματος, β) δείγματος με το συνδετικό PDMS χωρίς NPs καταλύτη, γ) δείγματος PDMS/TiO₂ 75/25 (NPs25) (οι ακάλυπτες ζώνες υποδεικνύονται με βέλη) και δ) δείγματος PDMS/TiO₂ 50/50 (NPs50). Επίσης, παρέχονται οι εικόνες SEM υψηλότερης ανάλυσης (ένθετα) για καλύτερη αποτίμηση.

4.1 Αδρανοποίηση των βακτηριακών στελεχών στα αρχικά (pristine) υφάσματα προ επεξεργασίας.

Προκαταρκτικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν, προκειμένου να ελεγχθεί η ενδεχόμενη αντιβακτηριακή δράση των βαμβακερών υφασμάτων προ οποιασδήποτε επεξεργασίας υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός. Η ποσοστιαία μείωση (R%) βακτηριακού πληθυσμού των *S. aureus* και *K. Pneumoniae* υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$R\% = \left(\frac{(A-B)}{A} \right) * 100 \text{ όπου,}$$

R: Η μείωση του βακτηριακού πληθυσμού.

A: Αρχικός πληθυσμός βακτηρίων.

B: Τελικός πληθυσμός βακτηρίων.

Μια μείωση κατά 3 Log θεωρείται ως 100% βακτηριακή μείωση. Ένα ποσοστό μείωσης μικρότερο από 50% αντιστοιχεί σε απουσία αντιβακτηριακής δράσης, μεταξύ 50% και 90% σε σημαντική αντιβακτηριακή δράση και πάνω από 90% σε ισχυρή (σημαντική) αντιβακτηριακή δράση.

Στον Πίνακα 3, παρουσιάζεται η ποσοστιαία βακτηριακή μείωση των *S.aureus* και *K. pneumoniae* στα αρχικά βαμβακερά υφάσματα, κάτω από φυσικό ηλιακό φως. Όπως εύκολα διαπιστώνεται, το βαμβακερό ύφασμα από μόνο του δεν αδρανοποιεί ιδιαίτερα τα βακτήρια, ούτε υπό ηλιακή ακτινοβολία. Τα δύο είδη βακτηρίων δεν παρουσίασαν ουσιαστική μείωση του πληθυσμού τους κατόπιν 120 min έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία. Αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα και χωρίς την παρουσία κάποιου οξειδωτικού μέσου, δεν καθίσταται εφικτή η αδρανοποίηση βακτηριακών στελεχών, ιδιαίτερα των συγκεκριμένων ειδών που θεωρούνται από τα πιο ανθεκτικά στο περιβάλλον. Παράλληλοι έλεγχοι που έγιναν στο σκοτάδι είχαν ως αποτέλεσμα οι βακτηριακοί πληθυσμοί να παραμείνουν σταθεροί στο διάστημα των 120 min.

Πίνακας 3. Βακτηριακή μείωση % του *S. aureus* και του *K. pneumoniae* σε βαμβακερά υφάσματα χωρίς την παρουσία καταλύτη (μάρτυρες), κάτω από το φυσικό ηλιακό φως.

Βακτηριακό Στέλεχος	Μείωση βακτηριακού πληθυσμού % σε 30 min	Μείωση βακτηριακού πληθυσμού % σε 60 min	Μείωση βακτηριακού πληθυσμού % σε 90 min	Μείωση βακτηριακού πληθυσμού % σε 120 min
<i>Staphylococcus aureus</i>	0,9	1	1,1	1,1
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	0	0,3	0,4	0,4

4.2 Αποτελέσματα αδρανοποίησης για *K. pneumoniae* σε υφάσματα εμποτισμένα με TiO_2 :Μη υπό το ηλιακό φως.

Για την αξιολόγηση της αντιμικροβιακής δράσης των επεξεργασμένων υφασμάτων έναντι της *Klebsiella pneumoniae*, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα έκθεσης στο ηλιακό φως (30, 60, 90 και 120 min), καθώς και σε συνθήκες σκοταδιού. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα ποσοστά μείωσης του βακτηριακού πληθυσμού για κάθε συνθήκη και κάθε διαφορετική αναλογία περιεκτικότητας TiO_2 :Μη στα υφάσματα. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν τη σταδιακή και έντονη αδρανοποίηση

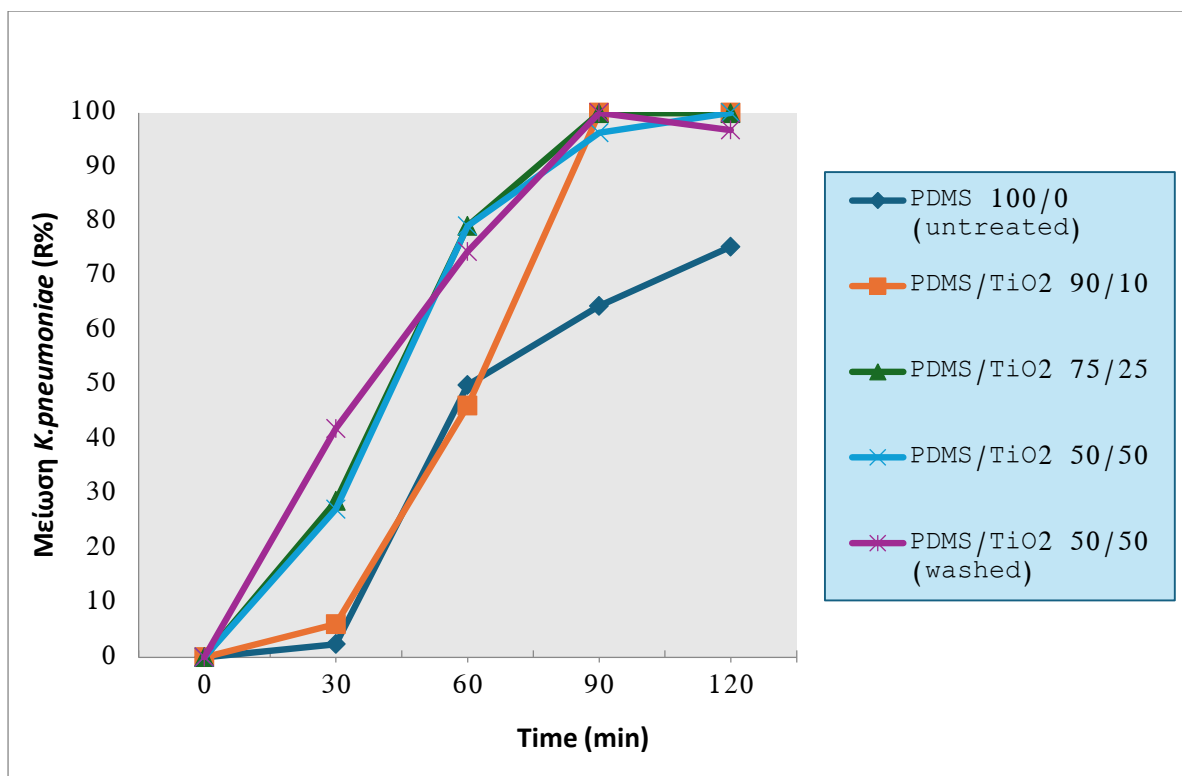
του βακτηρίου υπό την επίδραση του φωτός, με σαφή διαφοροποίηση της αποτελεσματικότητας ανάλογα με την αναλογία του καταλύτη.

Πίνακας 4. Ποσοστά μείωσης *K. pneumoniae*.

Μείωση πληθυσμού της <i>K. pneumoniae</i> (%) σε συνάρτηση με το χρόνο (min)						
ΣΥΝΘΗΚΕΣ			30 min	60 min	90 min	120 min
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΚΟΤΟΥΣ		0	0	0	0	0
ΦΥΣΙΚΟ ΗΛΙΑΚΟ ΦΩΣ	PDMS 100/ 0 (μη εμποτισμένο)	0	2.4	50.0	64.5	75.4
	PDMS/TiO ₂ 90/10	0	6.1	46.2	100.0	100.0
	PDMS/TiO ₂ 75/25	0	28.7	79.2	99.9	99.9
	PDMS/TiO ₂ 50/50	0	27.2	79.2	96.3	100.0
	PDMS/TiO ₂ 50/50 (πλυμένο)	0	42.0	74.5	85.6	96.8

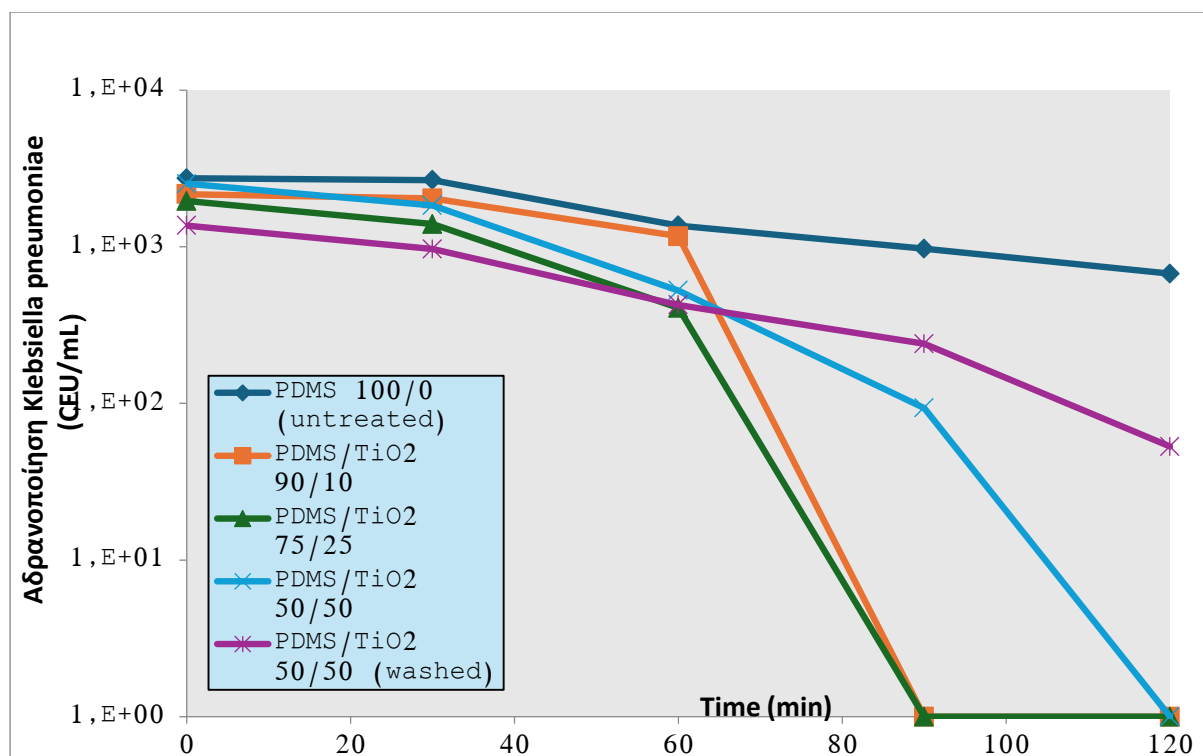
Όλα τα υφάσματα που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία δεν παρουσίασαν καμία αντιβακτηριακή δράση στο σκοτάδι, καθώς δεν λαμβάνει χώρα φωτοκαταλυτική αντίδραση απουσία του φωτός.

Ωστόσο, οι βακτηριακοί πληθυσμοί υφίστανται σημαντική μείωση υπό το φως του ήλιου, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 1. Συγκρίνοντας όλα τα δείγματα υφάσματος, αυτό που δεν περιείχε καταλύτη έδειξε τη μικρότερη αντιβακτηριακή δράση.



Διάγραμμα 1: Μείωση (%) πληθυσμού της *K. pneumoniae* σε διαφορετικό επεξεργασμένο δείγμα υπό φυσικό ηλιακό φως.

Στο διάγραμμα αδρανοποίησης που ακολουθεί, απεικονίζεται η αδρανοποίηση του βακτηρίου *K. pneumoniae* σε συνάρτηση με τον χρόνο (Διάγραμμα 2). Παρατηρείται ότι με την πάροδο του χρόνου οι συγκεντρώσεις μειώνονται αναλογικά, σε όλα τα υφάσματα, ακόμα και σε εκείνο το οποίο δεν περιέχει TiO_2 , απλά με μικρότερο ρυθμό.



Διάγραμμα 2: Αδρανοποίηση *K. pneumoniae*

Το δείγμα PDMS 100/0 (untreated), χωρίς ενσωματωμένα νανοσωματίδια, επιτυγχάνει μείωση 75,4% στον πληθυσμό της *K. pneumoniae* μετά από 120 min έκθεσης στο ηλιακό φως. Αυτή η μείωση στον αριθμό των βακτηρίων μπορεί να αποδοθεί στο ηλιακό φως, το οποίο —ανάλογα με την έντασή του— μπορεί να απενεργοποιήσει ένα πολύ μικρό ποσοστό του βακτηριακού πληθυσμού. Η υπεριώδης ακτινοβολία τύπου UV-A & UV-B μπορεί να προκαλέσει βλάβες στα βακτήρια μέσω της απορρόφησής της από κυτταρικά συστατικά που ονομάζονται ενδοκυτταρικά χρωμοφόρα. Αυτή η απορρόφηση οδηγεί στη δημιουργία δραστικών οξειδωτικών ριζών (reactive oxygen species – ROS), οι οποίες με τη σειρά τους προκαλούν υπεροξείδωση λιπιδίων και βλάβες στο DNA (Malato et al., 2016).

Ωστόσο, αυτό που έχει σημασία είναι ότι τέτοια αδρανοποίηση φτάνει σε επιθυμητά επίπεδα (99%) μόνο μετά από μεγάλα χρονικά διαστήματα, τα οποία συχνά υπερβαίνουν

τις 6 h έκθεσης στον ήλιο (Malato et al., 2009). Ο χρόνος είναι πάντα σημαντική παράμετρος όταν πρόκειται για βακτηριακή αδρανοποίηση, λαμβάνοντας υπόψη και την πιθανή ανάπτυξη ανθεκτικότητας κάτω από τις εκάστοτε ελεγχόμενες συνθήκες. Συνεπώς, τα αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα θα πρέπει να είναι ικανά να εξαλείφουν τους παθογόνους μικροοργανισμούς σε σύντομα χρονικά διαστήματα.

Τα υπόλοιπα δείγματα με υψηλότερα ποσοστά κατά βάρος νανοσωματιδίων $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ παρουσιάζουν σημαντική μείωση στον βακτηριακό πληθυσμό της *K. pneumoniae*, ο οποίος φαίνεται σε πολλές περιπτώσεις να αδρανοποιείται πλήρως στο διάστημα των 120 min.

Τα τελικά συμπεράσματα από την μελέτη αυτού του βακτηρίου είναι τα παρακάτω:

- Τα υφάσματα με υψηλότερες αναλογίες TiO_2 (50/50 και 75/25) παρουσιάζουν καλύτερη αντιβακτηριακή δράση έναντι του *K. pneumoniae*, πιθανόν λόγω της μεγάλης ποσότητας σε τιτάνιο.
- Η επεξεργασία των υφασμάτων με NPs $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ έχει σημαντικό αντίκτυπο στην αδρανοποίηση του μικροβίου, ενώ η έκθεση σε ηλιακό φως επιταχύνει την αδρανοποίηση.
- Τα πλυμένα υφάσματα παραμένουν αποτελεσματικά, αν και η αδρανοποίηση ξεκινά αργότερα σε σύγκριση με τα μη πλυμένα. Έτσι, καθίσταται εμφανές πως η επικάλυψη με TiO_2 σε διαφορετικές αναλογίες επηρεάζει την αντιβακτηριακή ιδιότητα του υφάσματος με διαφορετικό τρόπο.

4.3 Αποτελέσματα αδρανοποίησης για *S. aureus* σε υφάσματα εμποτισμένα με $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ υπό το ηλιακό φως.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα των επεξεργασμένων υφασμάτων έναντι του *S. aureus*, ενός Gram-θετικού παθογόνου βακτηρίου. Όπως και στην περίπτωση της *K. pneumoniae*, τα δείγματα εκτέθηκαν σε ηλιακό φως για χρονικά διαστήματα έως 120 min, ενώ πραγματοποιήθηκαν και έλεγχοι σε συνθήκες σκοταδιού. Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται τα ποσοστά μείωσης του βακτηριακού πληθυσμού ανά

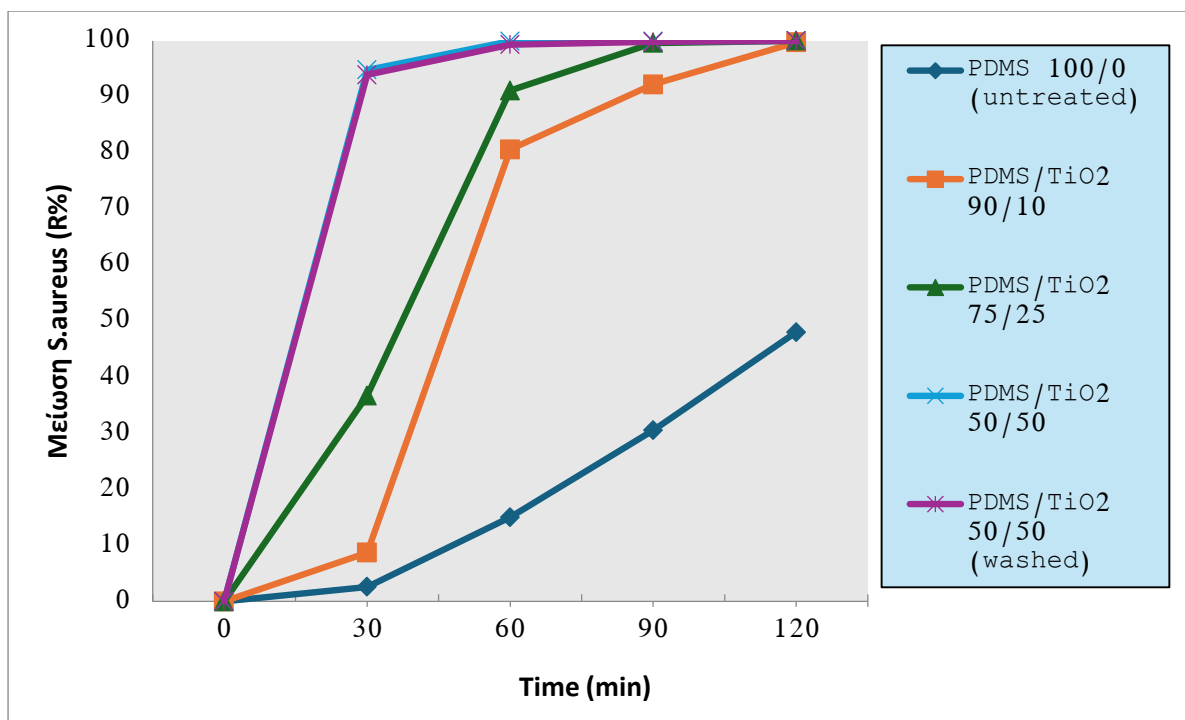
χρονική στιγμή για τις διάφορες αναλογίες PDMS/TiO₂ :Mn. Τα αποτελέσματα δείχνουν σαφή βακτηριοκτόνο δράση, με υψηλά ποσοστά μείωσης ιδιαίτερα μετά τα 60 min έκθεσης.

Πίνακας 5. Ποσοστά μείωσης *S. aureus*.

Μείωση πλυθισμού του <i>S. aureus</i> (%) σε συναρτήση με το χρόνο (min)						
ΣΥΝΘΗΚΕΣ		0 min	30 min	60 min	90 min	120 min
ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΚΟΤΟΥΣ		0	0	0	0	0
ΦΥΣΙΚΟ ΗΛΙΑΚΟ ΦΩΣ	PDMS 100/ 0 (μη εμποτισμένο)	0	2.6	15.0	30.5	48.0
	PDMS/TiO ₂ 90/10	0	8.7	80.6	92.2	99.7
	PDMS/TiO ₂ 75/25	0	36.7	91.1	99.6	100.0
	PDMS/TiO ₂ 50/50	0	94.8	99.9	99.9	100.0
	PDMS/TiO ₂ 50/50 (πλυμένο)	0	93.9	99.3	99.8	100.0

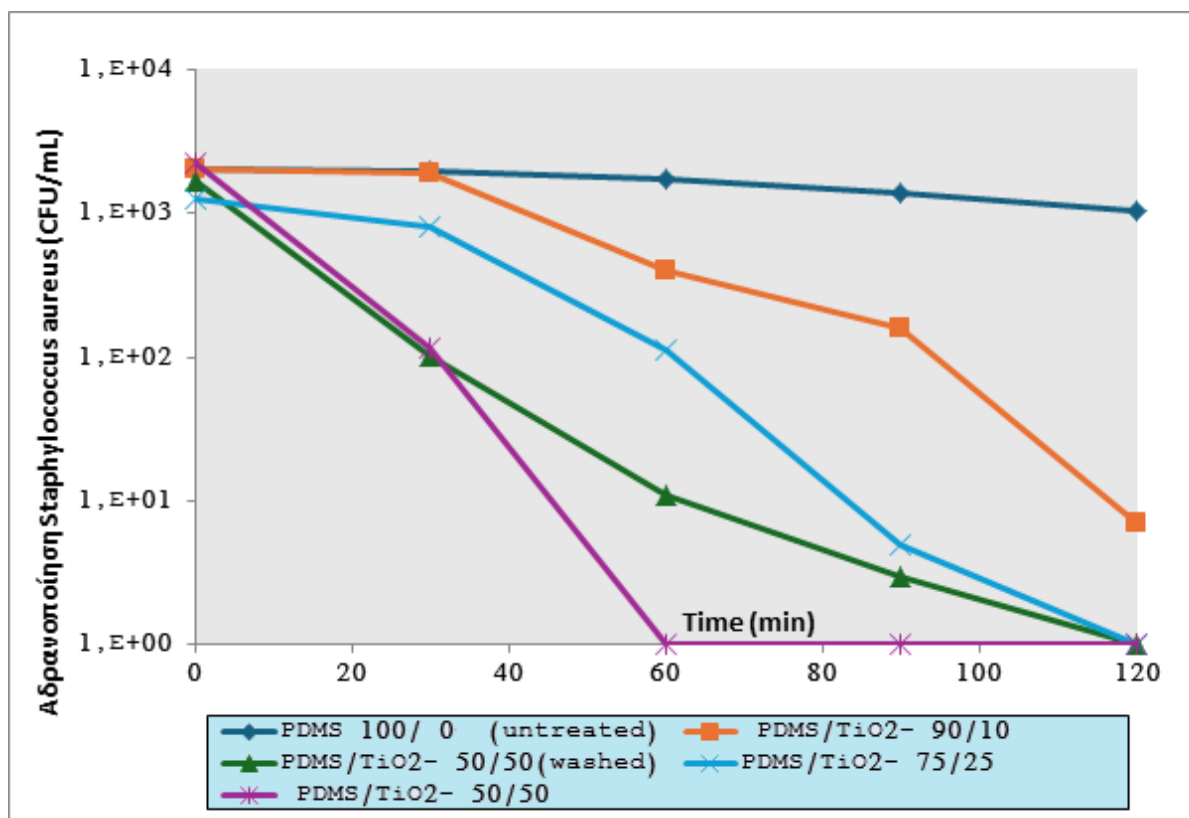
Όλα τα υφάσματα που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία δεν παρουσίασαν καμία αντιβακτηριακή δράση στο σκοτάδι, καθώς δεν λαμβάνει χώρα φωτοκαταλυτική αντίδραση απουσία του φωτός.

Ωστόσο, οι βακτηριακοί πληθυσμοί υφίστανται σημαντική μείωση υπό το φως του ήλιου, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 4. Συγκρίνοντας όλα τα δείγματα υφάσματος, αυτό που δεν περιείχε καταλύτη έδειξε τη μικρότερη αντιβακτηριακή δράση.



Διάγραμμα 3 : Μείωση (%) πληθυσμού του *S. aureus* σε διαφορετικό επεξεργασμένο δείγμα υπό φυσικό ηλιακό φως.

Στο διάγραμμα αδρανοποίησης που ακολουθεί, απεικονίζεται το ποσοστό μείωσης του βακτηρίου *S.aureus* σε συνάρτηση με τον χρόνο (Διάγραμμα 5). Παρατηρείται ότι με την πάροδο του χρόνου οι συγκεντρώσεις μειώνονται αναλογικά, σε όλα τα υφάσματα, ακόμα και σε εκείνο το οποίο δεν περιέχει TiO_2 , απλά με μικρότερο ρυθμό.



Διάγραμμα 4 : Αδρανοποίηση *S. aureus*.

Σύμφωνα με τα διαγράμματα το δείγμα PDMS/TiO₂-90/10 εμφανίζει 80% μείωση του πληθυσμού του *S. aureus* (θετικό κατά Gram βακτήριο) μέσα στα πρώτα 60 min. Τα δείγματα PDMS/TiO₂-50/50 και PDMS/TiO₂-50/50 washed μείωσαν σχεδόν 100% τον πληθυσμό του *S. aureus* στον ίδιο χρόνο, ενώ το δείγμα PDMS/TiO₂-75/25 πέτυχε αυτό το επίπεδο μετά από 90 min.

Τα αποτελέσματα αυτά, και σε σύγκριση με την αδρανοποίηση της *K. pneumoniae*, υπογραμμίζουν την ανθεκτικότητα και την ανοχή των Gram-αρνητικών βακτηρίων, φαινόμενο που αναφέρεται συχνά σε φωτοκαταλυτικές μελέτες απολύμανσης, λόγω της εξωτερικής μεμβράνης που διαθέτουν. Η μεμβράνη αυτή αποτελεί την πρώτη γραμμή άμυνας ενάντια στις παραγόμενες ελεύθερες ρίζες και καθορίζει τον βαθμό μέχρι τον οποίο επιτυγχάνεται διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης (Zahid et al., 2018). Ως εκ τούτου,

παρατηρείται χαμηλότερο ποσοστό μείωσης στις αντιβακτηριακές δοκιμές έναντι της *K. pneumoniae*.

Τα τελικά συμπεράσματα καταδεικνύουν ότι:

- Το υφάσμα με αναλογία TiO_2 50/50, εμφανίζει την καλύτερη αντιβακτηριακή δράση έναντι του *S. aureus*, καθώς επιτυγχάνει την πιο γρήγορη και πλήρη αδρανοποίηση του βακτηρίου.
- Τα υφάσματα με μικρότερες αναλογίες TiO_2 (όπως το 75/25) είναι επίσης αποτελεσματικά, αλλά με πιο αργή και λιγότερο πλήρη δράση.
- Τα μη επεξεργασμένα υφάσματα (PDMS 100/0) δεν παρουσιάζουν σημαντική αδρανοποίηση, κάτι που καταδεικνύει τη σημασία της παρουσίας NPs $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ για την αντιβακτηριακή ιδιότητα.

Τελικά είναι φανερό ότι τα NPs $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην αδρανοποίηση του *S. aureus*, ενώ οι ορισμένες αναλογίες συγκεντρώσεων προσφέρουν ταχύτερη και πιο αποτελεσματική δράση.

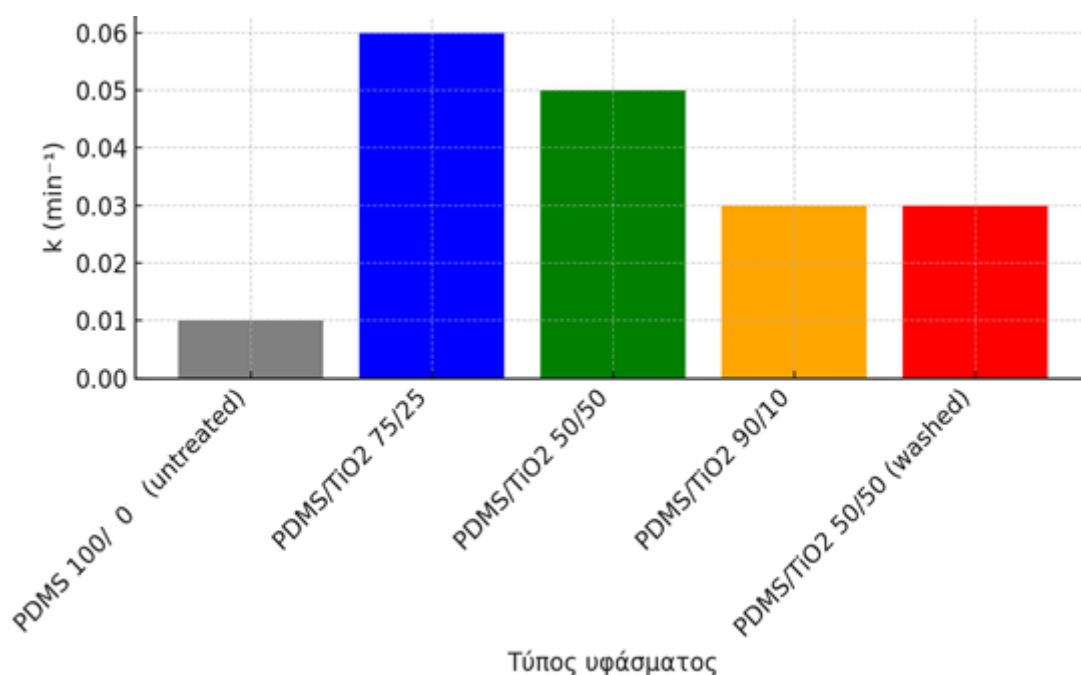
4.4 Κινητική σταθερά αδρανοποίησης των βακτηρίων

Στα παρακάτω διαγράμματα (5 και 6) παρουσιάζονται τα κινητικά δεδομένα, όσον αφορά στην αδρανοποίηση των δύο υπό μελέτη βακτηρίων υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός και παρουσία των βαμβακερών υφασμάτων.

Οι ρυθμοί αδρανοποίησης και των δύο βακτηρίων (όπως φαίνεται και από τα προηγούμενα διαγράμματα) μπορούσαν να προσαρμοστούν ικανοποιητικά σε μια κινητική εξίσωση πρώτης τάξης, σύμφωνα με το μοντέλο Chick-Watson. Οι τιμές των κινητικών σταθερών k υπολογίστηκαν με τη σχεδίαση του λογαρίθμου της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης βακτηρίων σε σχέση με τον χρόνο και τη λήψη της κλίσης των προκυπτουσών ευθειών γραμμών. Για την εκτίμηση της συσχέτισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου Chick-Watson χρησιμοποιήθηκε γραμμική

παλινδρόμηση. Η τιμή της σταθεράς k σε κάθε περίπτωση εξαρτάται τόσο από τα χαρακτηριστικά των μικροοργανισμών όσο και από τις συνθήκες αδρανοποίησης. Συγκεκριμένα, υψηλότερες τιμές της σταθεράς k υποδηλώνουν ταχύτερη και αποτελεσματικότερη αδρανοποίηση των βακτηρίων.

Στο διάγραμμα 5 παρουσιάζονται οι τιμές της κινητικής σταθεράς k (min^{-1}) για την αδρανοποίηση της *K. pneumoniae* για διαφορετικούς τύπους υφάσματος επεξεργασμένων με PDMS/TiO₂.

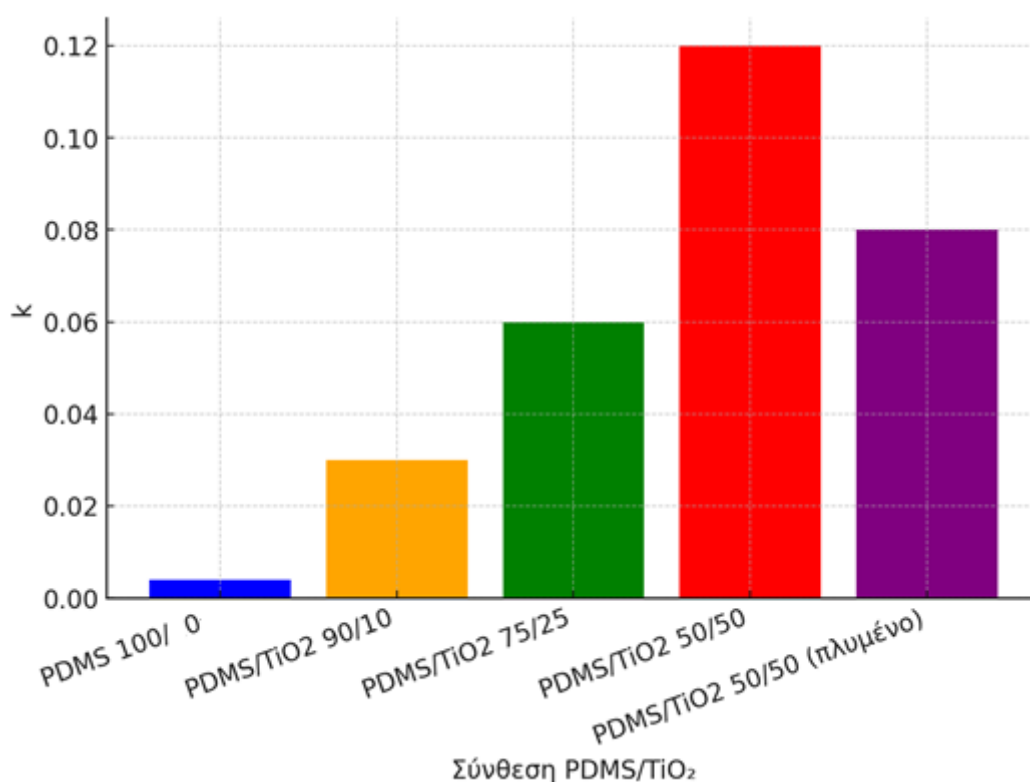


Διάγραμμα 5: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης k για *K.pneumoniae* υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός και των υφασμάτων.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η επεξεργασία των υφασμάτων με TiO₂ ενισχύει σημαντικά την αδρανοποίηση της *K. pneumoniae*, με την αναλογία 75/25 να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Η αναλογία 50/50 ακολουθεί, επιδεικνύοντας επίσης ισχυρή αντιβακτηριακή δράση. Η διαδικασία πλύσης φαίνεται να μειώνει την απόδοση, γεγονός που υποδηλώνει ότι το TiO₂ ενδέχεται να μην είναι πλήρως

σταθεροποιημένο στο υλικό. Παρ' όλα αυτά, τα πλυμένα υφάσματα εξακολουθούν να διατηρούν σημαντικό επίπεδο αντιβακτηριακής δραστηριότητας.

Στο διάγραμμα 6 παρουσιάζονται οι τιμές της κινητικής σταθεράς k (min^{-1}) για την αδρανοποίηση του *S. aureus* για διαφορετικούς τύπους υφάσματος επεξεργασμένων με PDMS/TiO₂.



Διάγραμμα 6: Κινητική σταθερά αδρανοποίησης k για *S. aureus* υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός και των υφασμάτων.

Ανακύπτει το συμπέρασμα, πως η προσθήκη νανοσωματιδίων TiO₂ αυξάνει την ικανότητα αδρανοποίησης του *S.aureus*, με την αναλογία 50/50 να είναι η πιο αποδοτική. Σε αντίθεση με την *K.pneumoniae*, όπου η αναλογία 75/25 ήταν η πιο αποτελεσματική, σε αυτή την περίπτωση αποδεικνύεται ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση TiO₂ (50/50) προσφέρει

μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Η πλύση μειώνει μερικώς τη δραστηριότητα, αλλά δεν την εξουδετερώνει.

4.5 Σύγκριση βακτηριακών στελεχών *S. aureus* και *K. pneumoniae*

Σε αυτή την μελέτη εξετάστηκε η αντιβακτηριακή ιδιότητα των βαμβακερών υφασμάτων επικαλυμμένα με NPs $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ εναντίον δύο διαφορετικών ειδών βακτηριδίων: την *K. pneumoniae* (Gram-) και το *S. aureus* (Gram+). Αυτά παρουσιάζουν διαφορετική βακτηριακή δομή και αυτό είναι φανερό ότι μπορεί να επηρεάσει τον τρόπο που κάθε βακτήριο αντιδρά σε εξωτερικούς παράγοντες, όπως τα νανοσωματίδια του TiO_2 και το ηλιακό φως. Εδώ, τα ενσωματωμένα NPs $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ κατά την έκθεση στο ηλιακό φως οδηγεί στην παραγωγή οξειδωτικών ριζών (OH^\bullet) και υπεροξειδίων (O_2^-), τα οποία με τη σειρά τους προκαλούν οξειδωτικό στρες στα βακτήρια, διάτρηση της κυτταρικής μεμβράνης, εξάλειψη ενδοκυτταρικών συστατικά και τελικά τον κυτταρικό θάνατο.

Οι διαφορές των Gram+ και Gram- βακτηρίων, είναι οι εξής :

- Τα Gram+ βακτήρια όπως είναι το *S. aureus*, έχουν ένα παχύ κυτταρικό τοίχωμα πλούσιο σε πεπτιδογλυκάνη(70-90%) και δε διαθέτουν εξωτερική μεμβράνη. Η δομή αυτή τα κάνει πιο ανθεκτικά σε ορισμένα χημικά αλλά πιο ευάλωτα στη φωτοκαταλυτική καταστροφή. Η παχιά πεπτιδογλυκάνη διευκολύνει τη δέσμευση των φωτοκαταλυτικών υλικών όπως το TiO_2 , τα οποία παράγουν ρίζες οξυγόνου υπό φωτισμό UV ή ορατού φωτός. Αυτές οι ρίζες μπορούν να διαπεράσουν το κυτταρικό τοίχωμα και να καταστρέψουν το DNA ή άλλες βασικές λειτουργίες του κυττάρου.
- Αντιθέτως τα Gram- βακτήρια όπως είναι το *K. pneumoniae* έχουν ένα πιο περίπλοκο κυτταρικό τοίχωμα με λεπτότερη πεπτιδογλυκάνη (10-20%) και εξωτερική μεμβράνη που περιέχει λιποπολυσακχαρίτες (LPS). Αυτή η εξωτερική μεμβράνη λειτουργεί ως προστατευτικό φράγμα κάνοντάς τα πιο ανθεκτικά στη φωτοκατάλυση σε

σχέση με τα Gram+. Ωστόσο, τα φωτοκαταλυτικά υλικά μπορούν να παράγουν ρίζες οξυγόνου, οι οποίες επιτίθενται στην εξωτερική μεμβράνη και τελικά καταστρέφουν το κύτταρο.

Συμπερασματικά, τα Gram+ βακτήρια είναι πιο ευαίσθητα στη φωτοκατάλυση λόγω της απουσίας εξωτερικής μεμβράνης και της άμεσης έκθεσης του κυτταρικού τοιχώματος στις ρίζες οξυγόνου. Αντίθετα στα Gram- απαιτείται μεγαλύτερη παραγωγή ριζών οξυγόνου ή περισσότερη ενέργεια για να διαπεραστεί η εξωτερική τους μεμβράνη.

Πίνακας 6. Κινητικές σταθερές αδρανοποίησης k και προσαρμογή γραμμικής παλινδρόμησης (R^2) για τα δύο βακτήρια *S. aureus* και *K. pneumoniae*.

	<i>S. aureus</i>		<i>K. pneumoniae</i>	
	k (min ⁻¹)	R^2	k (min ⁻¹)	R^2
PDMS 100/ 0 (μη εμποτισμένο)	0,004	0,87	0,01	0,93
PDMS/TiO₂ 90/10	0,03	0,89	0,01	0,79
PDMS/TiO₂ 75/25	0,06	0,93	0,06	0,71
PDMS/TiO₂ 50/50	0,12	0,98	0,05	0,80
PDMS/TiO₂ 50/50 (πλυμένο)	0,08	0,97	0,03	0,95

Σύμφωνα με τον Πίνακα 6, οι υψηλότερες τιμές σταθερών ρυθμού καταγράφηκαν με το δείγμα NPs50 ακολουθούμενο από εκείνα των NPs25 και για τα δύο βακτήρια. Επιπλέον, το δείγμα NPs25 δείχνει παρόμοια κινητική αδρανοποίησης για Gram-θετικά και Gram-αρνητικά βακτήρια με τιμή ίση με 0,06 min⁻¹. Πρακτικά, και τα δύο δείγματα παρουσιάζουν

κινητική αντίδρασης πρώτης τάξης και μπορούν να θεωρηθούν ως αποτελεσματικά αντιβακτηριακά υλικά. Ωστόσο, τα δείγματα NPs50 έχουν υψηλότερη τιμή k που είναι $0,12 \text{ min}^{-1}$ για το *S. aureus* σε σύγκριση με $0,05 \text{ min}^{-1}$ για την *K. pneumoniae*. Αυτό μπορεί να επεξεργασθεί ως συνάρτηση της δομής της βακτηριακής μεμβράνης.

Ο συντελεστής παλινδρόμησης R^2 για το δείγμα NPs50 ,είναι 0,80 και 0,98 για την *K. pneumoniae* και *S. aureus*, αντίστοιχα (Πίνακας 6). Αυτή η υψηλότερη τιμή του συντελεστή παλινδρόμησης για το δείγμα NPs50 υποδεικνύει μια καλή συσχέτιση μεταξύ του μοντέλου Chick-Watson και των πειραματικών δεδομένων που υποδεικνύουν εξαιρετικά επαναλήψιμα πειραματικά αποτελέσματα.

4.6 Περαιτέρω αξιολόγηση υφασμάτων εμποτισμένων με καταλύτες

Εκτός από τις αντιβακτηριακές ιδιότητες των υφασμάτων που είναι εμποτισμένα με καταλύτες, διαθέτουν επίσης ικανότητες ως προς την αποικοδόμηση διαφόρων χημικών ενώσεων, όπως οργανικές χρωστικές ουσίες (μπλε του μεθυλενίου, κόκκινο του Κονγκό κ.λπ.) και απομάκρυνση δύσσομων αερίων (αμμωνία, μουστάρδα κ.λπ.) υπό υπεριώδη (UV) ακτινοβολία. Η επιφάνεια των NPs TiO_2 παράγει ρίζες υδροξυλίου (OH^\cdot) και υπεροξειδία (O_2^\cdot) που προκαλούνται από την υπεριώδη ακτινοβολία και αποικοδομούν αυτές τις χημικές ενώσεις. Τα ντοπαρισμένα NPs TiO_2 παρουσιάζουν παρόμοιες αντιβακτηριακές και αυτοκαθαριστικές ιδιότητες με τα αντίστοιχα μη ντοπαρισμένα, αλλά μπορούν επίσης να λειτουργήσουν υπό ορατό φως. Κατά συνέπεια, τα υφάσματα που είναι επικαλυμμένα με ντοπαρισμένα NPs TiO_2 υπόσχονται εφαρμογές σε αδιάβροχα και αντιβακτηριδιακά υφάσματα για τον καθαρισμό του νερού και του αέρα. Αυτά τα υφάσματα μπορούν επίσης να ανακυκλωθούν πολλές φορές χωρίς να απαιτείται διήθηση μετά την επεξεργασία, όπως απαιτείται σε κολλοειδή αιωρήματα.

Σύμφωνα με μελέτες που έχουν διεξαχθεί, πολυεστερικά υφάσματα που περιέχουν NPs TiO_2 ντοπαρισμένα με Cu_2O επιτυγχάνουν αποτελεσματική αποικοδόμηση της χρωστικής μπλε μεθυλενίου υπό ορατό φως (Zaleska, 2008). Οι συγγραφείς διερεύνησαν

την επίδραση διαφορετικών παραμέτρων της *in situ* σύνθεσης (συγκέντρωση, pH) στις ιδιότητες αυτοκαθαρισμού των επεξεργασμένων υφασμάτων. Σε άλλες περιπτώσεις, υφάσματα με Ag/AgBr TiO₂ NPs παρουσίασαν αντιβακτηριακή δράση, ενώ παράλληλα αυξήθηκε κατά 18% η μηχανική τους αντοχή (Imran, et al., 2016). Τέλος, η ενσωμάτωση NPs χαλκού TiO₂ σε ένα βαμβακερό ύφασμα οδήγησε στη χρήση του για φροντίδα τραυμάτων. Ο επίδεσμος τραύματος που προέκυψε επέδειξε βελτιωμένη βιωσιμότητα των κυττάρων και ισχυρή αντίσταση έναντι τόσο των θετικών κατά Gram όσο και των αρνητικών κατά Gram βακτηρίων (Imran, et al., 2016).

Παρόλο που αρκετά ντοπαρισμένα NPs TiO₂ έχουν ενσωματωθεί με επιτυχία σε υφάσματα (Zaleska, 2008), οι μέθοδοι παρασκευής τους είναι συχνά δαπανηρές και παρουσιάζουν φτωχή φωτοκαταλυτική απόδοση υπό ορατό φως. Αντίθετα, τα εμποτισμένα με μαγγάνιο NPs TiO₂ (TiO₂:Mn) παραμένουν ανεξερεύνητα για υφασμάτινες εφαρμογές, παρά το γεγονός ότι θεωρούνται χαμηλού κόστους και υψηλής απόδοσης φωτοκαταλυτικά νανοϋλικά.

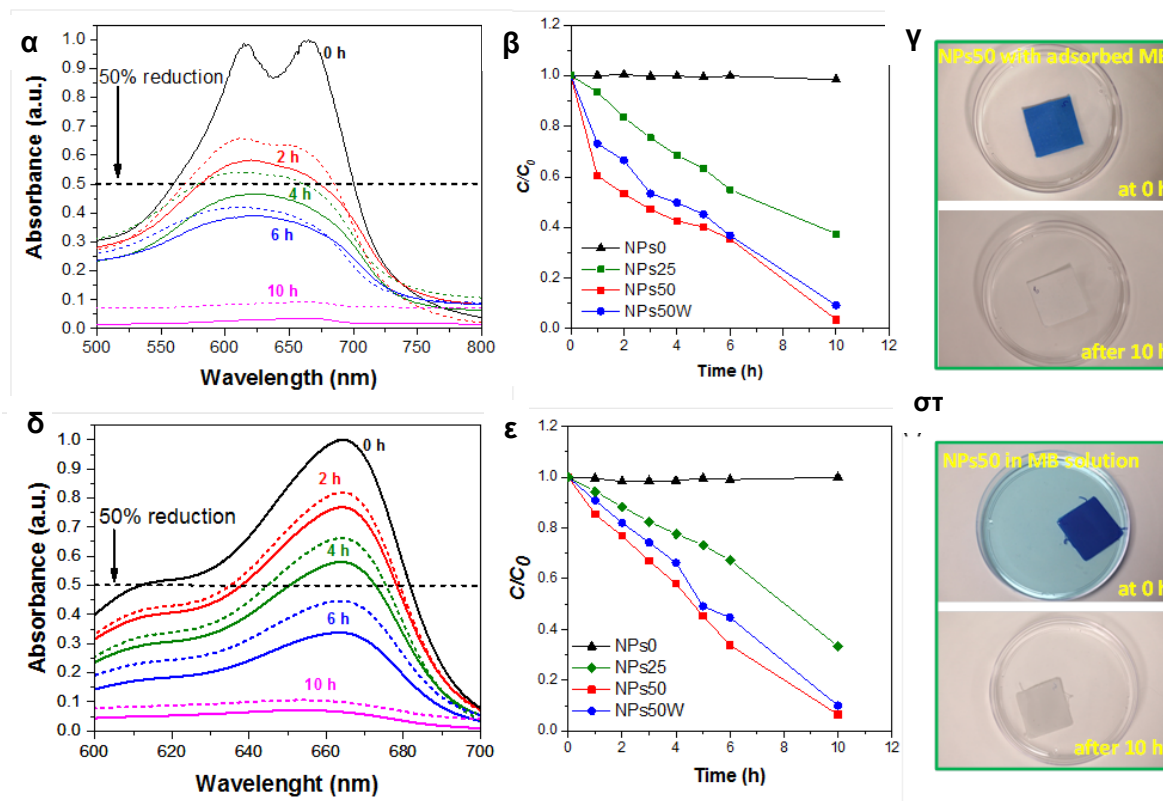
Τα υφάσματα που μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν παράλληλα για να διαπιστωθεί η φωτοκαταλυτική αποδόμηση μιας ένωσης - χρωστικής που ονομάζεται μπλε του μεθυλενίου (methylene blue- MB).

4.6.1 Φωτοκαταλυτική αποδόμηση της βαφής του μεθυλενίου (MB).

Για την αξιολόγηση της φωτοκαταλυτικής ικανότητας των νανοσωματιδίων TiO₂:Mn που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, πραγματοποιήθηκε πείραμα αποδόμησης της χρωστικής μεθυλενίου (MB), τόσο σε συνθήκες προσρόφησης στην επιφάνεια των υλικών όσο και σε υδατικό διάλυμα. Η αποδόμηση της βαφής μέσω έκθεσης σε ακτινοβολία αποτελεί καθιερωμένη μέθοδο ελέγχου της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητας. Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν τα NPs0 (χωρίς καταλύτη), NPs25, NPs50 και NPs50W (πλυμένο δείγμα). Στα επιμέρους διαγράμματα της Εικόνας 15 αποτυπώνονται τα φάσματα UV-Vis, οι καμπύλες μεταβολής της συγκέντρωσης C/C₀ με τον χρόνο, καθώς και τα οπτικά αποτελέσματα του αυτοκαθαρισμού των επιφανειών,

προσφέροντας ολοκληρωμένη εικόνα της λειτουργικότητας και της σταθερότητας των καταλυτών υπό ορατή ακτινοβολία.

Στην Εικόνα 15α, παρουσιάζονται οι ιδιότητες αυτοκαθαρισμού και καθαρισμού του νερού των δειγμάτων NPs0, NPs25, NPs50 και NPs50W υπό ορατή ακτινοβολία. Στην εικόνα φαίνεται η απορρόφηση του υφάσματος NPs50 που έχει χρωματιστεί με MB, σε διαφορετικά χρονικά σημεία ακτινοβολίας. Η κορυφή απορρόφησης των MB, στα 664 nm, φαίνεται να μειώνεται με το χρόνο ακτινοβολίας. Μια άλλη κορυφή απορρόφησης στα 615 nm αποδίδεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ της βαφής MB και του ίδιου του βαμβακερού υφάσματος. Ο ρυθμός αποικοδόμησης ή η σχετική συγκέντρωση, που υπολογίζεται από την κορυφή απορρόφησης MB, για τα διαφορετικά δείγματα φαίνεται στην Εικόνα 15 β. Το δείγμα NPs0 απουσία φωτοκαταλυτικών NPs δεν παρουσιάζει καμία μείωση στη συγκέντρωση των MB, ενώ το δείγμα NPs25 δείχνει μια ασήμαντη αλλαγή στη συγκέντρωση των προσροφημένων MB. Μετά από 4 h ακτινοβολίας, η σχετική συγκέντρωση της χρωστικής MB μειώνεται από 1,00 σε 0,68 για το δείγμα NPs25, υποδεικνύοντας μείωση 32% που φτάνει το 73% μετά από 10 h. Η σχετική συγκέντρωση MB στα NPs50 και NPs50W μειώνεται κατά 58% και 41% μετά από 4 h, αντίστοιχα, φτάνοντας στο 97% και 91% μείωση στις 10 h ακτινοβολίας, αντίστοιχα. Και στις δύο περιπτώσεις, η προσροφημένη χρωστική MB στην επιφάνεια των δειγμάτων αποσυντέθηκε πλήρως σε CO₂ και H₂O, και τα δείγματα υφάσματος έγιναν τόσο λευκά όσο πριν, όπως φαίνεται στην Εικόνα 15 γ. Υψηλά ενεργά είδη οξυγόνου (υπεροξείδια και ρίζες υδροξυλίου) που παράγονται στην επιφάνεια των NPs TiO₂:Mn με φωτοκαταλυτική αντίδραση είναι υπεύθυνα για αυτό το αποτέλεσμα αυτοκαθαρισμού (Zahid et al., 2018).



Εικόνα 15 : (α) Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης UV-Vis του δείγματος NPs50 (συμπαγείς γραμμές) και NPs50W (διακεκομμένες γραμμές). Η ένδειξη του χρόνου ακτινοβολίας δίνεται σε h. (β) Ρυθμός αποδόμησης ή μεταβολής της σχετικής συγκέντρωσης (C/C_0) της χρωστικής MB στα δείγματα NPs0, NPs25, NPs50 και NPs50W ως συνάρτηση του χρόνου ακτινοβολήσεως, όταν η χρωστική MB προσροφάται απευθείας στην επιφάνειά τους. (γ) Αποτέλεσμα αυτοκαθαρισμού του δείγματος NPs50 μετά από 10 h υπό ορατές ακτινοβολίες. (δ) Κανονικοποιημένα φάσματα απορρόφησης UV-Vis διαλύματος MB με δείγμα NPs50 (συμπαγείς γραμμές) και NPs50W (στικτές γραμμές). (ε) Αλλαγή στις σχετικές συγκεντρώσεις (C/C_0) της χρωστικής MB σε υδατικό διάλυμα με χρόνο ακτινοβολήσεως, όταν τα δείγματα NPs0, NPs25, NPs50 και NPs50W βυθίζονται σε αυτό. (ζ) Καθαρισμός νερού και αποτέλεσμα αυτοκαθαρισμού με δείγμα NPs50 μετά από 10 h ορατής ακτινοβολίας (Zahid et al., 2018).

Επιπλέον, τα δείγματα NPs0, NPs25, NPs50 και NPs50W παρουσιάζουν παρόμοιες κινητικές αποικοδόμησης της χρωστικής MB σε διάλυμα με αποτέλεσμα τον καθαρισμό του νερού. Για να αποδειχθεί αυτό, τα δείγματα δοκιμής βυθίστηκαν χωριστά σε διαλύματα βαφής 50 mL MB και ακτινοβολήθηκαν με ορατό φως. Στην Εικόνα 15 δ η απορρόφηση UV-vis του διαλύματος που περιέχει δείγμα NPs50 φαίνεται σε διαφορετικά χρονικά σημεία ακτινοβολήσεως, όπου μόνο η κορυφή απορρόφησης MB υπάρχει στα 664 nm. Στην

Εικόνα 15 ε, ο ρυθμός αποικοδόμησης υπολογίζεται για όλα τα διαλύματα που περιέχουν τα διαφορετικά δείγματα. Το άφθονο NPs0 δεν παρουσίασε καμία αποικοδόμηση της χρωστικής MB, ενώ οι άφθονες NPs25, NPs50 και NPs50W δείχνουν μοτίβα αποικοδόμησης παρόμοια με αυτά των αντίστοιχων υφασμάτων. Το δείγμα NPs25 παρουσιάζει μείωση 67% των MB στο διάλυμα μετά από 10 h. Εν τω μεταξύ, τα δείγματα NPs50 και NPs50W μπορούν να μειώσουν περισσότερο από 90% τη βαφή MB στα υδατικά διαλύματα. Εκτός από το αποτέλεσμα αυτοκαθαρισμού του MB που απορροφάται στην επιφάνεια του υφάσματος, υπάρχει επίσης αποχρωματισμός του διαλύματος στο οποίο είναι βυθισμένο το ύφασμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 15 στ (δείγμα NPs50).

Όπως αναμενόταν, τα δείγματα NPs25, NPs50 και NPs50W εμφάνισαν ισοδύναμο αποτέλεσμα αυτοκαθαρισμού και καθαρισμού νερού υπό ακτινοβολίες UV.

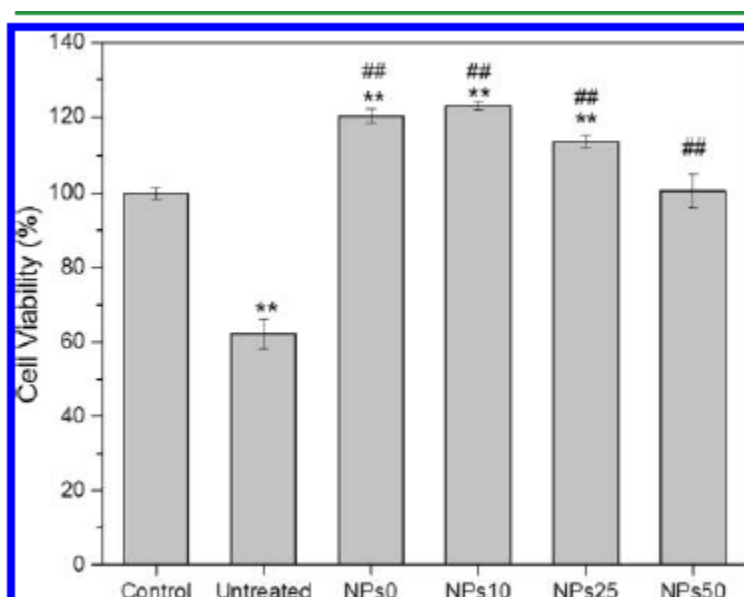
Η επαναληψιμότητα της διαδικασίας αυτοκαθαρισμού και καθαρισμού νερού δοκιμάστηκε επίσης και το δείγμα NPs50 υποβλήθηκε σε 3 πλήρεις κύκλους αποικοδόμησης MB. Το δείγμα NPs50 φάνηκε να διατηρεί τη φωτοκαταλυτική του δραστηριότητα για περισσότερους από 3 κύκλους υπό ορατό φως. Αξίζει να σημειωθεί ότι, μετά τον πρώτο κύκλο, η υποβάθμιση MB είναι ελαφρώς ταχύτερη. Με άλλα λόγια, χρειάζεται λιγότερος χρόνος για την αποικοδόμηση 50% MB βαφής στον δεύτερο κύκλο σε σύγκριση με τον χρόνο αποικοδόμησης στον πρώτο κύκλο. Αυτό το αποτέλεσμα αποδίδεται στην αφαίρεση πιθανών εξωτερικών ακαθαρσιών που υπάρχουν στην επιφάνεια του δοκιμασμένου δείγματος στον πρώτο κύκλο καθαρισμού (Zahid et al., 2018).

4.6.2 Βιοσυμβατότητα υφασμάτων.

Σε προηγούμενες μελέτες, αναπτύχθηκαν πολυάριθμα αντιβακτηριακά υφάσματα με τη χρήση νανοσωματιδίων αργύρου, χαλκού και χρυσού (Balakumaran et al., 2016). Ωστόσο, παρά το ισχυρό αντιβακτηριακό δυναμικό τους, αυτά τα νανοσωματίδια είναι είτε ακριβά, είτε περιβαλλοντικά ασταθή, είτε κυτταροτοξικά. Αντίθετα, τα υφάσματα που ενσωματώνουν νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2 NPs) αντιμετωπίζουν αυτές

τις προκλήσεις και παρουσιάζουν μη τοξικότητα, βιοσυμβατότητα, οικονομική αποδοτικότητα και υψηλή σταθερότητα (Perelshtein et al., 2012).

Στο πλαίσιο της μελέτης αυτής, και με τους συνεργάτες του ΙΤΕ, πραγματοποιήθηκαν πειράματα κυτταρικής βιωσιμότητας χρησιμοποιώντας πρωτογενείς ανθρώπινους δερματικούς ινοβλάστες (HDFa κύτταρα) αποκαλύπτοντας τη βιοσυμβατότητα τόσο των ακατέργαστων όσο και των επεξεργασμένων υφασμάτων.



Εικόνα 16: Πρωτογενής βιωσιμότητα κυτάρων ανθρώπινων δερματικών ινοβλαστών ενηλίκων (HDFa), μετά από 24 h θεραπείας με εκχυλίσματα είτε από μη επεξεργασμένα είτε από λειτουργικά υφάσματα. Τα κύτταρα που δεν λαμβάνουν καμία θεραπεία θεωρούνται ως δείγματα ελέγχου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως μέσος όρος \pm τυπικό σφάλμα. Η σημασία εκφράζεται με όρους $p < 0.01$ σε σχέση τόσο με τα δείγματα ελέγχου (**) όσο και με το μη επεξεργασμένο ύφασμα (##) (Zahid et al., 2018).

Η Εικόνα 16 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της δοκιμής MTS μετά από 24 h θεραπεία με τα εκχυλίσματα των υφασμάτων. Τα κύτταρα εμφανίστηκαν υγιή και μεταβολικά ενεργά και υπό οπτική επιθεώρηση, οι ινοβλάστες παρουσίασαν τη φυσιολογική επιμηκυμένη μορφολογία τους. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι παρατηρήθηκε

μια ελαφρά αύξηση στον πολλαπλασιασμό των HDFa όταν οι ινοβλάστες ήρθαν σε επαφή με τα εκχύλισμα των επεξεργασμένων υφασμάτων (περίπου 13–20% αύξηση σε σχέση με τον έλεγχο). Αντίθετα, παρατηρήθηκε σημαντικά χαμηλότερη βιωσιμότητα των κυττάρων όταν οι ινοβλάστες αντιμετωπίστηκαν με το εκχύλισμα του μη επεξεργασμένου υφάσματος ($62.1 \pm 3.9\%$ της βιωσιμότητας του δείγματος ελέγχου), το οποίο επίσης οδήγησε σε πιο στρογγυλεμένα κύτταρα, μερικώς αποκολλημένα από την επιφάνεια της πλάκας. Παρόλο που τα δείγματα υφασμάτων πλύθηκαν προσεκτικά πριν από όλες τις χαρακτηριστικές δοκιμές, μπορεί να υπήρχε κάποια υπολειμματική λευκαντική ένωση που απελευθερώθηκε κατά τη διάρκεια των δοκιμών βιοσυμβατότητας, με αποτέλεσμα μια ελαφρά μείωση της βιωσιμότητας των κυττάρων. Στην περίπτωση των λειτουργικών υφασμάτων, το PDMS είναι γνωστό ως βιοσυμβατό υλικό, όπως και τα TiO_2 NPs. Η δόση μαγγανίου ήταν αρκετά χαμηλή ώστε να μην επηρεάσει τη βιοσυμβατότητα των TiO_2 NPs. Συνολικά, η επεξεργασία των υφασμάτων φαίνεται να ενισχύει τη βιοσυμβατότητά τους (Zahid et al., 2018).

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπερασματικά, η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε έδειξε διαφορές στην αδρανοποίηση των δύο βακτηρίων *K. pneumoniae* (Gram-) και *S. aureus* (Gram+) , ανάλογα με το ύφασμα. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου, η οποία μετράει την αναλογία συγκέντρωσης βακτηρίων με τον χρόνο ($\ln(C_0/C)$), φαίνεται ότι το PDMS με νανοσωματίδια $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ βελτίωσε σημαντικά τη δράση των υφασμάτων, ιδιαίτερα ενάντια στον *S. aureus*, που παρουσίασε ταχύτερη και πιο έντονη μείωση. Η *K. pneumoniae* αδρανοποιήθηκε πιο αργά, κάτι που συνδέεται με τη δομή της και την παρουσία εξωτερικής μεμβράνης. Το μη επεξεργασμένο PDMS είχε χαμηλή ή καθόλου δράση και στα δύο βακτήρια.

Μόνο το δείγμα NPs0 χωρίς ενσωματωμένα νανοσωματίδια παρουσιάζει αμελητέα αντιβακτηριακή δράση. Το δείγμα NPs0 χωρίς ενσωματωμένα NPs φτάνει σε ελάχιστες βακτηριακές μειώσεις (48% και 75,4%) του *S. aureus* και του *K. pneumoniae* μετά από 120 min έκθεσης στο ηλιακό φως, αντίστοιχα. Αυτή η μείωση του αριθμού των βακτηρίων μπορεί να αποδοθεί στο ηλιακό φως που, ανάλογα με την ένταση, μπορεί να απενεργοποιήσει ένα μικρό ποσοστό του πληθυσμού των βακτηρίων.

Αντίθετα, τα άλλα δείγματα με υψηλότερα κλάσματα μάζας $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ NPs έχουν σημαντική μείωση και στους δύο βακτηριακούς πληθυσμούς. Όπως φαίνεται στους πίνακες 4 και 5, το δείγμα NPs10 δείχνει 80.6 % μείωση του πληθυσμού του *S. aureus* (θετικό κατά Gram βακτήριο) μέσα στα πρώτα 60 min. Τα δείγματα NPs50 και NPs50W μείωσαν σχεδόν ~ 100% τον πληθυσμό του *S. aureus* μέσα στον ίδιο χρόνο, ωστόσο, το δείγμα NPs25 πέτυχε αυτό το επίπεδο μετά από 90 min. Ομοίως, το δείγμα NPs10 δείχνει μόνο 46% μείωση του *K. pneumoniae* (Gram-αρνητικό βακτήριο) μετά από 60 min. Τα δείγματα NPs25 και NPs50 επιδεικνύουν 79.2 % μειώσεις του *K. pneumoniae* μετά από 60 min, αντίστοιχα, φτάνοντας έως και ~ 100 % μετά από 90 min. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το δείγμα NPs50W (μετά από 10 κύκλους πλύσης) παρουσιάζει επίσης περισσότερο από 96 % μείωση των βακτηρίων *K. pneumoniae* μετά από 120 min. Τα αποτελέσματα των αντιβακτηριακών δοκιμών του δείγματος NPs50W υποστηρίζουν την παραπάνω εξήγηση σχετικά με την αλληλεπίδραση κυτταρίνης-PDMS και την ανθεκτικότητα στο πλύσιμο.

Αυτά τα αποτελέσματα υπογραμμίζουν την αντοχή και την ανοχή των Gram-αρνητικών βακτηρίων, η οποία αναφέρεται συχνά στις φωτοκαταλυτικές θεραπείες απολύμανσης, λόγω της εξωτερικής μεμβράνης που διαθέτουν.

Όλα τα υφάσματα που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία δεν παρουσίασαν καμία αντιβακτηριακή δράση στο σκοτάδι καθώς δεν λαμβάνει χώρα φωτοκαταλυτική αντίδραση απουσία του φωτός, ωστόσο, όταν προκαλείται υπό το φως του ήλιου παρουσιάζουν σημαντική μείωση στους βακτηριακούς πληθυσμούς.

Τελικά μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένα νανό – υλικό για την παραγωγή υφασμάτων, το οποίο βελτιώνει τις ιδιότητές τους και χρησιμοποιείται ευρέως στην κατεργασία και καθαρισμό υφασμάτων. Το διοξείδιο του τιτανίου δεσμεύεται πάνω στην επιφάνεια του υφάσματος. Η δράση του διατηρείται για μεγάλο χρονικό διάστημα μετά από μία και μόνο εφαρμογή.

Τα βαμβακερά υφάσματα είναι λειτουργικά χρησιμοποιώντας NPs TiO_2 :Mn ακινητοποιημένα στη μήτρα PDMS για αποχρωματισμό του νερού, αυτοκαθαριζόμενες και αντιβακτηριδιακές ιδιότητες. Τα NPs TiO_2 :Mn αξιοποιήθηκαν για τη φωτοενεργοποίηση του ορατού φάσματος, το χαμηλό κόστος, την περιβαλλοντική σταθερότητα και τη μη τοξικότητά τους. Τα λειτουργικά βαμβακερά υφάσματα με TiO_2 :Mn NPs επέδειξαν αντιβακτηριακές ιδιότητες και αποσύνθεση της βαφής μοντέλου MB σε υδατικά διαλύματα υπό ορατή ακτινοβολία. Επιπλέον, τα λειτουργικά βαμβακερά υφάσματα ήταν επίσης σε θέση να αυτοκαθαρίζονται από λεκέδες MB υπό παρόμοιες συνθήκες. Ωστόσο, οι εφαρμοζόμενες λειτουργικές επικαλύψεις δύσκολα θα μπορούσαν να αλλάξουν τις φυσικές ιδιότητες των υφασμάτων, όπως μηχανική αντοχή, διαπνοή, χρώμα και αισθητική. Τα επεξεργασμένα βαμβακερά υφάσματα διατήρησαν επίσης τα πολυλειτουργικά τους χαρακτηριστικά μετά από αρκετούς κύκλους πλύσης.

Εν κατακλείδι, είναι προφανές ότι τα βαμβακερά υφάσματα ντοπαρισμένα με NPs TiO_2 :Mn έχουν δυνατότητες για εφαρμογές σε νοσοκομειακή ένδυση, στρατιωτικές στολές, αθλητικά ρούχα και καθαρισμό βιομηχανικών λυμάτων.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Anand, S. C., Kennedy, J. F., Mirafteb, M., & Rajendran, S. (Eds.). (2010). Medical and healthcare textiles. Elsevier.
- Ashurst, J.V. & Dawson, A. (2023). Klebsiella Pneumonia. StatPearls, 7 2023.
- Bagheri, S., Muhd Julkapli, N. and Bee Abd Hamid, S. (2014). Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis. The Scientific World Journal, 2014, Article ID: 727496.
- Balakumaran, M. D., Ramachandran, R., Jagadeeswari, S., & Kalaichelvan, P. T. (2016). In vitro biological properties and characterization of nanosilver coated cotton fabrics—An application for antimicrobial textile finishing. International biodeterioration & biodegradation, 107, 48-55.
- Bard, A. J. (1979). Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. Journal of Photochemistry, 10(1), 59-75.
- Callister, Jr. W.D., Rethwisch, D.G. (2020). Callister's Materials Science and Engineering, Global Edition. Wiley and Sons. ISBN: 9781119453918.
- Çelikel, D. C. (2020). Smart e-textile materials. Advanced Functional Materials, 1-16.
- Fujishima, F. (1999). TiO₂ photocatalysis fundamentals and applications. A Revolution in cleaning technology, 14-21.
- Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews, 9(1), 1-12.
- Hassan, M. S., Attia, M. K., & Attia, R. M. (2022). Antimicrobial properties of cotton fabrics coated with silicone rubber/ZnO nanocomposites under the effect of UV irradiation. Journal of Industrial Textiles, 52, 15280837221119836.
- Ibhaddon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. Catalysts, 3(1), 189-218.
- Imran, M., Muazzam, A. G., Habib, A., & Matin, A. (2016). Synthesis, characterization and amoebicidal potential of locally synthesized TiO₂ nanoparticles against pathogenic

Acanthamoeba trophozoites in vitro. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 159, 125-132.

- Junyan, L., Dingqiang, C., Peters, B.M., Li, L., Li, B., Xu, Z., Shirliff, M.E. (2016). Staphylococcal chromosomal cassettes mec (SCCmec): A mobile genetic element in methicillin-resistant Staphylococcus aureus. Microbial Pathogenesis, 101 (12): 56-67.
- Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2017). Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation-A review. Journal of environmental management, 198, 78-94.
- Krumme, M. L., & Boyd, S. A. (1988). Reductive dichlorination of chlorinated phenols in anaerobic up flow bioreactors. Water Research, 22(2), 171-177.
- Li, S., Huang, J., Chen, Z., Chen, G., & Lai, Y. (2017). A review on special wettability textiles: theoretical models, fabrication technologies and multifunctional applications. Journal of Materials Chemistry A, 5(1), 31-55.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. Catalysis today, 147(1), 1-59.
- Malato, S., Maldonado, M. I., Fernandez-Ibanez, P., Oller, I., Polo, I., & Sánchez-Moreno, R. (2016). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. Materials Science in Semiconductor Processing, 42, 15-23.
- Nabil, B., Christine, C., Julien, V., & Abdelkrim, A. (2018). Polyfunctional cotton fabrics with catalytic activity and antibacterial capacity. Chemical Engineering Journal, 351, 328-339.
- Nwachukwu, D. (2023). Seminar Review on Infection of *Klebsiella pneumoniae*: Pathogenesis and Control. Amazon.com.mx: Libros (<https://www.amazon.com.mx/Seminar-Review-Infection-Klebsiella-Pneumoniae/dp/9994986481>).
- Perelshtein, I., Applerot, G., Perkash, N., Grinblat, J., & Gedanken, A. (2012). A one-step process for the antimicrobial finishing of textiles with crystalline TiO₂ nanoparticles. Chemistry–A European Journal, 18(15), 4575-4582.
- Public Health Image Library (PHIL) <https://phil.cdc.gov/details.aspx?pid=11155>

- Suib, S.L. (2013). New and Future Developments in Catalysis. Catalytic Biomass Conversion. © 2013 Elsevier B.V., ISBN 978-0-444-53878-9.
- Tang, H., Prasad, K., Sanjines, R., Schmid, P. E., & Levy, F. (1994). Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. Journal of applied physics, 75(4), 2042-2047.
- Uyguner-Demirel, C. S., Birben, N. C., & Bekbolet, M. (2017). Elucidation of background organic matter matrix effect on photocatalytic treatment of contaminants using TiO₂: A review. Catalysis Today, 284, 202-214.
- Wold, A. (1993). Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO₂). Chemistry of Materials, 5(3), 280-283.
- Zahid, M., Papadopoulou, E. L., Suarato, G., Binas, V. D., Kiriakidis, G., Gounaki, I., Moira O., Venieri D., Bayer I.S., (2018). Fabrication of antibacterial and self-cleaning cotton fabrics using manganese doped TiO₂ nanoparticles. ACS Applied Biomaterials, 1 (4): 1154–1164.
- Zaleska, A. (2008). Doped-TiO₂: a review. Recent patents on engineering, 2(3), 157-164.
- Αντωνίου, Μ. (2016). Το διοξείδιο του τιτανίου στη σύγχρονη βιομηχανία. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Λεμεσός : Τ.Ε.Π.Α.Κ, 2016.
- Γκίνη, Α. (2013). Αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα με διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂). Πτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής.
- Νικολάου Ζ. (2020). Φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση υγρών ρύπων με χρήση TiO₂ νάνο-υλικών-Βελτιστοποίηση πρωτοκόλλου φωτοκαταλυτικών μετρήσεων. Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Παπαρήγα, Α.Α. (2019). Επίδραση της Κουμαρίνης στη μικροδομή και τις ιδιότητες ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων και σύνθετων επικαλύψεων Ni/TiO₂ παρασκευασμένων σε συνθήκες συνεχούς και παλμικού ρεύματος. Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Τσιριγωτάκη, Ε. (2011). Το διοξείδιο του τιτανίου TiO₂ ως φωτοκαταλύτης και η εφαρμογή του σε κατασκευαστικά υλικά. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. <http://purl.tuc.gr/dl/dias/1AE318A7-9ABB-4933-A893-908EA9B593F2>.

