

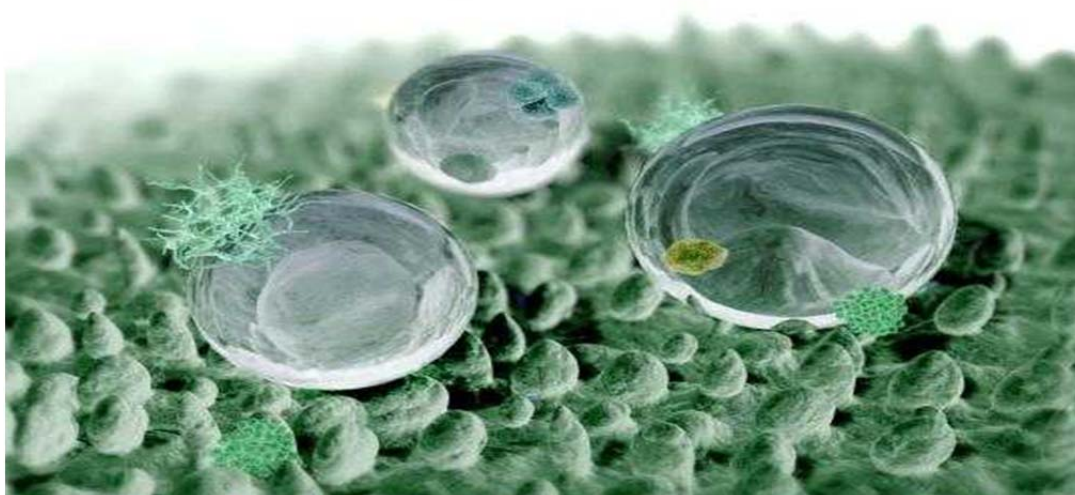


Τ.Ε.Ι. ΠΕΙΡΑΙΑ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΕΙΡΑΙΑ



Αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα με διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2)



**ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ: ΓΚΙΝΗ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ
ΕΞΑΜΗΝΟ – ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ : ΙΕ' – ΒΑΦΙΚΗ - ΕΞΕΥΓΕΝΙΣΜΟΣ
ΤΜΗΜΑ: ΚΛΩΣΤΟΨΑΝΤΟΥΡΓΙΑ
ΥΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΒΛΕΨΗ: Δρ ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ Α. ΤΣΟΥΤΣΑΙΟΥ
ΜΑΙΟΣ 2013**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO₂)

1.1	Διοξείδιο του τιτανίου.....	7
1.2	Φωτοκατάλυση.....	10
1.2.1	Φωτοκαταλύτης TiO ₂	10
1.2.2	Φωτοδιέγερση TiO ₂	11
1.3	Άμεση και έμμεση τροποποίηση του TiO ₂	14
1.3.1	Άμεση χρήση ορατής ακτινοβολίας από TiO ₂	15
1.3.2	Έμμεση χρήση ακτινοβολίας από TiO ₂	16
1.4	Ετερογενής φωτοκατάλυση.....	18
1.4.1	Μηχανισμοί ετερογενής φωτοκατάλυσης.....	18
1.4.1.1	Άμεση φωτοκατάλυση μέσω TiO ₂	19
1.4.1.2	Φωτοευαισθητοποίηση μέσω ορατού φωτός.....	22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΡΥΠΩΝ (SELF-CLEANING)

2.1	Περίληψη.....	24
2.2	Εισαγωγή στα αυτοκαθαριζόμενα.....	26
2.3	Κατασκευή παραγωγής.....	28
2.3.1	Μηχανισμός αποικοδόμησης ρύπων με χρήση φθορανθράκων.....	28
2.3.2	Μηχανισμός αποικοδόμησης ρύπων με χρήση νανοτεχνολογίας.....	29
2.3.2.1	Χρήση φωτοκαταλυτών.....	29
2.3.2.2	Χρήση μικροκυμάτων.....	30
2.3.2.3	Χρήση νανοσωλήνων άνθρακα.....	32
2.3.2.4	Χρήση κολλοειδών μεταλλικών οξειδίων.....	32
2.3.2.5	Χρήση νανοσωματιδίων αργύρου.....	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΜΙΚΡΟΒΙΩΝ – ΟΣΜΩΝ

3.1	Περίληψη.....	34
3.2	Εισαγωγή.....	35
3.2.1	Μικρόβια ή μικρο-οργανισμοί.....	36
3.3	Αντιμικροβιακά φινιρίσματα.....	38
3.3.1	Αναγκαιότητα των αντιμικροβιακών φινιρισμάτων.....	38
3.3.2	Χαρακτηριστικά για αποτελεσματικά αντιμικροβιακά φινιρίσματα.....	39
3.3.3	Πλεονεκτήματα – μειονεκτήματα αντιμικροβιακών φινιρισμάτων.....	40
3.4	Μηχανισμός αντιμικροβιακού φινιρίσματος.....	42
3.4.1	Λειτουργία και προσαρμογή.....	42
3.5	Αντιμικροβιακή ιδιότητα.....	44
3.5.1	Νανοσωματίδια αργύρου.....	44
3.5.2	Διοξείδιου του τιτανίου.....	45
3.6	Εφαρμογές αντιμικροβιακών φινιρισμάτων στα υφάσματα.....	46

3.6.1 Εφαρμογές επιφάνειας.....	46
3.6.2 Χημικός δεσμός.....	46
3.6.3 Εσωτερική αντιμικροβιακή απελευθέρωση.....	47
3.6.4 Μικρο – έγκλειση.....	47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Οικολογική λύση για τα υφάσματα.....	48
4.2 Προηγμένη λύση εξάλειψης οσμών.....	50
4.3 Προηγμένη λύση αποστειρωτικού υλικού.....	51

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τεχνικά Κλωστοϋφαντουργικά Προϊόντα (Technical Textiles)

Η βιομηχανία τεχνικών κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων περιλαμβάνει ένα εύρος υλικών, διεργασιών, προϊόντων και τελικών εφαρμογών. Τα τελευταία χρόνια σημειώνεται ραγδαία ανάπτυξη τεχνολογιών, ικανών να προσδίδουν στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα νέες, λειτουργικές ιδιότητες. Οι τεχνολογίες αυτές περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, νέες διεργασίες επίστρωσης, την τεχνολογία του μικρο - εγκλεισμού, ενζυμικές διεργασίες, διεργασίες πλάσματος ή εκτύπωσης και πολλές ακόμα τεχνικές και διεργασίες που εντάσσονται στο ευρύ πεδίο της νανοτεχνολογίας. Ήδη έχουν αναπτυχθεί υφάσματα ικανά να παρέχουν προστασία απέναντι σε διάφορους ανεπιθύμητους παράγοντες, όπως τα βακτήρια, η κακοσμία, η φωτιά, η υπεριώδης και η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Άλλα υφάσματα εμφανίζουν ενεργητική δράση, π.χ. μπορούν να ρυθμίζουν την θερμοκρασία ή να απελευθερώνουν σταδιακά ουσίες, όπως αποσμητικές / βακτηριοστατικές, αρωματικές.



Εικόνα 1: Τεχνικά κ/υ προϊόντα στην ιατρική

Έτσι ενώ στο παρελθόν τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα περιλάμβαναν κυρίως είδη ένδυσης

και λευκά είδη, σήμερα παρατηρείται μία διείσδυση των κλωστοϋφαντουργικών σε νέους τομείς, όπως στις μεταφορές, τη γεωργία, τις κατασκευές, την ιατρική και την ασφάλεια. Ο πρωταρχικός συντελεστής αυτής της αλλαγής είναι η πρόοδος στην επιστήμη και την τεχνολογία που κατέστησε δυνατή την ανάπτυξη κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων με νέες ιδιότητες. Παράλληλα, σημαντικός είναι ο ρόλος που έπαιξαν οι μεταβολές στις απαιτήσεις και τη νοοτροπία των καταναλωτών, καθώς και οι νέες και περισσότερο απαιτητικές προδιαγραφές που τίθενται σε αρκετά προϊόντα.

Τα κλωστοϋφαντουργικά που χρησιμοποιούνται σε νέες εφαρμογές πέραν των παραδοσιακών χρήσεων στην ένδυση και τον οικιακό εξοπλισμό είναι γνωστά ως **τεχνικά κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα**.

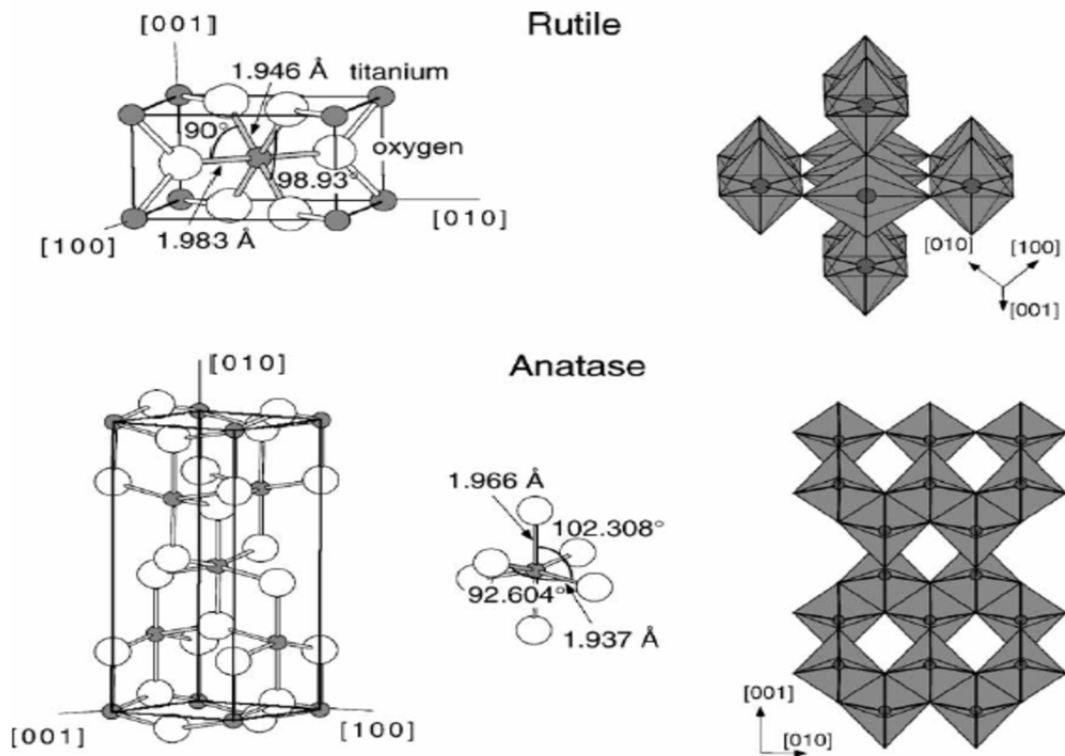
Τεχνικά κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα όπως αναφερθήκαμε και προηγουμένως συναντάμε πλέον συνεχώς στην καθημερινή μας ζωή. Η συγκεκριμένη εργασία θα ασχοληθεί και θα μελετήσει κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται είτε για οικιακή χρήση είτε για ιατρική περιθαλψη. Οι καινούργιες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται είναι η χρήση του διοξειδίου του τιτανίου για αυτοκαθαρισμό του προϊόντος, η αποικοδόμηση ρύπων και η αποικοδόμηση βακτηρίων με διάφορους μηχανισμούς. Όλα τα παραπάνω θα αναφερθούν αναλυτικότερα στα κεφάλαια που ακολουθούν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (TiO_2)

Φυσική προέλευση: Το χημικό στοιχείο τιτάνιο είναι πολύ ανθεκτικό, αργυρόλευκο, όλκιμο μέταλλο μικρής πυκνότητας. Το τιτάνιο είναι το 9^ο πλέον κοινό στοιχείο της γης και βρίσκεται σχεδόν σε όλα τα έμβια όντα, τα πετρώματα, τα υδατικά συστήματα και τα εδάφη. Το τιτάνιο δεν είναι τοξικό μέταλλο. Μόλις το 5% της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής ορυκτών τιτανίου προορίζεται για παραγωγή μεταλλικού Ti. Το υπόλοιπο 95% χρησιμοποιείται για την παραγωγή λευκής χρωστικής ουσίας με τύπο TiO_2 . Λόγω της λευκότητας και του υψηλού δείκτη διάθλασης, το διοξείδιο του τιτανίου είναι η κυρίαρχη λευκή χρωστική ουσία για βαφές, χαρτί, πλαστικές ύλες, καουτσούκ, οδοντόπαστες, τρόφιμα και διάφορα άλλα υλικά. Επίσης χρησιμοποιείται για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές όπως καθαρισμός αέρα, αντιβακτηριδιακή χρήση και αυτοκαθαρισμό.

Δομή: Το TiO_2 είναι ένας ημιαγωγός *n*-τύπου εξαιτίας της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου (σε πιέσεις οξυγόνου κοντά στην ατμόσφαιρα επικρατούν οι κενές θέσεις οξυγόνου). Οι δυο κοινές κρυσταλλογραφικές δομές του TiO_2 είναι το **ρουτίλιο** (*rutile*) και ο **ανατάσης** (*anatase*), των οποίων οι κρύσταλλοι είναι τετραγωνικοί. Υπάρχει και η δομή του **μπρουκίτη** (*brookite*) με ορθο-ρομβικούς κρυστάλλους, που όμως δεν είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου. Οι κρύσταλλοι του TiO_2 αποτελούνται από οκταεδρικές ομάδες ανιόντων οξυγόνου γύρω από το κατιόν του τιτανίου, αλλά ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι ομάδες μεταξύ τους είναι διαφορετικός στην κάθε μορφή [1]. Στο Σχ. 1 [2] φαίνονται οι δομές των κρυστάλλων του ρουτιλίου και του ανατάσης. Αυτές οι διαφορές στη δομή προκαλούν διαφορές στις πυκνότητες μάζας και στις ηλεκτρονικές δομές.



Σχήμα 1: Η δομή των κρυσταλλικών μορφών, ρουτιλίου και ανατάση, του TiO_2 . Οι τετραγωνικές μονάδες της δομής του ρουτιλίου έχουν διαστάσεις, $a=b=4.587 \text{ \AA}$, $c=2.953 \text{ \AA}$, και της δομής του ανατάση $a=b=3.782 \text{ \AA}$, $c=9.502 \text{ \AA}$. Και στις δυο δομές, ελαφρά διεστραμμένα οκτάεδρα είναι οι βασικές δομικές μονάδες. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες των οκταεδρικά συντεταγμένων ατόμων τιτανίου υποδεικνύεται και η επιστοίβαση των οκταέδρων και στις δυο δομές φαίνονται στη δεξιά πλευρά.

Η δομή του ανατάση είναι αυτή που εμφανίζει την υψηλότερη φωτοδραστικότητα. Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό ενεργειακό δυναμικό των δύο δομών (3.0 eV για το ρουτίλιο και 3.2 eV για τον ανατάση) καθώς και στην διαφορετική κρυσταλλική δομή τους. Η διαφορά των 0.2 eV, σημαίνει ότι η ζώνη αγωγιμότητας του ανατάση βρίσκεται σε μεγαλύτερο ενεργειακό επίπεδο από το αντίστοιχο του ρουτιλίου επομένως διαθέτει και μεγαλύτερο χημικό δυναμικό (Fujishima et al. 1999)

Η δομή του ανατάση και του ρουτιλίου μπορεί να αποδοθεί από αλυσιδωτά TiO_6 οκτάεδρα. Οι δυο κρυσταλλικές δομές διαφέρουν τόσο στην παραμόρφωση όσο και στον τρόπο συναρμολόγησης των οκτάεδρων. Όπως φαίνεται από το σχήμα 1 κάθε ιόν Ti^{4+} περιβάλλεται από

ένα οκτάεδρο από έξι O^{2-} . Οι αποστάσεις $Ti-Ti$ είναι μεγαλύτερες από του ρουτιλίου. Στη δομή του ρουτιλίου κάθε οκτάεδρο είναι σε επαφή με δέκα γειτονικά οκτάεδρα ενώ στον ανατάση με οκτώ. Αυτές οι διαφορές στην κρυσταλλική δομή προκαλούν διαφοροποιήσεις στην πυκνότητα της μάζας καθώς και στην ενεργειακή κατάσταση των δυο μορφών του TiO_2 (Linsebingler et al.1995)

Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά: Παρακάτω ακολουθεί πίνακας με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ρουτιλίου και ανατάση.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΡΟΥΤΙΛΙΟ	ΑΝΑΤΑΣΗΣ
Ενεργειακό χάσμα (E_g)	3.02 eV	3.23 eV
Ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού (ΔG°_f)	- 216.6 Kcal mol ⁻¹	- 211.4 Kcal mol ⁻¹
Ευκινήσια ηλεκτρονίων κατά Hall	0.1 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	4-20 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
Πυκνότητα ρ (25°C)	4.250 g cm ⁻³	3.894 g cm ⁻³
Δείκτης διάθλασης (633nm)	2.8	2.5
Απόσταση δεσμού Ti-O	1.959 Å	1.917 Å
Σημείο τήξης	1858°C	Σε υψηλές T°C -> Ρουτίλιο
Διηλεκτρική σταθερά	114	31

Πίνακας 1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά ρουτιλίου και ανατάση [3].

1.2 ΦΩΤΟΔΙΕΓΕΡΣΗ – ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

1.2.1 Φωτοκαταλύτης Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2)

Μεγάλη σημασία για την απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος έχει η επιλογή του ημιαγωγού. Για ένα αποδοτικό φωτοκαταλυτικό σύστημα απαιτείται η πλήρωση των παρακάτω προϋποθέσεων για τον ημιαγωγό [4] :

(α) Υψηλή απόδοση στην ενεργειακή μετατροπή (καλή συμφωνία μεταξύ ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και του ηλιακού φάσματος).

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ (eV)	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ (eV)
Si	1,1	SiC	3
WSe ₂	1,2	TiO ₂ (ρουτήλιο)	3,02
GaAs	1,4	Fe ₂ O ₃	3,1
CdSe	1,7	TiO ₂ (ανατάσης)	3,23
α-Fe ₂ O ₃	2,2	ZnO	3,2
CdS	2,4	SrTiO ₃	3,4
V ₂ O ₅	2,7	SnO ₂	3,5
WO ₃	2,8	ZnS	3,7

Πίνακας 2 : Ενεργειακά χάσματα ημιαγωγών χρησιμοποιούμενοι ως φωτοκαταλύτες [5,6].

Πολλοί ημιαγωγοί όπως ZnO , CdS , Fe_2O_3 , WO_3 και το TiO_2 καθώς και διάφοροι συνδυασμοί τους έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί σαν φωτοκαταλύτες για την αποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ρύπων. Οι ημιαγωγοί θειούχων μετάλλων όπως το CdS και το $CdSe$ έχουν μικρότερο ενεργειακό χάσμα από το TiO_2 , με αποτέλεσμα να απορροφούν στο ορατό [5]. Όμως η φωτοδιάβρωση και η τοξικότητά τους, που αποτελούν εξίσου σημαντικά κριτήρια επιλογής του φωτοκαταλύτη, κάνουν τη χρήση αυτών των ημιαγωγών προβληματική. Είναι μάλιστα απαραίτητο σε αυτές τις περιπτώσεις να γίνει προσθήκη σουλφιδίων ή αλάτων θειώδους οξέος στο διάλυμα με το οποίο έρχεται σε επαφή ο ημιαγωγός. Η προσθήκη όμως αυτή έχει και το αναμενόμενο σχετικό κόστος ή και τη δημιουργία νέων ρύπων. Επίσης και ο αιματίτης ($\alpha-Fe_2O_3$) απορροφά στο ορατό ($\lambda_g=560$ nm) αλλά έχει πολύ μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση από το TiO_2 [5,7].

(β) Ημιαγωγός με υψηλή φωτοσταθερότητα, αναγεννησιμότητα και μη τοξικός.

Ο φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι ανθεκτικός α) στη φωτοδιάβρωση, β) σταθερός, γ) μη τοξικός στις διάφορες συνθήκες αντίδρασης (μεταβολή θερμοκρασίας, επαφή με άλλες φάσεις) και δ) να είναι το ίδιο φωτοενεργός όταν επαναχρησιμοποιείται στο φωτοκαταλυτικό σύστημα μετά από αναγέννηση του. Το TiO_2 είναι ένας φωτοκαταλύτης που πληρεί τα παραπάνω κριτήρια.

Αποδοτικότητα: Σε έρευνα των *Yu et al* [8], μετρήθηκε η αποδοτικότητα του TiO_2 με το εξής πείραμα για την χρήση του TiO_2 στην αποικοδόμηση της φαινόλης. Στα πειράματα που εκτελέστηκαν χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος καταλύτης TiO_2 στον αντιδραστήρα για πάνω από 120 ώρες. Στο τέλος κάθε πειράματος και μετά από αναγέννηση του, ο καταλύτης επαναχρησιμοποιείτο σε διαδοχικούς κύκλους φωτοκατάλυσης. Παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχε σημαντική μείωση της αποδοτικότητας του καταλύτη.

Σταθερότητα: Σε άλλη ερευνητική μελέτη [9], μελετήθηκε η σταθερότητα του TiO_2 και του ZnO μετρώντας, μετά το τέλος των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, τα πιθανά διαλυμένα ιόντα Zn^{+2} και Ti^{+4} στο νερό. Μετά από την πλήρη αποικοδόμηση της φαινόλης, βρέθηκε στο διάλυμα σημαντική ποσότητα ιόντων Zn^{+2} που προερχόταν από τη φωτοδιάβρωση του ZnO , ενώ στην περίπτωση του TiO_2 δε βρέθηκαν ίχνη ιόντων Ti^{+4} .

1.2.2 Φωτοδιέγερση Διοξειδίου του Τιτανίου (TiO_2)

Οι ημιαγωγοί απορροφούν φως κάτω από ένα μήκος κύματος λ_g το οποίο αποτελεί και το άκρο ενός φάσματος απορροφήσεως του ημιαγωγού. Αυτό συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με την εξίσωση:

$$\lambda_g(nm) = hc/E_g = 1240/E_g (eV)$$

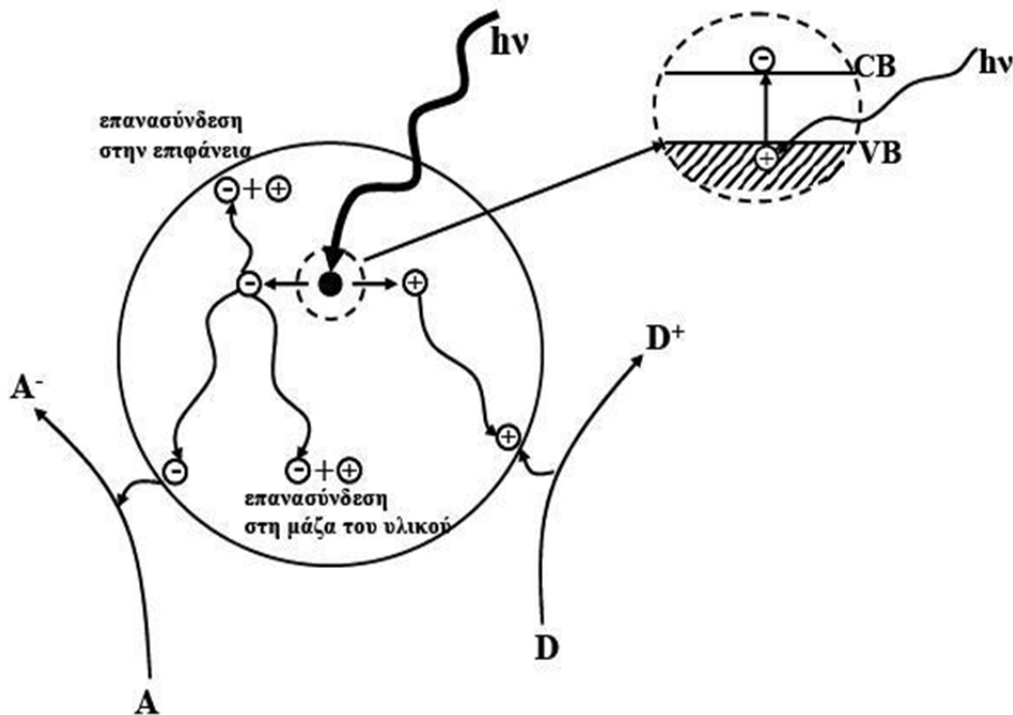
όπου E_g : το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού σε eV. Το φως κατά την έξοδο του από τον ημιαγωγό ακολουθεί τον εκθετικό νόμο:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d)$$

όπου d : είναι το βάθος διείσδυσης του φωτός και α ο συντελεστής απορρόφησης για δεδομένο μήκος κύματος. Έτσι στο TiO_2 , το α έχει την τιμή $2,6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ στα 320 nm, το οποίο μας δείχνει ότι το φως με μήκος κύματος 320 nm χάνει το 90% της έντασής του αφού διανύσει 3900 \AA

στον ημιαγωγό [10].

Όταν ακτινοβολία ενέργειας μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 , δηλαδή $h\nu \geq E_g$, απορροφάται από τον ημιαγωγό, τότε έχουμε τη δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου (e^-) – οπής (h^+). Οι πιθανές φωτοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μετά το διαχωρισμό τους απεικονίζονται στο σχήμα 2.



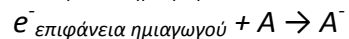
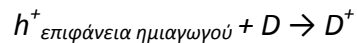
Σχήμα 2: Φωτοδιέγερση διοξειδίου του τιτανίου [11].

Ένα μέρος αυτών των ζευγών είναι πιθανόν να επανασυνδεθεί στην επιφάνεια του TiO_2 (έκλυση θερμότητας στην επιφάνεια του TiO_2). Ομοίως ηλεκτρόνια και οπές που σχηματίζονται στη μάζα του ημιαγωγού υφίστανται επανασύνδεση (έκλυση θερμότητας στη μάζα του TiO_2). Οι οπές που δε θα επανασυνδεθούν θα αντιδράσουν με προσροφημένα μόρια στη διεπιφάνεια του TiO_2 προκαλώντας την οξείδωσή τους ($D \rightarrow D^+$). Αντίστοιχα, τα ηλεκτρόνια θα προκαλέσουν την αναγωγή προσροφημένων μορίων ($A \rightarrow A^-$). Ανάλογα με τον ημιαγωγό και τη φωτοσταθερότητα του οι ηλεκτρονιακές οπές (h^+) σε μερικές περιπτώσεις μπορούν να οξειδώσουν και τον ίδιο τον ημιαγωγό. Αυτό ονομάζεται φωτοδιάβρωση.

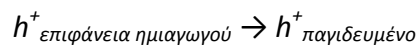
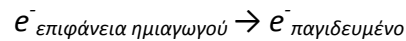
Η αλληλουχία των αντιδράσεων που συμβαίνουν, μετά την απορρόφηση ακτινοβολίας από τον ημιαγωγό, στη διεπιφάνεια του, συνοψίζονται ως εξής:

$$h\nu (sc) \rightarrow e^- + h^+$$

$$e^- + h^+ \rightarrow \text{θερμότητα (μάζα ημιαγωγού)}$$



Η ελάττωση της δραστηριότητας του ημιαγωγού που παρατηρείται πολλές φορές, λόγω της επανασύνδεσης ηλεκτρονίου – οπής, οφείλεται και στη συσσώρευση μερικών ηλεκτρονίων δια μέσου παγίδων ηλεκτρονίων και οπών:



Οι παγίδες αυτές μπορεί να είναι μόρια προσροφημένα στη επιφάνεια του ημιαγωγού στα οποία ευνοείται η επανασύνδεση ή προσμίξεις ή ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού.

Από τα παραπάνω διακρίνουμε μερικά μειονεκτήματα του TiO_2 που είναι η μη απορρόφηση του στο ορατό (σημαντικό μειονέκτημα στη φωτοκατάλυση) και η επανασύνδεση ηλεκτρονίου – οπής κατά τη φωτοδιέγερση του στο υπεριώδες. Η μετατόπιση της φασματικής απορρόφησης του TiO_2 στο ορατό είναι λοιπόν ένας σημαντικός στόχος για την επιδίωξη του οποίου γίνεται εκτεταμένη έρευνα διεθνώς.

1.3 Άμεση και έμμεση τροποποίηση του Διοξειδίου του Τιτανίου

Ενδιαφέρον στη φωτοκατάλυση αποτελεί η χρήση ημιαγωγού σε ένα φωτοκαταλυτικό σύστημα που να έχει τη δυνατότητα να απορροφά στο ορατό και να αποικοδομεί ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Η φωτοκαταλυτική ικανότητα ενός ημιαγωγού συνυπολογίζεται από την σταθερότητα του ημιαγωγού, την απόδοση του στη φωτοκαταλυτική διαδικασία, την εκλεκτικότητα στους ρύπους και την φασματική περιοχή φωτοδιέγερσης του. Το TiO_2 αποτελεί ένα φωτοχημικά σταθερό ημιαγωγό με μικρή εκλεκτικότητα (αποικοδόμηση πλήθους ενώσεων) και σημαντική φωτοκαταλυτική απόδοση. Όμως λόγω του μεγάλου ενεργειακού του χάσματος ($E_g \approx 3.2 \text{ eV}$) είναι φωτοενεργός μόνο στη περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας που αποτελεί μόνο το 7.82% της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας. Για αυτόν ακριβώς τον λόγο βασικός στόχος των ερευνητών μέχρι και σήμερα είναι η χρήση φωτοκαταλυτικών συστημάτων που να απορροφούν στο ορατό.

Μέχρι τώρα έχουν καταγραφεί ερευνητικά αρκετές προσπάθειες χρήσης τέτοιων συστημάτων. Η σχετική έρευνα επικεντρώνεται σε δυο μηχανισμούς:

(α) Άμεση τροποποίηση του ημιαγωγού. Μετατόπιση δηλαδή της φασματικής περιοχής που απορροφά το TiO_2 προς το ορατό με πρόσμιξη διαφόρων μετάλλων ή αμετάλλων μέσα στο πλέγμα του TiO_2 [12-14].

(β) Έμμεση τροποποίηση του ημιαγωγού μέσω φωτοευαισθητοποίησης με χρήση άλλων ημιαγωγών ή οργανικών ενώσεων που να απορροφούν στο ορατό. Κλασικό παράδειγμα τέτοιων φωτοκαταλυτικών συστημάτων είναι η χρήση οργανικών χρωστικών ως φωτοευαισθητοποιητές του TiO_2 ή επαφή δυο ημιαγωγών όπου ο άλλος ημιαγωγός πλην του TiO_2 να απορροφά στο ορατό [15,16].

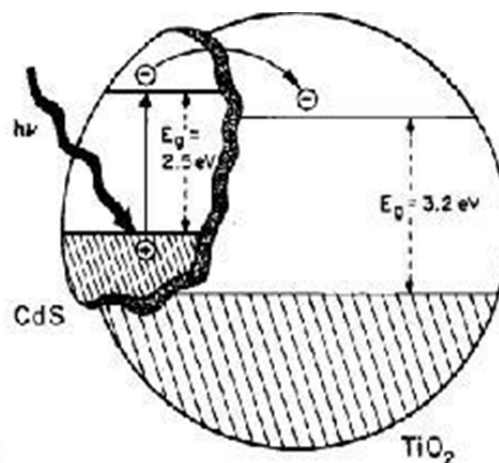
1.3.1 Άμεση χρήση ορατής ακτινοβολίας από διοξείδιο του τιτανίου

Η πρόσμιξη του TiO_2 με διάφορα μέταλλα μετάπτωσης (Fe , Cr , V , Co κ.ά.) είναι μια μέθοδος τροποποίησης της φασματικής απορρόφησης του TiO_2 στο ορατό. Στην περίπτωση αυτή τα άλατα των προσμίξεων προστίθενται κατά την παρασκευή συνήθως του TiO_2 , στη πρόδρομη ένωση του TiO_2 μέσω χημικών μεθόδων, ώστε να επιτευχθεί υποκατάσταση των ιόντων Ti από τα μέταλλα στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 . Τα κριτήρια επιλογής των μετάλλων μετάπτωσης που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη μέθοδο είναι η ιοντική τους ακτίνα και η απορρόφηση τους στο ορατό. Για να μπορέσουν να ενταχθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 στις πλεγματικές θέσεις του Ti πρέπει να έχουν παρόμοιες ιοντικές ακτίνες με αυτή του Ti . Καταλαμβάνοντας κρυσταλλικές θέσεις του Ti στο πλέγμα, μέταλλα με μεγαλύτερο ή μικρότερο σθένος από το Ti , θεωρητικά είναι δυνατόν να συμπεριφερθούν σαν δότες ηλεκτρονίων κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 ή δέκτες ηλεκτρονίων κοντά στη ζώνη σθένους του TiO_2 αντίστοιχα μειώνοντας το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με αποτέλεσμα τη φωτοδιέγερση του στο ορατό. Ιδιαίτερα για τον εμπλουτισμό του TiO_2 με Fe^{+3} έχουν αναφερθεί σημαντικές μελέτες για το πως μεταβάλλει το φάσμα απορρόφησης του ημιαγωγού [17,18].

Σημαντική επίσης μέθοδος ενίσχυσης της φωτοκαταλυτικής ικανότητας του TiO_2 που έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια είναι ο εμπλουτισμός του TiO_2 με αμέταλλα και κυρίως με S , C , N και F [14,19]. Στόχος του εμπλουτισμού του TiO_2 με αμέταλλα παραμένει η μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και η απορρόφηση του στο ορατό. Ο εμπλουτισμός του TiO_2 με N , S , C και F φαίνεται πως τροποποιεί τις οπτικές ιδιότητες αλλά και την αγωγιμότητα του ημιαγωγού διότι δημιουργούνται νέες επιφανειακές στάθμες που βρίσκονται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ή ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Πρόσφατα αποτελέσματα ερευνών έδειξαν υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση του εμπλουτισμένου TiO_2 με N, C, S και F που οφείλεται στη μείωση του E_g του TiO_2 . Σε ηλεκτρονιακή μελέτη του *Bisquert et.al.* [20] διαπιστώθηκε ότι με τον εμπλουτισμό του TiO_2 με N (άζωτο) δημιουργήθηκαν νέες επιφανειακές στάθμες κοντά στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού από το ανιόν του N . Τα πρώτα συμπεράσματα δείχνουν ότι τα αμέταλλα εισέρχονται στο πλέγμα του TiO_2 υποκαθιστώντας άτομα του O , αλληλεπιδρώντας με τα $2p$ τροχιακά του οξυγόνου με αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και την απορρόφηση του TiO_2 στο ορατό.

1.3.2 Έμμεση χρήση ορατής ακτινοβολίας από διοξείδιο του τιτανίου

Ένας άλλος τρόπος χρήσης της ορατής περιοχής του φάσματος είναι φέρνοντας δύο ημιαγωγούς σε επαφή σε ένα κατάλληλο ενεργειακό χάσμα που να ευνοεί τη μεταφορά ηλεκτρονίου από τον ένα ημιαγωγό στον άλλο (π.χ CdS/TiO_2).



Σχήμα 3: Επαφή δυο ημιαγωγών και μηχανισμός φωτοδιέγερσης σε φωτοκαταλυτικό σύστημα [11].

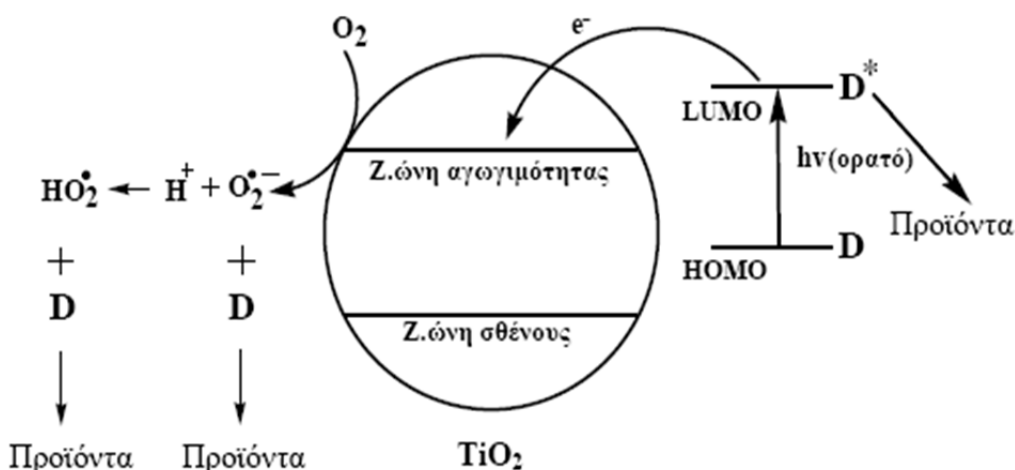
Το φωτοκαταλυτικό σύστημα CdS/TiO_2 έχει μελετηθεί στη βιβλιογραφία και έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει την απόδοση της αντίδρασης αποικοδόμησης της χρωστικής βιολετί του μεθυλίου (*methylviolet*) σε σχέση με τη χρήση μόνο του TiO_2 . Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6 το ενεργειακό χάσμα του CdS ($E_g=2.5$ eV) είναι κατά πολύ μικρότερο από αυτό του TiO_2 . Αυτό σημαίνει ότι το CdS απορροφά στο ορατό. Όταν λοιπόν το φωτοκαταλυτικό σύστημα των δυο ημιαγωγών φωτοβοληθεί με ακτινοβολία $E_g(TiO_2) > h\nu > E_g(CdS)$, τότε ηλεκτρόνια θα διεγερθούν από τη ζώνη σθένους του CdS στη ζώνη αγωγιμότητας ενώ την ίδια στιγμή θα δημιουργηθούν οπές στη ζώνη σθένους του από τη διέγερση των ηλεκτρονίων. Στο ενεργειακό μοντέλο που έχει αναπτυχθεί, οι παραγόμενες οπές παραμένουν στη ζώνη σθένους του CdS , ενώ τα διεγερμένα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από τη ζώνη αγωγιμότητας του CdS στη μικρότερης ενέργειας ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Η μεταφορά ηλεκτρονίων από το CdS στο TiO_2 ευνοεί το διαχωρισμό ηλεκτρονίου – οπής με αποτέλεσμα τη μείωση της πιθανότητας επανασύνδεσης και την αύξηση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Όμως η παραμένουσα στο CdS οπή προκαλεί

οξειδωση του υλικού αυτού για αυτό η χρήση του καθίσταται προβληματική.

Η φωτοευαισθητοποίηση του TiO_2 , μέσω οργανικών χρωστικών ενώσεων, είναι μια κλασική μέθοδος εκμετάλλευσης της ορατής ακτινοβολίας. Ως γνωστό οι χρωστικές απορροφούν στο ορατό (μέσω των χρωμοφόρων τους χαρακτηριστικών ομάδων).

Απορροφώντας η χρωστική ορατή ακτινοβολία, μεταβαίνει από τη θεμελιώδη στη διεγερμένη κατάσταση. Εάν η θεμελιώδης και η διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής βρίσκονται πιο πάνω ενεργειακά από τη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού αντίστοιχα (σχήμα 4), τότε το ηλεκτρόνιο μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 οπότε και ακολουθεί μια σειρά διαδοχικών φωτοχημικών αντιδράσεων. Ο μηχανισμός αυτός είναι γνωστός ως *φωτοευαισθητοποίηση* του TiO_2 μέσω χρωστικών στο ορατό.

Η πλήρης κατανόηση της φωτοευαισθητοποίησης του TiO_2 μέσω οργανικών χρωστικών ενώσεων απαιτεί τη γνώση της φύσης και των ιδιοτήτων των διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων [21,22].



Σχήμα 4: Φωτοευαισθητοποίηση TiO_2 μέσω χρωστικών ενώσεων.

1.4 ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

Μιλώντας για **φωτοκατάλυση** καταλαβαίνουμε ότι πρόκειται για μια διεργασία επιτάχυνσης χημικών αντιδράσεων υπό την επίδραση του φωτός, παρουσία καταλύτη. Η διεργασία αυτή διαφοροποιείται από την κλασική κατάλυση στον τρόπο με τον οποίο ενεργοποιείται ο καταλύτης και οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού της κάθε χημικής αντίδρασης. Στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, ο καταλύτης ενεργοποιείται με *φωτόνια* ενώ στην περίπτωση των απλών καταλυτικών διεργασιών, η ενεργοποίηση του καταλύτη είναι *θερμική*, με αύξηση δηλαδή της θερμοκρασίας [39].

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες σε **ομογενείς** και **ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις** σύμφωνα πάντα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος.

Στην δική μας περίπτωση θα εξετάσουμε την *ετερογενή φωτοκατάλυση* καθώς ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τις φωτοκαταλυόμενες ουσίες. Συγκεκριμένα για το διοξείδιο του τιτανίου, ο καταλύτης είναι σε στερεά φάση ενώ οι καταλυόμενες ουσίες είναι στο περιβάλλον στην υγρή ή αέρια φάση. Οι αντιδράσεις, στην ετερογενή φωτοκατάλυση, πραγματοποιούνται κατά ένα μεγάλο ποσοστό στη διεπιφάνεια μεταξύ του καταλύτη και των αντιδρώντων, ενώ τα στάδια και ο μηχανισμός των αντιδράσεων διαφέρουν ανάλογα με το είδος της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας στο φωτοκαταλυτικό σύστημα.

1.4.1 Μηχανισμοί ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η φωτοαποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ενώσεων στην επιφάνεια του TiO_2 πραγματοποιείται μέσω δυο διαφορετικών μηχανισμών που εξαρτώνται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας (ορατό ή υπεριώδες) στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Όταν το δείγμα φωτοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία, τότε η φωτοκαταλυτική διαδικασία λαμβάνει χώρα μέσω της φωτοδιέγερσης του TiO_2 και ονομάζεται *άμεση φωτοκατάλυση* (*direct photooxidation*). Στην περίπτωση που η φωτοκαταλυτική διαδικασία λαμβάνει χώρα μέσω ορατής

ακτινοβολίας τότε ονομάζεται *ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση (photosensitization)*.

1.4.1.1 Άμεση φωτοκατάλυση μέσω Διοξειδίου του Τιτανίου

Οι ημιαγωγοί εμφανίζουν μια κενή ενεργειακή περιοχή που εκτείνεται από το υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο της γεμάτης ηλεκτρόνια ζώνης σθένους (*VB*), στο χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο της άδειας ζώνης αγωγιμότητας (*CB*) που ονομάζεται ενεργειακό χάσμα.

Απορρόφηση λοιπόν ενός φωτονίου με ενέργεια (*hν*) ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 προκαλεί διέγερση ενός ηλεκτρονίου (e^-) από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Παράλληλα, λόγω της φωτοδιέγερσης του ηλεκτρονίου, στη ζώνη σθένους δημιουργείται ένα ισοδύναμο θετικό φορτίο που ονομάζεται οπή.

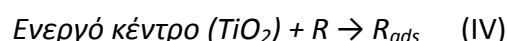
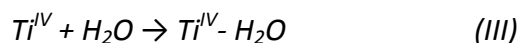
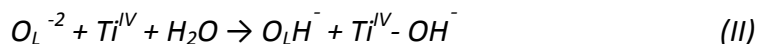
Μια πιθανή ενεργειακή μετάπτωση του παραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής είναι η “μετανάστευσή” του στην επιφάνεια του TiO_2 . Στην επιφάνεια, το φωτοπαραγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής μπορεί, είτε να επανασυνδεθεί εκλύοντας θερμότητα, είτε να συμμετάσχει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τα προσροφημένα μόρια του ρύπου [24,25]. Ο χρόνος ζωής μέχρι την επανασύνδεση, ενός φωτοπαραγόμενου ζεύγους είναι της τάξεως μερικών νανοδευτερολέπτων. Παρόλα αυτά, ο χρόνος είναι αρκετός ώστε να πραγματοποιηθούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση [26].

Η φωτοπαραγόμενη οπή μπορεί να οξειδώσει μόρια H_2O σε ρίζες υδροξυλίου ($\cdot OH$), οι οποίες προκαλούν μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων που οδηγούν στην οξείδωση των οργανικών ρύπων, ή μπορεί να αντιδράσει με ένα δότη ηλεκτρονίων με τον οποίο έρχεται σε επαφή ο καταλύτης. Παρόμοια, το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μπορεί να ενωθεί με ένα δέκτη ηλεκτρονίων όπως το O_2 , δίνοντας υπεροξειδικές ρίζες (O_2^-), ή να αντιδράσει απ’ ευθείας με μια αναγόμενη ουσία, π.χ. με ένα ιόν μετάλλου με δυναμικό οξειδοαναγωγής περισσότερο θετικό από αυτό της ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 . Με αυτόν τον τρόπο το ιόν μετάλλου μπορεί να αναχθεί στη μικρότερη οξειδωτική του κατάσταση και να εναποτεθεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Το στάδιο της ηλεκτρονιακής μεταφοράς από το TiO_2 σε άλλα μόρια είναι πιο αποδοτικό στην περίπτωση που αυτά τα μόρια είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη. Συνοψίζοντας λοιπόν, ο μηχανισμός της άμεσης φωτοκατάλυσης μέσω φωτοδιέγερσης του TiO_2 απεικονίζεται στα παρακάτω βασικά στάδια [27,28] :

Διέγερση του καταλύτη με φωτεινή ακτινοβολία ενέργειας μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 ($\lambda \leq 380 \text{ nm}$), που προκαλεί τη δημιουργία ηλεκτρονίων – οπών στην επιφάνεια του καταλύτη.

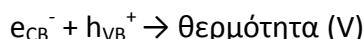


Προσρόφηση στην επιφάνεια του καταλύτη και ειδικότερα στο πλεγματικό οξυγόνο (O_L^{-2}) του TiO_2 , του αρχικού οργανικού μορίου (R)

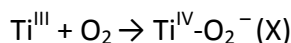
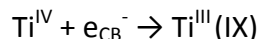
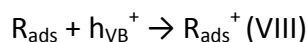
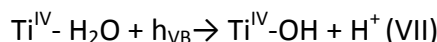
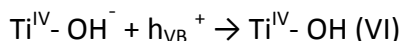


Όπου R το αρχικό οργανικό μόριο στο διάλυμα και R_{ads} το προσροφημένο μόριο στην επιφάνεια του TiO_2 .

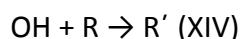
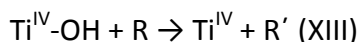
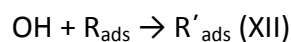
Επανασύνδεση ηλεκτρονίου – οπής στην επιφάνεια του TiO_2 με έκλυση θερμότητας



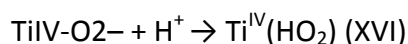
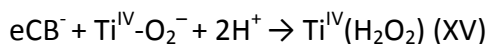
Παγίδευση ηλεκτρονίου – οπής στην επιφάνεια του TiO_2 .



Προσβολή των προσροφημένων ή ελεύθερων ριζών υδροξυλίου (OH) στα προσροφημένα (XI-XII) ή ελεύθερα (XIII-XIV) οργανικά μόρια (R_{ads} , R) και αντίστοιχη αποικοδόμηση τους (R'_{ads} , R').

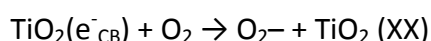
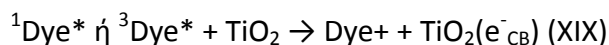
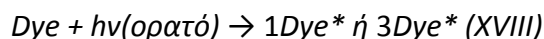


Αντιδράσεις των λοιπών ελευθέρων ριζών (XV-XVII)



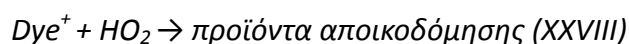
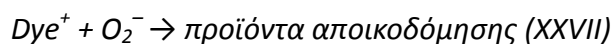
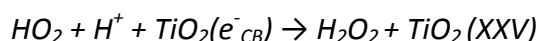
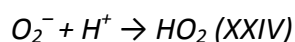
1.4.1.2 Φωτοευαισθητοποίηση μέσω ορατού φωτός

Ο μηχανισμός της ευαισθητοποιημένης φωτοκατάλυσης ($\lambda > 400 \text{ nm}$) είναι διαφορετικός από το μηχανισμό της άμεσης φωτοκατάλυσης [29-31]. Ο μηχανισμός που έχει προταθεί για την πλήρη κατανόηση των αντιδράσεων στη φωτοευαισθητοποίηση αφορά τη φωτοδιέγερση του προσροφημένου ρύπου, με ορατή ακτινοβολία, στην απλή ή τριπλή κατάσταση. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη διεγερση του ρύπου με ορατό φως είναι η δυνατότητα απορρόφησης του ρύπου στο ορατό μέσω των χαρακτηριστικών χρωμοφόρων ομάδων του. Για το λόγο αυτό, ο μηχανισμός της φωτοευαισθητοποίησης βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στη φωτοαποικοδόμηση χρωστικών, που έχουν την ικανότητα να απορροφούν στο ορατό. Εάν στη φωτοδιεγερμένη ουσία, η διεγερμένη κατάσταση της είναι υψηλότερη ενεργειακά από την ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , τότε ηλεκτρόνια από τη διεγερμένη κατάσταση του ρύπου μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας, οπότε η διεγερμένη ουσία οξειδώνεται στην αντίστοιχη κατιονική ρίζα. Η κατιονική ρίζα υφίσταται αποικοδόμηση μέσω μιας σειράς αντιδράσεων που οδηγούν στα τελικά προϊόντα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας, μηχανισμός που περιγράφεται για τις χρωστικές μέσω των παρακάτω αντιδράσεων (XVIII-XXI):



Όπου ο συμβολισμός του ${}^1\text{Dye}^*$ και ${}^3\text{Dye}^*$ αναφέρεται στη διεγερμένη απλή ή τριπλή κατάσταση αντίστοιχα .

Η κατιονική ρίζα της χρωστικής αντιδρά με τα ιόντα υδροξυλίου ή τις υπεροξειδικές ρίζες και αποικοδομείται σύμφωνα με τις αντιδράσεις (XXII-XXVIII):



Τέλος όταν τα φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιούνται με τη χρήση ηλιακού ή εξομοιωμένου ηλιακού φωτός (λαμπτήρας Xe), τότε όπως έχει προταθεί μπορεί να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και οι δυο μηχανισμοί φωτοκατάλυσης (εξαρτάται από την απορρόφηση ή μη του ρύπου στο ορατό). Φαίνεται ότι στην περίπτωση αυτή οι δυο μηχανισμοί δρουν συνεργικά αυξάνοντας την συνολική απόδοση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας [32].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΡΥΠΩΝ (SELF-CLEANING)

2.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η απομάκρυνση βρωμιάς και νερού ήταν ένας κύριος στόχος για τους επιστήμονες και για τους κατασκευαστές κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων εδώ και πολλά χρόνια. Συνδυασμοί νέων υλικών για παραγωγή ίνας με ποικιλία από επεξεργασμένες επιφάνειες αναπτύχθηκαν για να πετύχουν περιορισμένη διαβρεξιμότητα.

Η φύση έχει ήδη αναπτύξει μια κομψή προσέγγιση που συνδυάζει τη χημεία και την φυσική για την δημιουργία μιας “απωθητικής” επιφάνειας γνωστή και ως **αυτοκαθαριζόμενη επιφάνεια**. Τα φύλλα του νούφαρου (φυτού lotus) είναι το καλύτερο παράδειγμα αυτοκαθαριζόμενης επιφάνειας. Η έννοια του αυτοκαθαριζόμενου κ/υ προϊόντος βασίζεται στο φυτό lotus του οποίου τα φύλλα είναι γνωστά για την ικανότητα τους να απομακρύνουν το νερό και την βρωμιά. Πρόσφατα, βοτανολογία και νανοτεχνολογία ενώθηκαν για να εξερευνήσουν όχι μόνο την ιδιότητα καθαρισμού των φύλλων, αλλά και την έλλειψη βακτηρίων και μολύνσεων, παρά την παρουσία του σε βρώμικες λίμνες.

Βασικά, το φύλλο του φυτού έχει δύο επίπεδα κατασκευής που επηρεάζουν αυτή την συμπεριφορά – την μικρο-κλίμακα προσκρούσεων και την νανο-κλίμακα δομών – σε συνδυασμό με την κη-



ρώδη χημική σύνθεση του νούφαρου. Επί τη βάσει της έννοιας του φύλλου του νούφαρου οι επιστήμονες ανέπτυξαν μια νέα έννοια το “αυτοκαθαριζόμενο ύφασμα” όπου η επιφάνεια του υφάσματος μπορεί να καθαριστεί από μόνο του χωρίς πλυντικές δραστηριότητες.

Στις μέρες μας οι άνθρωποι είναι πολυάσχολοι με τις δουλειές τους και δεν έχουν τον απαιτούμενο χρόνο για τον καθαρισμό των καθημερινών τους ρούχων. Η νανοτεχνολογία παρέχει τα αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα όπου είναι φρέσκα και καθαρά κάθε μέρα, και αυτό δεν είναι επίτευγμα μόνο τεχνολογικό αλλά και οικονομικό.

Εικόνα 2: Λεκές από μελάνι στυλό

2.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΑΥΤΟΚΑΘΑΡΙΖΟΜΕΝΑ

Η νανοτεχνολογία έχει πραγματικές εμπορικές δυνατότητες για την κλωστοϋφαντουργία. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι οι συμβατικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για να προσδώσουν διαφορετικές ιδιότητες στα υφάσματα συχνά δεν οδηγούν σε μόνιμα αποτελέσματα και χάνουν τις ιδιότητες τους μετά από το πλύσιμο ή φορώντας τα. Η νανοτεχνολογία μπορεί να προσφέρει υψηλή αντοχή στα υφάσματα επειδή τα νανοσωματίδια έχουν μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας σε αναλογία προς όγκο και υψηλή επιφανειακή ενέργεια, παρουσιάζοντας έτσι την καλύτερη χημική συγγένεια για τα υφάσματα και οδηγώντας τα σε αυξημένη αντοχή της λειτουργίας τους. Επιπλέον η επένδυση των νανοσωματιδίων σε υφάσματα δεν θα επηρεάσει την υφή και την ιδιότητα “ αναπνοής ” τους [33] . Έτσι, το ενδιαφέρον για χρησιμοποίηση της νανοτεχνολογίας στην κλωστοϋφαντουργία αυξάνεται.

Υπάρχουν βασικά **δύο είδη αυτοκαθαρισμού** επιφανειών που αφορούν στην νανοτεχνολογία. Κατά κύριο λόγο το **πρώτο είδος** αυτοκαθαρισμού είναι εξαιρετικά αδιάβροχο, έχει μικροσκοπικές τραχιές επιφάνειες, τα νανοσωματίδια ρύπων με δυσκολία “ κρατιούνται ” πάνω στις επιφάνειες αυτές, έτσι οι ρύποι αυτοί απομακρύνονται με την βροχή ή με απλή έκπλυση με νερό. Το **δεύτερο είδος** δίνεται μέσω φωτοκαταλυτικών στρωμάτων όπου οφείλεται στο νανοκρυσταλλικό στρώμα **διοξειδίου του τιτανίου** (TiO_2) και το ρυπαντικό οργανικό υλικό καταστρέφεται με ηλιακή ακτινοβολία.

Η αυτοκαθαριζόμενη επιφάνεια έχει γωνία επαφής με το νερό μεγαλύτερη από 150° και χαμηλή γωνία κύλισης(-roll off angle-). Το νερό μέσα σ' αυτές τις επιφάνειες, αλλά και ο υγρός ρύπος που βασίζεται στο νερό όπως καφές, κρασί, μεταξύ άλλων, κυλά εύκολα και καθαρίζει εντελώς την επιφάνεια κατά την διαδικασία. Τα αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα δεν αντιστέκονται μόνο στους λεκέδες από καφέ και κόκκινο κρασί αλλά είναι και απωθητικά στο νερό , την βρωμιά, την οσμή καθώς επίσης είναι και αντιβακτηριδιακά.



***Εικόνα 3:** Καθάρισμα ρούχων με έκθεση στον ήλιο*

***Εικόνα 4:** Αδιάβροχο ύφασμα*

2.3 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Τα αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα μπορούν να κατασκευαστούν με εφαρμογή είτε φθορανθράκων ή με νανοτεχνολογία.

2.3.1 Μηχανισμός αποικοδόμησης ρύπων με χρήση φθορανθράκων

Καταρχήν αν η επιφανειακή τάση του στερεού είναι μεγαλύτερη από την εκείνη του υγρού, τότε το υγρό θα διαβρέξει το στερεό. Έτσι αν η επιφανειακή τάση του στερεού μειωθεί σε σχέση με εκείνη του υγρού, η υδατοαπωθητικότητα μπορεί να επιτευχθεί. Η επίδραση μπορεί να προσδίδεται στο ύφασμα χρησιμοποιώντας φθοράνθρακες, οι οποίοι είναι ενώσεις άνθρακα που περιέχουν αλυσίδα υπερφθοριωμένου άνθρακα. Σχηματίζουν λεπτή μεμβράνη γύρω από την ίνα και επειδή κατέχουν χαμηλή επιφανειακή τάση περίπου 10 dyne/cm, η σταγόνα δεν προσκολλάται στις επιφανειακές ίνες [34].

Μειονεκτήματα φθορανθράκων:

- Δεν έχουν καλή ανθεκτικότητα στα βαμβακερά υφάσματα
- Οι ενώσεις του φθορίου μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα στο δέρμα
- Οι ιδιότητες τους θα μειωθούν μετά από μερικές πλύσεις

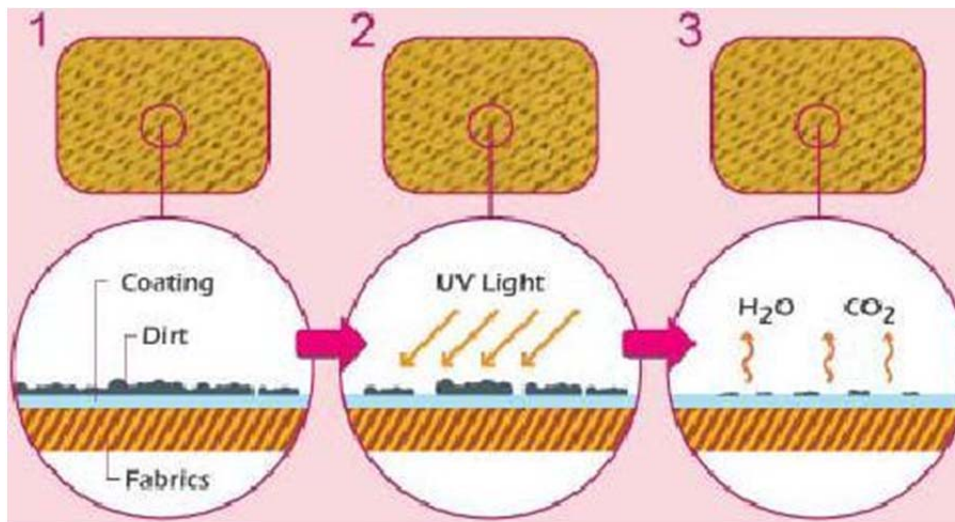
2.3.2 Μηχανισμός αποικοδόμησης ρύπων με χρήση νανοτεχνολογίας

Ακολουθούνται πέντε βασικές μέθοδοι χρησιμοποιώντας την νανοτεχνολογία.

- Χρήση φωτοκαταλυτών
- Χρήση μικροκυμάτων
- Χρήση νανοσωλήνων άνθρακα
- Χρήση κολλοειδών μεταλλικών οξειδίων
- Χρήση νανοσωματιδίων αργύρου

2.3.2.1 Χρήση φωτοκαταλυτών

Είναι καταλυτική διαδικασία αυτοκαθαρισμού. Σ' αυτή την διαδικασία νανο-μεγέθους, το διοξείδιο του τιτανίου και το οξείδιο του ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται για την πρόσδοση ιδιοτήτων αυτοκαθαρισμού και αντιβακτηριδιακών ιδιοτήτων. Το ύφασμα είναι επικαλυμμένο με ένα λεπτό στρώμα από σωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου διαμέτρου 20nm. Το διοξείδιο του τιτανίου είναι φωτοκαταλύτης· όταν φωτίζεται από φως ενέργειας μεγαλύτερης από του διάκενου ζώνης του, τα ηλεκτρόνια (e^-) στο διοξείδιο του τιτανίου θα πηδούν από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και τα ζεύγη ηλεκτρονίων (e^-) και ηλεκτρονιακών οπών (h^+) θα σχηματίζονται στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη. Τα αρνητικά ηλεκτρόνια (e^-) και το οξυγόνο θα συνδυάζονται για να σχηματίσουν υπεροξειδικές ρίζες (O_2^-), ενώ οι θετικές ηλεκτρονιακές οπές και το νερό θα δημιουργήσουν ρίζες υδροξυλίου $\cdot OH$ [35]. Δεδομένου ότι τα προϊόντα είναι ασταθείς χημικές οντότητες, όταν η οργανική ένωση δηλαδή η βρωμιά, οι ρύποι και οι μικρο-οργανισμοί πέφτουν στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη θα συνδυάζεται με υδροξυλικές ρίζες (O_2^-) και υδροξύλια ($\cdot OH$) και θα μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και νερό (H_2O). Με τον παραπάνω τρόπο είναι πως η επικάλυψη συνεχίζει να διασπά λεκέδες ξανά και ξανά. Μεγαλύτερη αναφορά για την φωτοκατάλυση έχει γίνει στο κεφάλαιο 1. Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι επί-



σης φωτοκαταλύτης και ο μηχανισμός φωτοκατάλυσης είναι παρόμοιος με εκείνου του διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) [36].

Σχήμα 5: Διαδικασία αυτοκαθαριζόμενου υφάσματος

2.3.2.2 Χρήση μικροκυμάτων

Νέα τεχνολογία αποδίδει νανοσωματίδια σε ίνες ρούχων χρησιμοποιώντας μικροκύματα. Στη συνέχεια, χημικές ουσίες που μπορούν να απωθήσουν το νερό, το λάδι και τα βακτήρια συνδέονται άμεσα με τα νανοσωματίδια αυτά. Αυτά τα δύο στοιχεία συνδυάζονται για να δημιουργήσουν μία προστατευτική επικάλυψη επί των ινών του υλικού. Αυτή η επικάλυψη και σκοτώνει τα βακτήρια και οδηγεί τα υγρά να “κατρακυλήσουν” χωρίς να απορροφηθούν από τις ίνες. Η ίδια τεχνολογία, που δημιουργήθηκε από επιστήμονες που εργάζονται για την Πολεμική Αεροπορία των ΗΠΑ, έχει ήδη χρησιμοποιηθεί για την δημιουργία t-shirts και εσβρούχων που μπορούν να φορεθούν για βδομάδες χωρίς πλύση [34].



Εικόνες 5 και 6: Στολές αεροπορίας Αμερικής



2.3.2.3 Χρήση νανοσωλήνων άνθρακα

Τεχνητό φύλλο με τις ιδιότητες του νούφαρου (lotus effect) κατασκευάστηκε για κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα μέσω της ελεγχόμενης δόμησης νανοσωλήνων άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και οι τροποποιημένες επιφάνειες νανοσωλήνων άνθρακα (PBA- g- CNTs) χρησιμοποιούνται ως δομικά μπλοκ ώστε να βιομιμηθούν την επιφανειακή μικροδομή των φύλλων του νούφαρου καθώς και τις ιδιότητές των. Βαμβακερά υφάσματα, τα οποία έχουν τέλεια απορροφητικότητα, έχουν “ τροφοδοτηθεί “ με υπερ-υδρόφοβες ιδιότητες - η γωνία επαφής νερού μετρήθηκε μεγαλύτερη από 150° [37] . Η μέθοδος αυτή παρέχει την δυνατότητα να δημιουργήσει εξαιρετικά υδροφοβικά υφάσματα.

2.3.2.4 Χρήση κολλοειδών μεταλλικών οξειδίων

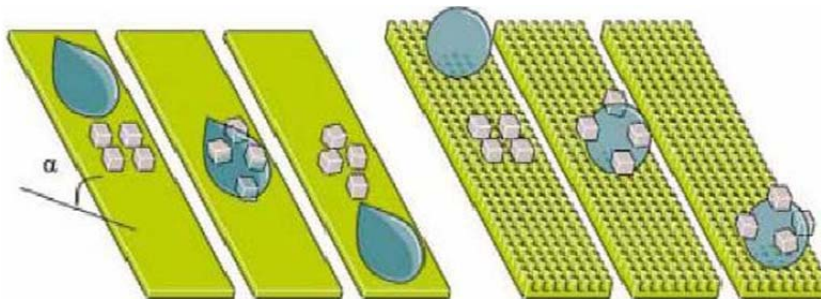
Το ύφασμα εμβαπτίζεται και επεξεργάζεται σε διάλυμα με κολλοειδή μεταλλικά οξείδια και στη συνέχεια επεξεργάζεται μέσω θερμικής κατεργασίας έτσι ώστε να κάνουν τα υφάσματα με τραχιά επιφάνεια σε κλίμακα νανομέτρων. Στη συνέχεια ακολουθεί διαδικασία απώθησης νερού όπου η γωνία της επιφάνειας του υφάσματος με το νερό είναι πάνω πλέον από 150° [34] .

2.3.2.5 Χρήση νανοσωματιδίων αργύρου

Είναι μια εξαιρετική υδατο-απωθητική επένδυση κατασκευασμένη από νανοσωματίδια αργύρου που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή κοστούμιών και άλλων ειδών ένδυσης προσφέροντας αντίσταση στην βρωμιά και το νερό και απαιτώντας πολύ λιγότερο καθαρισμό απ'ότι τα συμβατικά υφάσματα.

Η Nano-Tex (εταιρεία που χρησιμοποιεί την νανοτεχνολογία στην κλωστοϋφαντουργία) βελτίωσε την υδατο-απωθητική ιδιότητα των υφασμάτων δημιουργώντας νανοσωματίδια αργύρου (nanowhiskers) [40], τα οποία είναι κατασκευασμένα από υδρογονάνθρακες και έχουν περίπου το 1/1000 του μεγέθους μιας τυπικής ίνας βαμβακιού. Τα νανοσωματίδια αυτά έχουν προστεθεί στο ύφασμα για να δημιουργήσουν ένα ελαφρύ χνούδι σαν αυτό της φλούδας του ροδάκινου (peach skin effect) χωρίς να μειωθεί η αντοχή του βαμβακιού.

Ο μηχανισμός είναι παρόμοιος μ' αυτόν που παρατηρείται στη φύση με το φαινόμενο του νούφαρου (σχήμα 6).



Σχήμα 6: Επεξεργασμένη επιφάνεια δεξιά

Μη – επεξεργασμένη επιφάνεια αριστερά

Τα φυτά lotus έχουν υπερ-υδρόφοβες επιφάνειες [39] οι οποίες έχουν τραχιά υφή. Μόλις σταγόνες νερού πέσουν πάνω τους, οι σταγόνες μετατρέπονται σαν σε “ χάντρες “ και αν η επιφάνεια κλίνει ελαφρώς, τότε θα κυλήσουν μακριά. Ως αποτέλεσμα η επιφάνεια θα μείνει στεγνή ακόμα και σε έντονη βροχή. Επιπλέον, οι σταγόνες θα πάρουν μικρά σωματίδια σκόνης καθώς θα κυλούν και έτσι τα φύλλα του φυτού θα παραμείνουν καθαρά [40].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΜΙΚΡΟΒΙΩΝ-ΟΣΜΩΝ

3.1 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντιμικροβιακές ουσίες χρησιμοποιούνται σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα για να ελέγχουν τα βακτήρια, τους μύκητες, την μούχλα και πιθανά προβλήματα υποβάθμισης, χρώσης, οσμής και ανησυχίες για την υγεία που προκαλούν. Στην μεγάλη ποικιλία μικρο-οργανισμών υπάρχουν οι καλοί και οι κακοί τύποι.

Οι μικρο-οργανισμοί προκαλούν προβλήματα στις πρώτες ύλες του κλωστοϋφαντουργικού προϊόντος, κατά την διάρκεια των χημικών επεξεργασιών, στις υγρές διεργασίες στους μύλους, όταν τα έτοιμα προϊόντα είναι αποθηκευμένα, όταν μεταφέρονται και όταν χρησιμοποιούνται από τους καταναλωτές. Αυτό μπορεί να είναι εξαιρετικά σημαντικό για ένα καθαρό δωμάτιο, μια ιατρική μονάδα ή μια εγκατάσταση επεξεργασίας τροφίμων ή μπορεί να είναι αισθητικά άσχημο για έναν αθλητή ή έναν απλό καταναλωτή. Το οικονομικό αντίκτυπο της μικροβιακής μόλυνσης είναι σημαντικό και το ενδιαφέρον και οι απαιτήσεις του καταναλωτή είναι υψηλό όλες τις εποχές.

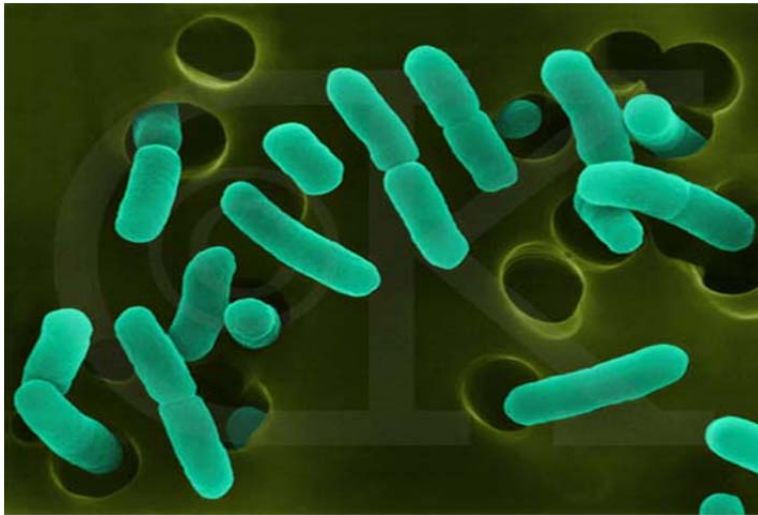
Ο όρος **αντιμικροβιακό** αναφέρεται σε ένα ευρύ φάσμα τεχνολογιών που μπορούν να προσφέρουν προστασία σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα κατά διάφορων μικρο-οργανισμών. Τα αντιμικροβιακά διαφέρουν στην χημική τους φύση, στον τρόπο δράσης, στον αντίκτυπο που έχουν στους ανθρώπους και στο περιβάλλον, στην αντοχή στα διάφορα υποστρώματα, στο κόστος και στον τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρούν με καλούς ή κακούς μικρο-οργανισμούς.

3.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρήση αντιμικροβιακών ουσιών χρονολογείται από την αρχαία Αίγυπτο όπου τις χρησιμοποιούσαν για την δημιουργία των μουμιών [41]. Το πρώτο αντιμικροβιακό κλωστοϋφαντουργικό προϊόν, στην σύγχρονη ιστορία, αναπτύχθηκε από τον Lister το 1867 [42]. Κατά την διάρκεια των τελευταίων ετών υπήρξε αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις αντιμικροβιακές επεξεργασίες. Οι κύριοι λόγοι για αυτό το ενδιαφέρον περιλαμβάνουν την προώθηση πιο υγιεινών δραστηριοτήτων και σωματικά δραστήριο τρόπο ζωής· μια αυξημένη συνειδητοποίηση των επιβλαβών επιπτώσεων των οργανισμών για τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, καθώς και για την ανθρώπινη υγιεινή και φρεσκάδα [43], καθώς και η μεγαλύτερη χρήση των συνθετικών ινών και μιγμάτων σε είδη όπως πουκάμισα, κάλτσες, μπλούζες και εσώρουχα, τα οποία τείνουν να προκαλούν μεγαλύτερη υγρασία (ιδρώτας) εξαιτίας των φτωχών ιδιοτήτων μεταφοράς υγρασίας σε σύγκριση με φυσικές ίνες [44].

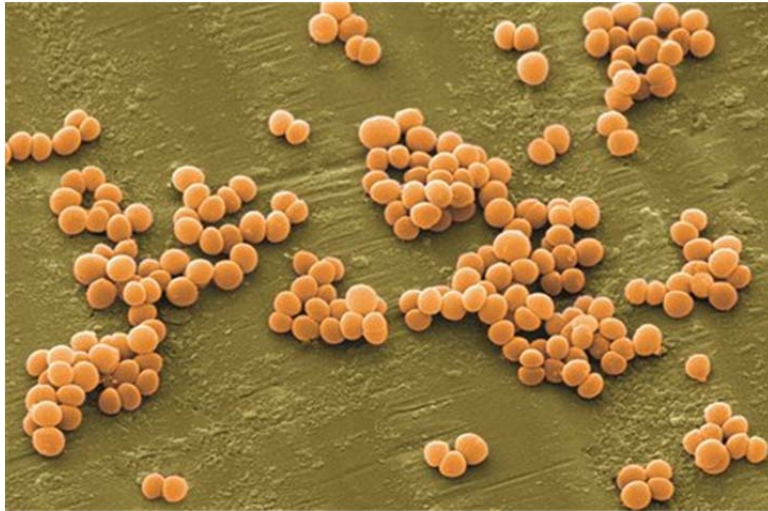
Άλλοι παράγοντες που είναι υπεύθυνοι για το τρέχον επίπεδο ενδιαφέροντος περιλαμβάνουν την αυξανόμενη χρήση των ταπήτων και των αρχιτεκτονικών υφασμάτων [45]. Οι καταναλωτές γίνονται όλο και πιο ενσυνείδητοι για τις οσμές των χαλιών που δημιουργούνται από βακτήρια, μύκητες και μούχλα. Η προστασία των υφασμάτων, που χρησιμοποιούνται στα κτίρια, από μύκητες που προκαλούν απόχρωση, οσμή και βλάβη είναι σημαντική για το εξωτερικό περιβάλλον.

3.2.1 Μικρόβια ή μικρο-οργανισμοί



Εικόνα 7 : E -Coli

Τα μικρόβια είναι τα πιο μικροσκοπικά πλάσματα και δεν φαίνονται με γυμνό μάτι [46]. Περιλαμβάνονται σε μία ποικιλία από μικρο-οργανισμούς όπως βακτήρια, μύκητες, φύκια και ιούς. Τα βακτήρια είναι μονοκύτταροι που μεγαλώνουν πολύ γρήγορα κάτω από την ζέστη ή την υγρασία. Επιπλέον, επιμέρους τμήματα στην οικογένεια βακτηρίων είναι αυτά που φέρουν σπόρους (*staphylococcus aureus*), και αυτά που δεν φέρουν σπόρους (*E- Coli*). Μερικά είδη βακτηρίων είναι παθογόνα και προκαλούν πολλαπλή μόλυνση. Οι μύκητες, η μούχλα είναι πολύπλοκοι οργανισμοί με αργό ρυθμό ανάπτυξης [47]. Σε ευνοϊκές συνθήκες ορισμένα βακτήρια μπορούν να αναπτυχθούν από ένα μόνο μικρόβιο σε εκατομμύρια σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Μπορούν να πολλαπλασιαστούν κάθε 20 με 30 λεπτά σε ένα ζεστό και υγρό μικρο-κλίμα που θα έχει την αφθονία των τροφίμων γι' αυτά, π.χ. εφίδρωση και άλλες εκκρίσεις του σώματος, τα σωματίδια του δέρματος, τα λίπη και τα φθαρμένα νήματα [48].



Εικόνα 8 : Σταφυλόκκοκος

Παρακάτω ακολουθούν πηγές μικροβίων αλλά και ιδανικές συνθήκες μικροβίων.

Πηγές μικροβίων

- ο αέρας που αναπνέουμε
- το έδαφος
- το δέρμα και το σώμα μας
- τα πάντα γύρω μας

Ιδανικές συνθήκες για ανάπτυξη μικροβίου

- το φαγητό
- θερμή θερμοκρασία
- αντοχή στην υγρασία (υγρασία, διαρροές)
- δεκτική επιφάνεια (δέρμα, ύφασμα)

3.3 ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΑ ΦΙΝΙΡΙΣΜΑΤΑ

Οι αντιμικροβιακές ουσίες δεν λειτουργούν όλες το ίδιο. Η συντριπτική πλειοψηφία των αντιμικροβιακών λειτουργούν με την έκπλυση ή μετακινούνται από την επιφάνεια στην οποία εφαρμόζονται. Αυτός είναι ο μηχανισμός που χρησιμοποιείται με έκπλυση αντιμικροβιακών για να δηλητηριάσουν έναν μικρο-οργανισμό. Τέτοιες χημικές ουσίες έχουν χρησιμοποιηθεί για δεκαετίες σε γεωργικές εφαρμογές με μικτά αποτελέσματα. Εκτός του ότι επηρεάζουν την αντοχή και την διάρκεια ζωής, οι τεχνολογίες με έκπλυση έχουν την δυνατότητα να προκαλέσουν μια ποικιλία από άλλα προβλήματα όταν χρησιμοποιηθούν στα ενδύματα. Αυτές περιλαμβάνουν τις αρνητικές επιπτώσεις τους, διότι μπορούν να έρθουν σε επαφή με το δέρμα και ενδεχομένως, να επηρεάσουν τα φυσιολογικά βακτήρια του δέρματος, μέσω του φράγματος του δέρματος και να έχουν την δυνατότητα να προκαλέσουν εξανθήματα και άλλων ειδών ερεθισμούς στο δέρμα.

Ένα πιο σοβαρό πρόβλημα με τις τεχνολογίες έκπλυσης έχει να κάνει που επιτρέπουν την προσαρμογή μικρο-οργανισμών. Ένα αντιμικροβιακό με ένα εντελώς διαφορετικό τρόπο δράσης από τις τεχνολογίες με έκπλυση είναι μοριακά συνδεδεμένο με μη συμβατική αντιμικροβιακή τεχνολογία. Το δεσμευμένο με μη συμβατική αντιμικροβιακή τεχνολογία έχει ένα τρόπο δράσης που στηρίζεται επί της τεχνολογίας που παραμένει τοποθετημένο στο υπόστρωμα-σκοτώνοντας μικρο-οργανισμούς, όπως έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια με την οποία εφαρμόζεται. Τα αποτελεσματικά επίπεδα αυτής της τεχνολογίας δεν διαφεύγουν ή μειώνονται με τον χρόνο. Όταν εφαρμοστεί, η τεχνολογία πραγματικά πολυμερίζεται με το υπόστρωμα καθιστώντας την επιφάνεια αντιμικροβιακή. Αυτό το είδος της αντιμικροβιακής τεχνολογίας χρησιμοποιείται σε υφάσματα που είναι πιθανό να έχουν ανθρώπινη επαφή ή όπου η αντοχή του να έχει αξία.

3.3.1 Αναγκαιότητα των αντιμικροβιακών φινιρισμάτων

Η αντιμικροβιακή θεραπεία για υφαντικές ύλες είναι απαραίτητη για την εκπλήρωση των ακόλουθων στόχων:

- Για τον έλεγχο μικρο-οργανισμών.
- Για την μείωση οσμής από τον ιδρώτα και των λεκέδων στις υφαντικές ύλες.
- Για την μείωση του κινδύνου πολλαπλής μόλυνσης που μεταφέρεται με τα πόδια από θά-

λαμο σε θάλαμο στα νοσοκομεία.

- Για τον έλεγχο της εξάπλωσης της νόσου και ο κίνδυνος τραυματισμού μετά την μόλυνση.
- Για τον έλεγχο της φθοράς κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, κυρίως υφασμάτων που είναι κατασκευασμένα από φυσικές ίνες, που προκαλείται από την μούχλα.

3.3.2 Χαρακτηριστικά για αποτελεσματικά αντιμικροβιακά φινιρίσματα

Ακολουθούν οι κύριες προϋποθέσεις για ένα αποτελεσματικό φινίρισμα αντιμικροβιακής ουσίας:

- Ταχεία δράση και αποτελεσματική στη θανάτωση ή την αναστολή της ανάπτυξης ενός ευρέως φάσματος μικρο-οργανισμών.
- Μη επιλεκτική και μη-μεταβλητή σε παθογόνα η ουσία.
- Γρήγορο επαναλαμβανόμενο ξέπλυμα, στεγνό καθάρισμα και έκθεση στο φως.
- Ασφαλές και εύκολο στην εφαρμογή.
- Ασφαλές και άνετο για να φορεθεί το προϊόν (χωρίς ερεθισμό του δέρματος, δερματολογικά ελεγμένο).
- Ελάχιστες περιβαλλοντικές επιπτώσεις.
- Συμβατό με άλλους παράγοντες φινιρίσματος.
- Χαμηλό κόστος.

Η επιλογή ενός κατάλληλου αντιμικροβιακού εξαρτάται από το αν εννοείται για την καταπολέμηση της οσμής ή του λεκιάσματος ή στο να αναστέλλουν την ανάπτυξη των μυκήτων, μούχλας ή βακτηριδίων [49]. Επιπλέον, η διαφορετική ανατομία του μικρο-οργανισμού διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην επιλογή ενός κατάλληλου αντιμικροβιακού.

3.3.3 Πλεονεκτήματα -μειονεκτήματα αντιμικροβιακών φινιρισμάτων

Τα αντιμικροβιακά φινιρίσματα προσθέτουν αξία στο προϊόν τόσο για τον παραγωγό όσο και για τον καταναλωτή, με τους ακόλουθους τρόπους:

- Προστασία της πρώτης ύλης από την φθορά.
- Έλεγχος της απόχρωσης που προκλήθηκε από μικροβιακή ανάπτυξη.
- Προσθήκη “φρεσκάδας” στα υφάσματα.
- Κατάργηση οσμών που δημιουργούνται από μικρο-οργανισμούς.
- Αυξημένη διάρκεια ζωής του υφάσματος λόγω του ελέγχου της ανάπτυξης των μικροβίων.
- Βελτίωση στην υφή για τα περισσότερα από τα υφάσματα.
- Κανένας ερεθισμός του δέρματος και καθόλου επίδραση στην ανθρώπινη υγεία.

Μερικά κοινά προβλήματα που σχετίζονται με την εφαρμογή των αντιμικροβιακών φινιρισμάτων δίνεται ως εξής:

- Ακαμψία και απώλεια αντοχής υφάσματος: αυτό μπορεί να προκληθεί από την χρήση συνδετικών υλικών και ρητινών με ελεγχόμενη απελευθέρωση φινιρισμάτων.
- Αλλαγή χρώματος: αυτό μπορεί να οφείλεται σε ακατάλληλη επιλογή αντιμικροβιακών φινιρισμάτων.
- Επιλεκτικότητα: Μερικά αντιμικροβιακά φινιρίσματα είναι αποτελεσματικά έναντι θετικών-Gram βακτηριδίων ή κατά αρνητικών-Gram βακτηριδίων, ενώ άλλα έναντι των μυκήτων. Μια τυποποίηση που είναι ένα μείγμα πολλών ουσιών θα είναι αποτελεσματικότερη για την καλή ολόπλευρη προστασία έναντι μικροβίων.
- Τοξικολογικό και περιβαλλοντικό πρόβλημα: περιλαμβάνουν ερεθισμό του δέρματος, ευαισθητοποίηση, δερματίτιδα ή αλλεργία σε παρατεταμένη επαφή με το δέρμα, βιοδιασπασιμότητα και βιοσυσσώρευση.
- Χειρισμός: όσο μεγαλύτερη είναι η βιοκτόνος δράση τόσο μεγαλύτερη είναι η ανάγκη για ασφαλή χειρισμό και πρόληψη από την τοξικότητα.

- Ανάπτυξη των συνθετικών μικροβίων: ένας τομέας ανησυχίας σχετικά με την χρήση των αντιβακτηριακών φινιρισμάτων είναι ότι η μακροπρόθεσμη χρήση τους μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη αυθεντικών μικροβίων τα οποία ενδέχεται να έχουν θανατηφόρες συνέπειες για τους ανθρώπους.

3.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΟΥ ΦΙΝΙΡΙΣΜΑΤΟΣ

Το απλό πλύσιμο ρούχων που κάνουμε στο σπίτι συνήθως γίνεται υπό ήπιες συνθήκες και δεν αφαιρούνται όλα τα μικρόβια. Για να εξαλειφθούν όλα τα μικρόβια απαιτείται έντονη συνθήκη ξεπλύματος, π.χ. μία θερμοκρασία 95°C και ισχυρά απορρυπαντικά που ακολουθείται από λευκαντικό. Κάθε επιζών μικρόβιο μπορεί να πολλαπλασιαστεί γρήγορα με την περαιτέρω φθορά. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με την εφαρμογή των αντιμικροβιακών φινιρισμάτων.

Αντιμικροβιακή ουσία είναι ένας παράγοντας που λειτουργεί ενάντια σε μικρόβια. Μπορεί είτε να αναστέλλει την ανάπτυξη τους και να μειώσει τα ανεπιθύμητα παραπροϊόντα ή να τα σκοτώσει συνολικά. Οι παράγοντες που αναστέλλουν την ανάπτυξη των μικρο-οργανισμών είναι γνωστοί ως βιοστατικά, δηλαδή βακτηριοστατικά, μυκητοστατικά. Παράγοντες που πραγματικά σκοτώνουν τους μικρο-οργανισμούς είναι γνωστοί ως βιοκτόνα, δηλαδή βακτηριοκτόνα, μυκητοκτόνα. Ενώ τα βιοστατικά υπόκεινται σε λιγότερους κανονισμούς, τα βιοκτόνα ελέγχονται πιο αυστηρά από τους κυβερνητικούς κανονισμούς.

3.4.1 Λειτουργία και προσαρμογή

Όλες οι αντιμικροβιακές ουσίες δεν λειτουργούν με τον ίδιο τρόπο. Κυρίως λειτουργούν με δύο διαφορετικούς τρόπους [50]. Οι συμβατικοί τύποι έκπλυσης αντιμικροβιακών λειτουργούν με έκπλυση ή μετακινούνται από την επιφάνεια στην οποία εφαρμόζονται. Αφήνουν το κλωστοϋφαντουργικό υλικό και εισβάλλουν χημικά ή αντιδρούν με τον μικρο-οργανισμό που ενεργεί ως δηλητήριο. Η έκπλυση των αντιμικροβιακών μπορεί να είναι αποτελεσματική κατά των μικροβίων στην επιφάνεια της ίνας ή στο γύρω περιβάλλον. Παρόλο αυτά μπορεί να έχουν ορισμένα μειονεκτήματα όπως είναι:

- Ανεπαρκή αντοχή
- Μπορεί να έρθει σε επαφή με το δέρμα και ενδεχομένως να επηρεάσει τα φυσιολογικά βακτήρια του δέρματος.
- Μπορεί να “περάσει” το φράγμα του δέρματος και να έχει την δυνατότητα να προκαλέσει

εξανθήματα και άλλους ερεθισμούς του δέρματος.

- Να επιτρέψει την προσαρμογή των μικρο-οργανισμών.

Ο δεύτερος τύπος αποτελείται από αντιμικροβιακά μόρια που είναι χημικώς συνδεδεμένα με τις επιφάνειες των ινών. Τα δεσμευμένα αντιμικροβιακά παραμένουν τοποθετημένα στο υπόστρωμα, σκοτώνοντας τα μικρόβια καθώς έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια στην οποία αντιμικροβιακά έχουν εφαρμοστεί. Ελέγχουν μόνο εκείνα τα μικρόβια που υπάρχουν στην επιφάνεια της ίνας και δεν είναι αποτελεσματικά στο γύρω περιβάλλον. Μπορούν ενδεχομένως να αποξεστούν - αποξενιστούν μακριά από την επιφάνεια των ινών ή μπορούν να απενεργοποιηθούν και να χάσουν μακροπρόθεσμα την ανθεκτικότητα.

Ο πραγματικός μηχανισμός ελέγχου των μικρο-οργανισμών από αντιμικροβιακά παρουσιάζει μεγάλη ποικιλομορφία, που κυμαίνεται από το να δηλητηριάσουν το κύτταρο στο εσωτερικό, εμποδίζοντας την αναπαραγωγή των κυττάρων, έως το “κλείδωμα” των ενζύμων και αντίδραση με κυτταρική μεμβράνη για την καταστροφή των κυτταρικών τοιχωμάτων.

3.5 ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ

Για την μετάδοση αντιμικροβιακών ιδιοτήτων χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια αργύρου, διοξείδιο του τιτανίου και οξείδιο του ψευδαργύρου [51]. Μεταλλικά ιόντα και μεταλλικές ενώσεις εμφανίζουν κάποιο βαθμό αποστείρωσης. Το μέρος του οξυγόνου στον αέρα ή το νερό μετατρέπεται σε ενεργό οξυγόνο από μέσα κατάλυσης με μεταλλικά ιόντα διαλύοντας έτσι την οργανική ουσία για να δημιουργήσει ένα αποστειρωτικό αποτέλεσμα [52].

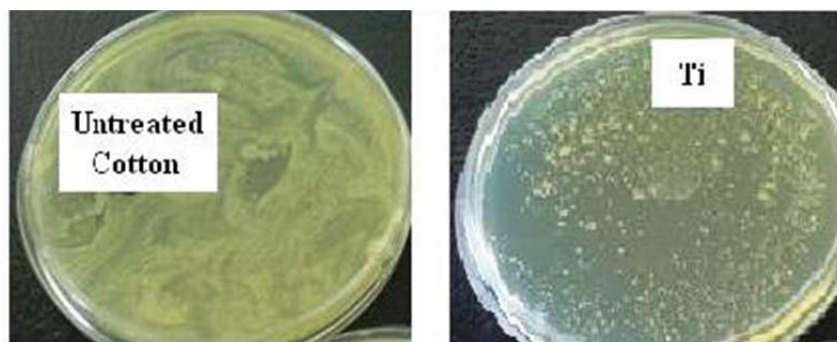
3.5.1 Νανοσωματίδια αργύρου



Εικόνα 9 : Μη επεξεργασμένο βαμβάκι – Επεξεργασμένο βαμβάκι με νανοσωματίδια αργύρου

Νανοσωματίδια αργύρου όταν προσδίδονται σε ύφασμα σκοτώνουν τα βακτήρια [53] και κάνουν τα ρούχα ανθεκτικά στην οσμή. Τα νανοσωματίδια αργύρου έχουν μεγάλη επιφάνεια αυξάνοντας έτσι την επαφή τους με διάφορους μικρο-οργανισμούς [54] βελτιώνοντας έτσι την βακτηριοκτόνο και μυκητοκτόνο αποτελεσματικότητα [55,56]. Τα σωματίδια αυτά είναι ιδιαίτερα αντιδραστικά με πρωτεΐνες. Όταν επιστρωθούν με βακτηρίδια ή μύκητες θα επηρεάσουν δυσμενώς τον κυτταρικό μεταβολισμό, θα παρεμποδίσουν την κυτταρική ανάπτυξη [57], την καταστολή της αναπνοής, τον βασικό μεταβολισμό του συστήματος μεταφοράς ηλεκτρονίων και την μεταφορά του υποστρώματος σε μικροβιακή μεμβράνη του κυττάρου [58,59]. Περαιτέρω αναστέλλεται ο πολλαπλασιασμός και η ανάπτυξη αυτών των βακτηρίων και μυκήτων τα οποία προκαλούν μόλυνση, οσμή, φαγούρες και πληγές [60]. Ως εκ τούτου, τα νανοσωματίδια αργύρου μπορούν να εφαρμοστούν σε κάλτσες, προκειμένου να απαγορευθεί η ανάπτυξη των βακτηρίων [61].

3.5.2 Διοξείδιο του τιτανίου



Εικόνα 10 : Μη επεξεργασμένο βαμβάκι – Επεξεργασμένο βαμβάκι με νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου

Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένας φωτοκαταλύτης όπως έχουμε αναφέρει σε προηγούμενα κεφάλαια. Προσδιορίστηκε ότι το ύφασμα που κατεργάζεται με διοξείδιο του τιτανίου θα μπορούσε να προσφέρει αποτελεσματική προστασία κατά των βακτηρίων και τον αποχρωματισμό των λεκέδων λόγω της φωτοκαταλυτικής δραστηριότητάς του. Μόλις ακτινοβοληθεί από φωτεινή ενέργεια μεγαλύτερη από τα διάκενά του, τα ηλεκτρόνια του διοξειδίου του τιτανίου θα μεταβούν από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας και το ηλεκτρόνιο και η ηλεκτρονιακή οπή (h^+) θα σχηματίσουν ζεύγη επί της επιφάνειας του φωτοκαταλύτη [62]. Τα ηλεκτρόνια και το οξυγόνο θα συνδυαστούν σε θετικές ηλεκτρονιακές οπές (O_2^-) και το νερό θα παράγει ρίζες υδροξυλίου. Δεδομένου ότι και τα δύο είναι ασταθή, όταν μία οργανική ένωση πέφτει πάνω στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, θα ενωθούν και με τα δύο και θα μετατραπούν σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό [63]. Αυτή η αντίδραση ονομάζεται “οξείδωση-αναγωγή” [64-66]. Μέσω αυτής της αντίδρασης ο φωτοκαταλύτης είναι σε θέση να αποσυνθέσει κοινές οργανικές χρωστικές στον αέρα όπως οσμή, βακτήρια και ιούς [67,68].

3.6 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΩΝ ΦΙΝΙΡΙΣΜΑΤΩΝ ΣΤΑ ΥΦΑΣΜΑΤΑ

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για να κρατήσουν ενεργά τα αντιμικροβιακά συστατικά στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα μετά από πολλά πλυσίματα μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κατηγορίες:

- εφαρμογή στην επιφάνεια
- χημικοί δεσμοί
- εσωτερική αντιμικροβιακή απελευθέρωση
- μικρο-έγκλειση [69]

3.6.1 Εφαρμογή επιφάνειας

Η μέθοδος αυτή έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Εφαρμόζεται σχεδόν σ' όλες τις ίνες.
- Η αντοχή στο πλύσιμο εξαρτάται συνήθως από τα αντιμικροβιακά.
- Στην περίπτωση που πολυμερικά προϊόντα επικάλυψης χρησιμοποιούνται μαζί, η αντοχή του πλυσίματος θα εξαρτηθεί από την δύναμη με την οποία τα πολυμερή μπορούν να συνδεθούν με την υφαντική επιφάνεια.
- Για ορισμένες ίνες, όπως οι PAN, η ιοντική φόρτιση θα μπορούσε να είναι ένας άλλος παράγοντας που πρέπει να εξεταστεί.

3.6.2 Χημικός δεσμός

Η μέθοδος αυτή έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Εφαρμόζεται μόνο σε εκείνες τις ίνες που έχουν μία κατάλληλη αντιδραστική ομάδα π.χ. κυτταρίνη, μαλλί και πολυαμίδιο.

- Η αντοχή του πλυσίματος εξαρτάται κανονικά από την ισχύ του χημικού δεσμού μεταξύ του αντιμικροβιακού παράγοντα και της ίνας.
- Είναι θεωρητικά ο καλύτερος τρόπος για να επιτευχθεί ανθεκτικό αντιμικροβιακό φινίρισμα.

3.6.3 Εσωτερική αντιμικροβιακή απελευθέρωση

Η μέθοδος αυτή έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Τα αντιμικροβιακά ενσωματώνονται μέσα στις ίνες όταν αυτές νηματοποιούνται.
- Είναι μία βιώσιμη επιλογή μόνο για τις συνθετικές ίνες.
- Δεν λειτουργεί για το βαμβάκι.

3.6.4 Μικρο-έγκλειση

Η μέθοδος αυτή έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Είναι ένα υβρίδιο των χημικών δεσμών και της ελεγχόμενης εσωτερικής απελευθέρωσης.
- Στην μέθοδο αυτή, αντί των αντιμικροβιακών που κάνουν χημικό δεσμό με τις ίνες, οι μικροκάψουλες που περιέχουν τα αντιμικροβιακά ομοιοπολικά καθορίζονται στις ίνες.
- Αποτελεσματική αντιμικροβιακή επίδραση εξαρτάται από το συγκεκριμένο σύστημα κάψουλας για να ρυθμίζει την απελευθέρωση των αντιμικροβιακών με σταθερό ρυθμό [70].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Οικολογική λύση για τα υφάσματα

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ : 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 τέλεια πάνω στην επιφάνεια του υφάσματος. Η δράση του διατηρείται για μεγάλο χρονικό διάστημα μετά από μία και μόνο εφαρμογή. Επίσης το διοξείδιο του τιτανίου μπορεί να προσφέρει, όπως έχουμε προαναφέρει, εξαιρετική αντιβακτηριακή και αποσμητική δράση. Τα προϊόντα με διοξείδιο του τιτανίου έχουν επίσης άριστη και σταθερή απόδοση σε ότι αφορά καταπολέμηση της αλλεργίας και των δερματικών αντιδράσεων. Το προϊόν μπορεί να απομακρύνει τις οσμές και να διασπάσει επιβλαβή αέρια σχηματίζοντας νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Ως εκ τούτου, το προϊόν μπορεί να εφαρμοστεί σε υφάσματα για καθαρισμό του αέρα, όπως στην περίπτωση κουρτινών και υφασμάτινων φίλτρων αέρα. Παράλληλα, δεν δημιουργείται πρόσθετη ρύπανση και κανένας κίνδυνος για το ύφασμα.



Εικόνα 11: Τεχνικά κ/υ προϊόντα οικιακής χρήσης

Αντικείμενο

- Περιποίηση υφασμάτων στο σπίτι.
- Βιομηχανικές διαδικασίες κατασκευής υφασμάτων.
- Ολοκληρωμένη κατεργασία υφασμάτων.

Ιδιότητες

- Δράση αποσμητική και καθαρισμού του αέρα.
- Κατά των αλλεργιών.
- Μειώνεται η εμφάνιση δερματικών νόσων.
- Αντιστατικό.
- Εξόντωση κάθε είδους βακτηρίων και ιών.
- Δεσμεύεται ισχυρά πάνω στην επιφάνεια του υφάσματος.
- Εύκολο στη χρήση.
- Απόλυτα ασφαλές για τον άνθρωπο, δεν προκαλεί κανενός είδους ερεθισμό.

4.2 Προηγμένη λύση εξάλειψης οσμών

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ : Το διοξείδιο του τιτανίου όπως έχουμε πει αποτελεί μια καινοτόμο τεχνολογία στο χώρο των αποσμητικών. Υπάρχουν δύο παραδοσιακές μέθοδοι αντιμετώπισης των οσμών. Η μία είναι να χρησιμοποιείται κάποια εντονότερη μυρωδιά, όπως το άρωμα, για να καλύπτει την οσμή. Η άλλη είναι να χρησιμοποιείται μια φυσική μέθοδος για απορρόφηση της οσμής και προσωρινή απομάκρυνσής της. Όμως, το νάνο - υλικό επικάλυψης της μπορεί αποτελεσματικά να αποσυνθέσει τα υλικά και αέρια της οσμής προς παραγωγή νερού και διοξειδίου του άνθρακα. Ο ίδιος ο φωτοκαταλύτης είναι μια ασφαλής χημική ουσία που δεν προκαλεί επιπλέον ρύπανση. Αντιδρά ως καταλύτης στην αντίδραση και η απόδοσή του διατηρείται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Καθώς ο φωτοκαταλύτης είναι αποτελεσματικός για τις περισσότερες οσμές, μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί από εφαρμογές στην καθημερινή ζωή μέχρι βιομηχανικές διαδικασίες για την εξάλειψη διαφόρων ειδών οσμών.

Αντικείμενο

- Σύστημα ελέγχου οσμών και δυσσομίας.
- Καθημερινός έλεγχος οσμών με εφαρμογή του υλικού επικάλυψης.
- Αποσμητική δράση σε υφάσματα και υλικά.

Ιδιότητες

- Φιλικό προς το περιβάλλον, δεν προκαλεί ρύπανση.
- Πολύ εύκολη εφαρμογή σε όλες τις επιφάνειες.
- Αποσυνθέτει τις οσμές χωρίς να προσθέτει νέες ψεύτικες οσμές.
- Καταλυτικός τρόπος δράσης.
- Πολύχρονη προστασία.
- Δεν εξαφανίζει μόνο τις μυρωδιές, ταυτόχρονα καθαρίζει το περιβάλλον από διάφορα βλαβερά αέρια διατηρώντας το περιβάλλον ασφαλές για τον άνθρωπο.

4.3 Προηγμένη λύση αποστειρωτικού υλικού

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑ : Το διοξείδιο του τιτανίου έχει ισχυρή δράση στην εξόντωση σχεδόν κάθε είδους βακτηρίου και ιού . Η δράση του αυτή διαρκεί πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα. Το υλικό επικάλυψης διοξειδίου του τιτανίου μπορεί να αποσυνθέσει πλήρως βακτήρια και ιούς χάρη στον φωτοκαταλύτη και δεν χάνει την δραστικότητά του εξ αιτίας συσσώρευσης βακτηρίων πάνω στην επιφάνεια. Παράλληλα, ο φωτοκαταλύτης μπορεί να εξαλείψει τον καπνό τσιγάρων και αλλεργιογόνους παράγοντες εσωτερικών χώρων μειώνοντας την εμφάνιση αναπνευστικών νόσων. Το προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή αντιβακτηριακών προϊόντων όπως μάσκες, φίλτρα, ρούχα προσφέροντας εύκολη και ολοκληρωμένη αντιβακτηριδιακή δράση για την καθημερινή ζωή.



Εικόνα 12: Τεχνικά κ/υ προϊόντα στην ιατρική

Ιδιότητες

- Αποστείρωση ευρέως φάσματος, χωρίς επιλογή συγκεκριμένου στόχου.
- Υψηλή απόδοση και δράση μακράς διαρκείας.
- Ασφαλές - δεν δημιουργείται πρόσθετη ρύπανση, είναι φιλικό για το περιβάλλον και α-κίνδυνο για τον άνθρωπο.
- Προσφέρει αποσμητική και αντι – αλλεργιογόνο δράση.
- Κατάλληλο για την βιομηχανία κατασκευής масκών, φίλτρων, συσκευών κατά των βακτηρίων.
- Εξασφαλίζει την αντιμετώπιση και περιορισμό της εξάπλωσης της μούχλας και μυκήτων.
- Αντιβακτηριδιακή προστασία για το σπίτι, το γραφείο και το αυτοκίνητο – εύκολη χρήση, χωρίς την δημιουργία πρόσθετης ρύπανσης.
- Αντιβακτηριδιακή προστασία κατά των επιδημιών σε δημόσιους χώρους όπως νοσοκομεία, σχολεία, ξενοδοχεία κ.λ.π. χωρίς δυσάρεστη οσμή.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J.K Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardson, Jr. and J.V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3639.
- [2] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48** (2003) 53.
- [3] Fujishima et. Al 1999
- [4] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 7683.
- [5] C.B. Almquist, P. Biswas, *J. Catal.* **212** (2002) 145.
- [6] D. Bhatkhandle, V. Pangarkar, A. Beenackers, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77** (2001) 102.
- [7] J. Bandara, J.A. Mielczarski, A. Lopez, J. Kiwi, *Appl. Catal. B* : **34** (2001) 321.
- [8] J. Yu and P. Savage, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 3191.
- [9] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, A. Itaya, "*Bull Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 2015.
- [10] M. Gratzel, "*Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*", CRC Baton Rouge, Fl, 1988.
- [11] J. Desilvestro, M. Gratzel, L. Kavan, J. Moser, J. Augustynski, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2988.
- [12] J.T. Chang, Y.F. Lai, J.L. He, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 1640.
- [13] A. Kumbhar, G. Chumanov, *J. Nanop. Resear.* **7** (2005) 489.
- [14] K.M. Reddy, B. Baruwati, M. Jayalakshmi, M.M. Rao, S.V. Manorama, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 3352.
- [15] Y. Bessekhoud, N. Chaoui, M. Trzpit, N. Ghazzal, D. Robert, J.V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **183** (2006) 218.

- [16] Q. Dai, J. Rabani, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **148** (2002) 17.
- [17] Y. Zhang, S.G. Ebbinghaus, A. Weidenkaff, T. Kurz, H.A. Krug von Nidda, P.J. Klar, M. Gungerich, A. Reller, *Chem. Mater.* **15** (2003) 4028.
- [18] R.S. Sonawane, B.B. Kale, M.K. Dongare, *Mater. Chem. Phys.* **85** (2004) 52.
- [19] M. Shen, Z. Wu, H. Huang, Y. Du, Z. Zou, P. Yang, *Mater. Lett.* **60** (2006) 693.
- [20] A. Bisquert, M. Zaban, I. Greenshtein, M. Sero, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 13559.
- [21] M. Wrighton, *Accounts of Chemical Research*, **12** (1979) 303.
- [22] A. Nozik, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **29** (1978) 189.
- [23] Διδακτορική διατριβή της κ.Στρατάκη Νικολέτα, Σύνθεση νανοκρυσταλλικών ημιαγωγών οξειδίων, χαρακτηρισμός και μελέτη των εφαρμογών τους στη φωτοκαταλυτική και φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του ύδατος (2009).
- [24] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 735.
- [25] D. Bhatkhandle, V. Pangarkar, A. Beenackers, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77** (2001) 102.
- [26] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Sol. St. Chem.*, **32** (2004) 33.
- [27] C.S. Turchi, D.F. Ollis, *J. Catal.*, **122** (1990) 178.
- [28] K. Kabra, R. Chaudhary, R. Sawhney, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43** (2004) 7683.
- [29] D. Chatterjee and S. Dasgupta, *J. Photochem. Photobiol. C*: **6** (2005) 186.
- [30] K. Vinodgopal, D.E. Wynkoop, P.V. Kamat, *Environ. Sci. Technol.*, **30**

(1996) 1660.

[31] M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.*, **47**

(2004) 189.

[32] G.A. Epling, C. Lin, *Chemosphere*, **46** (2002) 561.

[33] Amy Frederick (2011) Smart Nanotextiles : Inherently Conducting Polymers in Healthcare. da Vinci's Notebook 3 : 1 – 2.

[34] www.fibre2fashion.com

[35] Pandurangappa C, Lakshminarasappa BN (2011) Optical absorption and Photoluminescence studies in Gamma – irradiated nanocrystalline CaF₂. *J Nanomedic Nanotechnol* 2 : 108.

[36] Patil A, Chirmade UN, Trivedi V, Lamprou DA, Urquhart A, Douroumis D (2011) Encapsulation of Water Insoluble Drugs in Mesoporous Silica Nanoparticles using Supercritical Carbon Dioxide. *J Nanotechnol* 2 : 116.

[37] www.nees.un-bonn.de

[38] Li GL, Wang GH (1999) Synthesis and characterization of rutile TiO₂ nanowhiskers. *J Mater Res* 14 : 3346 – 3354.

[39] Jan Beringer (2005) Nanotechnology In Textile finishing State Of Art And Fututre Aspects.

[40] Russell, E., Nanotechnologies and the shrinking wolrd of textiles, *Textile Horizons*, 2002. 9 / 10 : p. 7 – 9.

[41] A. Bøhringer, J. Rupp and A. Yonenaga, Antimicrobial textiles , *International textile Bulletin*, 5, 12-30 (2000).

[42] G. Sun and S. D. Worley, Chemistry of durable and regenerable biocidal textiles , *Journal of Chemical Education*, 1, 60-64 (2005)

[43] I. Holm, Antimicrobials impart durable freshness , *International Dyer*, 12, 9-11 (2002).

[44] R. L. Gettings and B. L. Triplett, A new, durable antimicrobial finish for textiles , 4A1 Rev. 1 (2005). <http://www.microbeshield.com> Accessed August 3, 2005.

- [45] R. V. Casciani, Antimicrobial finishes 101: A primer for fabric developers , AATCC Review, 11, page (2003).
- [46] <http://en.wikipedia.org/wiki/Microorganism> Accessed 27-07-2005
- [47] E. Menzes, Antimicrobial finish for specialty textiles , International Dyer, 12, 13-16 (2002).
- [48] M. Bossard, Protection against microbial attack , International Dyer, 10, 12-14 (1997).
- [49] D. Gopalakrishnan & R K Aswini, Antimicrobial Finishes, Department of Textile Technology, PGS College of Technology, Coimbatore - 641 004.
- [50] Sheila Shahidi and Jakub Wiener, Antibacterial Agents in Textile Industry
- [51] Yeo SY, Lee HJ, Jeong SH (2003) Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect. J Mater Sci 38: 2143-2147.
- [52] An NT, Dong NT, Hanh PTB, Nhi TTY, Vu DA, et al. (2010) Silver-NCarboxymethyl Chitosan Nanocomposites: Synthesis and its Antibacterial Activities. J Bioterr Biodef 1: 102.
- [53] Amin GA (2010) A Potent Biosurfactant Producing Bacterial Strain for Application in Enhanced Oil Recovery Applications. J Pet Environ Biotechnol 1: 104.
- [54] Rodrigues DF (2011) Biofilters: A Solution for Heavy Metals Removal from Water? J Bioremed Biodegrad 2:e101.
- [55] Lee HJ, Yeo SY, Jeong SH (2003) Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics. J Mater Sci 38: 2199-2204.
- [56] Zheng J, Clogston JD, Patri AK, Dobrovolskaia MA, McNeil SE (2011) Sterilization of Silver Nanoparticles Using Standard Gamma Irradiation Procedure Affects Particle Integrity and Biocompatibility. J Nanomedic Nanotechnol S5: 001.

- [57] Jiang-ning AI, Bin Z, Jing-ming JIA (2009) The Effects of NO and AgNO₃ on Cell Growth and Salidroside Synthesis in *Rhodiola sachalinensis* A.Bor. Cell Suspension Culture. J Microbial Biochem Technol 1: 011-014.
- [58] Nicolete R, Nicolete LDF (2011) Microencapsulated Leukotrienes Augment Antimicrobial Activity against Infections. J Cell Sci Ther S5:001.
- [59] Eshita Y, Higashihara J, Onishi M, Mizuno M, Yoshida J, et al. (2011) Mechanism of the Introduction of Exogenous Genes into Cultured Cells Using DEAE-Dextran-MMA Graft Copolymer as a Non-Viral Gene Carrier. II. Its Thixotropy Property. J Nanomedic Nanotechnol 2:105.
- [60] Chikhi A, Bensegueni A (2010) In Silico Study of the Selective Inhibition of Bacterial Peptide Deformylases by Several Drugs. J Proteomics Bioinform 3: 061-065.
- [61] Fu S, Rivera M, Ko EC, Sikora AG, Chen CT, et al. (2011) Combined Inhibition of Epidermal Growth Factor Receptor and Cyclooxygenase-2 as a Novel Approach to Enhance Radiotherapy. J Cell Sci Ther S1: 002.
- [62] Pandurangappa C, Lakshminarasappa BN (2011) Optical absorption and Photoluminescence studies in Gamma-irradiated nanocrystalline CaF₂. J Nanomedic Nanotechnol 2:108.
- [63] Patil A, Chirmade UN, Trivedi V, Lamprou DA, Urquhart A, Douroumis D (2011) Encapsulation of Water Insoluble Drugs in Mesoporous Silica Nanoparticles using Supercritical Carbon Dioxide. J Nanomedic Nanotechnol 2:111.
- [64] Adjah AD (2011) Catalytic Wet Oxidation of Paper Mill Debarking Water: Factors Affecting it. Hydrol Current Res 2: 116.
- [65] Go YM, Duong DM, Peng J, Jones DP (2011) Protein Cysteines Map to

Functional Networks According to Steady-state Level of Oxidation J Proteomics
Bioinform 4: 196-209.

[66] Jaiswal S (2011) Role of *Rhizobacteria* in Reduction of Arsenic Uptake by
Plants: A Review. J Bioremed Biodegrad 2: 126.

[67] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A (2005) Tio₂ Photocatalysis: A historical
overview and Future Prospects. Jpn J Appl Phys 44: 8269-8285.

[68] Denery JR, Cooney MJ, Li QX (2011) Diauxic and Antimicrobial Growth Phases
of *Streptomyces Tenjimariensis*: Metabolite Profiling and Gene Expression. J
Bioengineer & Biomedical Sci 1: 101.

[69] J. Mao, Durable antimicrobial finish for cotton with new technology , AATCC Review,
12, 15-17 (2002).

[70] G. Soares et al., Studies of durability and effect on material properties of different antibacte-
rial products , ATC 04 31st Aachen Textile Conference, November 24-25, 2004.