



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Ανάπτυξη και μελέτη νανοσύνθετων κλωστοϋφαντουργικών  
πολυμερικών υλικών με χρήση συμβατικών και  
τροποποιημένων νανοπληρωτικών προσθέτων**

**ΝΙΚΟΛΑΟΣ Σ. ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ  
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΚΛΩΣΤΟΥΨΑΝΤΟΥΡΓΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**Οκτώβριος 2014**



## **ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

Ανάπτυξη και μελέτη νανοσύνθετων κλωστοϋφαντουργικών πολυμερικών υλικών, με χρήση συμβατικών και τροποποιημένων νανοπληρωτικών προσθέτων

**ΝΙΚΟΛΑΟΣ Σ. ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΣ**

**A.M.:** 001016

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

**Μαρίνος Πιτσικάλης**, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:**

**Μαρίνος Πιτσικάλης**, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

**Ερμόλαος Ιατρού**, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

**Νικόλαος Κανελλόπουλος**, Ερευνητής Α΄ ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

**ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**Γεώργιος Καραμπουρνιώτης**, Καθηγητής ΓΠΑ

**Χριστίνα Μητσοπούλου**, Καθηγήτρια ΕΚΠΑ

**Μαρίνος Πιτσικάλης**, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

**Ερμόλαος Ιατρού**, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

**Νικόλαος Κανελλόπουλος**, Ερευνητής Α΄ ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

**Φώτιος Κατσαρός**, Ερευνητής Β΄ ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

**Γεώργιος Σακελλαρίου**, Λέκτορας ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 9/10/2014



Η εκπόνηση της διδακτορικής  
διατριβής έτυχε υποτροφίας από  
το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής υπήρξε η χρήση και μελέτη νανοπληρωτικών υλικών σε φινιρίσματα κλωστοϋφαντουργικών υλικών, με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους και κυρίως της βακτηριακής τους προστασίας.

Για το σκοπό αυτό προστέθηκαν σε μάλλινο ύφασμα και μάλλινο ύφασμα με επικάλυψη υμενίου αλγινικού νατρίου, ουσίες γνωστές για τις αντιβακτηριακές τους ιδιότητες, όπως ιόντα και νανοσωματίδια χαλκού, καθώς και καινοτόμες ουσίες, όπως τροποποιημένα δενδριτικά πολυμερή και νανοςύνθετα υβριδικά υλικά με βάση τον άνθρακα.

Τα φινιρισμένα υφάσματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τις κλωστοϋφαντουργικές και αντιβακτηριακές τους ιδιότητες. Για τον προσδιορισμό των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιήθηκαν δύο πρότυπες μέθοδοι. Παράλληλα αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε καινοτόμος μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού της βακτηριακής προστασίας που προσφέρει οποιαδήποτε ουσία (οργανική, ανόργανη, φυσική ή συνθετική), που εφαρμόζεται σε οποιοδήποτε υλικό ή υπόστρωμα προκειμένου να του προσδώσει βακτηριακή προστασία, χρησιμοποιώντας το φθορισμό της χλωροφύλλης  $a$  των κυανοβακτηρίων. Επιτεύχθηκαν, έτσι, φινιρίσματα μάλλινου υφάσματος που προσφέρουν από καλή (80 % αναστολή της ανάπτυξης των βακτηριών) έως πλήρη βακτηριακή προστασία (100 % αναστολή της ανάπτυξης των βακτηριών).

Στο πλαίσιο της διατριβής μελετήθηκε επίσης η αντιβακτηριακή δράση των νέων νανοςύνθετων υβριδικών ουσιών στην ανάπτυξη υγρών καλλιεργειών κυανοβακτηρίων και χλωροφυκών και διερευνήθηκε ο τρόπος που αυτά αναστέλλουν τη φωτοσυνθετική λειτουργία κυανοβακτηρίων και ανώτερων φυτών. Ξεχωριστό ενδιαφέρον παρουσιάζει η αναστολή της δραστηριότητας του Φωτοσυστήματος II έως 50% και η ολοκληρωτική αναστολή της δραστηριότητας του Φωτοσυστήματος I παρουσία των νέων νανοςύνθετων υβριδικών ουσιών. Αξίζει να σημειωθεί ότι μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί ποτέ στη βιβλιογραφία ανάλογη ανασταλτική δράση.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Χημική τροποποίηση κλωστοϋφαντουργικού υλικού.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Μαλλί, αντιβακτηριακές ιδιότητες, κυανοβακτήρια, φθορισμός χλωροφύλλης, αναστολείς φωτοσυνθετικής λειτουργίας.

## **ABSTRACT**

The subject of this thesis is the use and study of nanomaterials in finishes of textile materials, in order to improve their properties and especially their protection from bacteria.

For this purpose, they were added to wool fabric and wool fabric coated with alginate, known antibacterial substances, such as ions and copper nanoparticles, as well as innovative substances, such as modified dendritic polymers and hybrid nanocomposite materials based on coal.

The finished fabrics were characterized for their textile and antibacterial properties. For the determination of their antibacterial properties were used two standard methods. Alongside it was developed and used an inventive method of quantitative determination of bacterial protection that offers any substance (organic, inorganic, natural or synthetic) that is applied in any material or substrate to give bacterial protection, using the fluorescence of chlorophyll a of cyanobacteria. In this way, finishes of wool fabric that offer from good (80% inhibition of growth of bacteria) to complete bacterial protection (100% inhibition of growth of bacteria) were achieved.

Furthermore, in the context of this thesis has been studied the antibacterial activity of new hybrid nanocomposite substances in the growth of liquid cultures of cyanobacteria and algae and was investigated the way in which these substances inhibit the photosynthetic function of cyanobacteria and superior plants. Special interest presents the inhibition of Photosystem's II activity (until 50 %) and the complete inhibition of Photosystem's I activity in the presence of new nanocomposite hybrid substances, owing to the fact that never before has a similar inhibitory effect been reported.

**SUBJECT AREA:** Chemical modification of textile material.

**KEYWORDS:** wool, antibacterial properties, cyanobacteria, chlorophyll fluorescence, inhibitors of photosynthesis.

*Στη σύζυγο και τα παιδιά μου,  
για την αμέριστη συμπαράστασή τους.*

*Στους καθηγητές μου, επιστημονικούς υπεύθυνους και συνεργάτες,  
για την επιστημονική εποπτεία και στήριξη  
του όλου εγχειρήματος.*





## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μία διδακτορική διατριβή είναι έργο πολύπλευρο και απαιτεί τη σύνθεση διαφόρων παραγόντων για την ολοκλήρωσή της. Η παρούσα εργασία δε θα ήταν δυνατό να πραγματοποιηθεί χωρίς τη συμμετοχή αρκετών ανθρώπων, επιστημόνων και μη, που ο καθένας από τη μεριά του συνέβαλε τα μέγιστα και τους ευχαριστώ θερμά για ό,τι προσέφεραν.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον επιβλέποντα κ. Μ. Πιτσικάλη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ και στα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής κ.κ. Ε. Ιατρού, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ και Ν. Κανελλόπουλο, Ερευνητή Α΄ και Πρόεδρο του Δ.Σ. του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», για την πολύτιμη καθοδήγηση και τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις τους κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής.

Ευχαριστώ πολύ τα υπόλοιπα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής κ.κ Γ. Καραμπουρνιώτη, Καθηγητή του ΓΠΑ, Χ. Μητσοπούλου, Καθηγήτρια του ΕΚΠΑ, Φ. Κατσαρό, Ερευνητή Β΄ του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» και Γ. Σακελλαρίου, Λέκτορα του ΕΚΠΑ για τις εύστοχες υποδείξεις τους.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Ερευνητές Β΄ του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» κ.κ. Κ. Σταματάκη, Φ. Κατσαρό και Ζ. Σιδεράτου και Δρες Σ. Παραγεωργίου και Ε. Φάββα οι οποίοι συνέβαλαν καθοριστικά στην ερευνητική μου κατάρτιση, στην καθοδήγηση και επίβλεψη της όλης εργασίας, ενώ παράλληλα μου προσέφεραν την αμέριστη υποστήριξη και τις χρήσιμες συμβουλές τους κάθε φορά που τις χρειάστηκα, καθώς επίσης και τον κ. Γ. Χ. Παπαγεωργίου, Ομότιμο Ερευνητή Α΄ του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για τις εποικοδομητικές συζητήσεις και παρεμβάσεις του στον τομέα των βιολογικών δοκιμών.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στον Ταξίαρχο κ. Παναγιώτη Κιούση, Διοικητή του Χημείου Στρατού, που συνέβαλε στη λήψη της απαιτούμενης εκπαιδευτικής άδειας, αλλά και της άδειας για την εκτέλεση των κλωστοϋφαντουργικών δοκιμών στο Χημείο Στρατού.

Ευχαριστώ θερμά τα μέλη του εργαστηρίου Μembrανών και Μικροπορωδών Υλικών για Περιβαλλοντικούς Διαχωρισμούς του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» κ.κ. Θ. Στεριώτη και Γ. Ρωμανό, Ερευνητή Α΄ και Β΄ αντίστοιχα, καθώς και τους Δρες Δ. Γιασαφάκη, Ε.

Κούβελο, Α. Σαπαλίδη, Γ. Πιλάτο, Α. Γκότζια, Θ. Τσούφη και Α. Παπαβασιλείου για την ουσιαστική συνεισφορά τους στην ολοκλήρωση της εργασίας. Στην ολοκλήρωση του πειραματικού μέρους της εργασίας υπήρξε πολύτιμη η βοήθεια των συνεργατών Ε. Ντεζέ, Α. Αμπουμόγλι, Χ. Ταμπαξή και κυρίως η συνεργασία με την Α. Γαλέου στο κομμάτι των αντιβακτηριακών δοκιμών και τους ευχαριστώ πολύ για τη συνεισφορά τους.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες προς τους κ.κ. Β. Τσέργα, Διευθυντή Εργαστηρίων και Ε. Χονδρέλη, υπεύθυνο του Τμήματος Υφασμάτων του Χημείου Στρατού, καθώς και προς τον Δρ Α. Τσουτσαίο υπεύθυνο του Τμήματος Υφασμάτων και Χάρτου του Χημείου Ναυτικού, για τις εποικοδομητικές συμβουλές σε ζητήματα που προέκυψαν κατά την πορεία της εργασίας.

Οφείλω τις ευχαριστίες μου στο Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών και ιδιαίτερα στο προσωπικό που είχε αναλάβει τη χορήγηση και παρακολούθηση της υποτροφίας μου, που χωρίς αυτή θα ήταν δύσκολη η πραγματοποίηση των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω τη σύζυγο και τα παιδιά μου, που με την αγάπη και τη συμπαράστασή τους, στήριξαν την προσπάθεια αυτή, ελπίζοντας ότι θα δοθεί η δυνατότητα να τους προσφέρω όσα αναπόφευκτα τους στερήσα κατά τη διάρκεια αυτής της εργασίας.

Νικόλαος Σ. Ηλιόπουλος

Αθήνα 2014

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>1</b>
<b>B. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>3</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΚΛΩΣΤΟΥΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ.....</b>	<b>3</b>
1.1 Κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα.....	3
1.1.1 Μαλλί.....	3
1.2 Νανοτεχνολογία.....	5
1.3 Νανοκλωστοϋφαντουργικά προϊόντα.....	5
1.4 Αντιβακτηριακές ουσίες στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα.....	7
1.5 Φινίρισμα κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων με αντιβακτηριακές ουσίες.....	8
1.5.1 Απαιτήσεις από το αντιβακτηριακό φινίρισμα.....	9
1.5.2 Τύποι αντιβακτηριακού φινιρίσματος.....	10
1.5.3 Συγκέντρωση εφαρμογής αντιβακτηριακών ουσιών.....	10
1.5.4 Ανθεκτικότητα αντιβακτηριακού φινιρίσματος.....	11
1.6 Δράση αντιβακτηριακών ουσιών.....	11
1.6.1 Ανάπτυξη ανθεκτικότητας.....	12
1.7 Επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία.....	13
1.7.1 Κατηγορίες τοξικότητας.....	14
1.8 Ο χαλκός ως αντιβακτηριακή ουσία.....	15
1.9 Μεταλλικά νανοσωματίδια ως αντιβακτηριακή ουσία.....	15
1.10 Νανοδομές άνθρακα.....	17
1.11 Αλγινικό οξύ.....	18
1.12 Κυανοβακτήρια.....	19
1.13 Χλωροφύκη.....	20
1.14 Φωτοσύνθεση – Φωτοσύστημα I και II.....	21
1.15 Φθορισμός χλωροφύλλης.....	23

1.16 Μέθοδοι προσδιορισμού αντιβακτηριακής δράσης ουσιών σε κλωστοϋφαντουργικά υποστρώματα. ....	24
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΘΕΩΡΙΑ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΗΣ .....</b>	<b>27</b>
2.1 Μέθοδοι. ....	27
2.1.1 Προσρόφηση. ....	27
2.2 Τεχνικές ανάλυσης. ....	30
2.2.1 Φασματοσκοπία ορατής-υπεριώδους ακτινοβολίας. ....	30
2.2.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR). ....	32
2.2.3 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS). ....	34
2.2.4 Θερμική ανάλυση. ....	35
2.2.5 Χρωματομετρία κλωστοϋφαντουργικών δειγμάτων. ....	38
2.2.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM). ....	41
2.2.7 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD). ....	43
2.2.8 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC). ....	45
2.2.9 Μέτρηση φθορισμού χλωροφύλλης. ....	47
2.2.10 Μέτρηση φωτοσυνθετικής δραστηριότητας. ....	48
<b>Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>52</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΥΛΙΚΑ – ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....</b>	<b>52</b>
3.1 Υλικά. ....	52
3.2 Αντιδραστήρια. ....	53
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ - ΜΕΘΟΔΟΙ .....</b>	<b>55</b>
4.1 Πειραματικές διεργασίες. ....	55
4.1.1 Όξινη πλύση μάλλινου υφάσματος. ....	55
4.1.2 Φινίρισμα μάλλινου υφάσματος με τη μέθοδο επίστρωσης-έκθλιψης. ....	55
4.1.3 Προσρόφηση χαλκού σε μάλλινο ύφασμα και μάλλινο ύφασμα με αλγινικό. ....	56
4.1.4 Ισόθερμη προσρόφησης χαλκού σε μάλλινο ύφασμα. ....	56

4.1.5	Παρασκευή νανοσωματιδίων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα.....	56
4.1.6	Νανοσύνθετα υβριδικά υλικά.....	57
4.1.7	Προσρόφηση νανοσύνθετων υβριδικών ουσιών σε μάλλινο ύφασμα.....	57
4.1.8	Ανάπτυξη καλλιέργειας κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942.....	58
4.1.9	Ανάπτυξη καλλιέργειας χλωροφυκών <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> . ....	58
4.1.10	Ανάπτυξη καλλιέργειας βακτηρίων <i>Escherichia coli</i> . ....	59
4.1.11	Παρασκευή και απομόνωση θυλακοειδών μεμβρανών από σπανάκι.....	59
4.1.12	Παρασκευή ιοντο-διαπερατών κυττάρων κυανοβακτηρίων. ....	59
4.2	Μέτρηση Ιδιοτήτων. ....	60
4.2.1	Μέτρηση pH.....	60
4.2.2	Μέτρηση φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους. ....	60
4.2.3	Μέτρηση φασματοσκοπίας υπερύθρου. ....	60
4.2.4	Μέτρηση συγκέντρωσης ιόντων μετάλλου με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης και Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Ανάλυσης. ...	61
4.2.5	Πειράματα Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης.....	61
4.2.6	Προσδιορισμός αντοχής πρόσδεσης φινιριστικού υλικού στην πλύση. ....	62
4.2.7	Προσδιορισμός αντοχής πρόσδεσης φινιριστικού υλικού στην τριβή. ....	63
4.2.8	Προσδιορισμός αντοχής στον εφελκυσμό. ....	64
4.2.9	Προσδιορισμός χρωματομετρικών παραμέτρων. ....	64
4.2.10	Προσδιορισμός αντιβακτηριακών ιδιοτήτων. ....	65
4.2.11	Οξυγονομετρική μέθοδος μέτρησης δραστηριότητας ΦΣ II και I.....	69
4.2.12	Μέτρηση του φωτοοξειδούμενου κέντρου αντίδρασης του ΦΣ I (P700 <sup>+</sup> ). ....	70

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</b> .....	<b>71</b>
5.1	Προσδιορισμός κλωστοϋφαντουργικών χαρακτηριστικών του υφάσματος. ....	71
5.2	Προετοιμασία δειγμάτων με όξινη πλύση.....	71

5.3	Φινίρισμα μάλλινου υφάσματος με χαλκό και αλγινικό-χαλκό. ....	72
5.3.1	Φινίρισμα μάλλινου υφάσματος με αλγινικό.....	72
5.3.2	Φινίρισμα χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό. ....	72
5.3.3	Αντοχή πρόσδεσης ιόντων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό μετά από πλύση.....	73
5.3.4	Αντοχή πρόσδεσης ιόντων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό μετά από τριβή.....	75
5.3.5	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	76
5.3.6	Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR).....	76
5.3.7	Θερμοσταθμική Ανάλυση και Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (TGA-DSC).....	78
5.3.8	Μηχανικές ιδιότητες. ....	79
5.3.9	Χρωματομετρία.....	79
5.3.10	Αντιβακτηριακές ιδιότητες κατά ISO 20645:2004 και AATCC 100-2004...	81
5.3.11	Συμπεράσματα. ....	85
5.4	Ανάπτυξη πρότυπης μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού αντιβακτηριακών ιδιοτήτων με τη μέθοδο φθορισμού της Chl α των κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942.....	86
5.4.1	Ανάπτυξη μεθόδου. ....	86
5.4.2	Προσδιορισμός αντιβακτηριακών ιδιοτήτων με βάση τη μέθοδο φθορισμού της Chl α των κυανοβακτηρίων. ....	88
5.4.3	Συμπεράσματα. ....	90
5.5	Ισόθερμες προσρόφησης χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό. ....	91
5.5.1	Προσδιορισμός ποσότητας χαλκού στα μάλλινα υφάσματα. ....	91
5.5.2	Χρωματομέτρηση μάλλινων δειγμάτων χωρίς/με αλγινικό με αυξανόμενες συγκεντρώσεις χαλκού. ....	94
5.5.3	Αντιβακτηριακές ιδιότητες μάλλινων υφασμάτων χωρίς/με αλγινικό και αυξανόμενες συγκεντρώσεις ιόντων χαλκού. ....	96

5.5.4	Προσδιορισμός αντιβακτηριακής προστασίας υφάσματος μέσω χρωματομετρίας. ....	99
5.5.5	Συμπεράσματα. ....	100
5.6	Νανოსωματίδια χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό. ....	101
5.6.1	Παρασκευή και πρόσδεση νανოსωματιδίων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό. ....	101
5.6.2	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM). ....	102
5.6.3	Αντοχή πρόσδεσης νανοςωματιδίων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα με αλγινικό μετά από πλύση. ....	103
5.6.4	Χρωματομετρία μάλλινων υφασμάτων με αλγινικό και νανοςωματίδια χαλκού. ....	103
5.6.5	Αντιβακτηριακές ιδιότητες μάλλινων δειγμάτων με αλγινικό και νανοςωματίδια χαλκού. ....	106
5.6.6	Συμπεράσματα. ....	107
5.7	Παρασκευή νανοσύνθετων υβριδικών υλικών f-CNTs/G-PEI-5K, GO/G-PEI-5K και CNDs/G-PEI-5K. ....	108
5.8	Αντιβακτηριακή δράση νέων νανοσύνθετων υλικών σε υγρές καλλιέργειες κυανοβακτηρίων και χλωροφυκών. ....	109
5.8.1	Μελέτη ανάπτυξης καλλιεργειών κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942. ....	109
5.8.2	Μελέτη ανάπτυξης καλλιεργειών χλωροφυκών <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> . ....	111
5.8.3	Συμπεράσματα. ....	114
5.9	Μελέτη φωτοσυνθετικής λειτουργίας κυανοβακτηρίων και ανώτερων φυτών. ....	115
5.9.1	Μελέτη της δραστηριότητας των ΦΣ II και I των κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942. ....	115
5.9.2	Φωτοοξειδωση του κέντρου αντίδρασης του ΦΣ I (P700) σε κυανοβακτήρια <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942 και ανώτερα φυτά ( <i>Spinacia oleracea</i> ). ....	118
5.9.3	Συμπεράσματα. ....	123

5.10 Βακτηριακή προστασία κλωστοϋφαντουργικού υλικού με νέα νανοσύνθετα υλικά. ....	124
5.10.1 Προσρόφηση G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K σε μάλλινο ύφασμα.....	124
5.10.2 Χρωματομέτρηση μάλλινων δειγμάτων με G-PEI-5K και f-CNTs/G-PEI-5K.....	125
5.10.3 Αντοχή πρόσδεσης του f-CNTs/G-PEI-5K στο μάλλινο ύφασμα μετά από πλύση. ....	127
5.10.4 Αντιβακτηριακές ιδιότητες μάλλινων δειγμάτων με G-PEI-5K και f-CNTs/G-PEI-5K.....	129
5.10.5 Προσδιορισμός αντιβακτηριακής προστασίας υφάσματος μέσω χρωματομετρίας. ....	132
5.10.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F με κυανοβακτήρια.....	133
5.10.7 Συμπεράσματα. ....	134
5.11 Βακτηριακή προστασία κλωστοϋφαντουργικού υλικού με f-CNTs/G-PEI-5K και ιόντα χαλκού.....	135
5.11.1 Ισόθερμη προσρόφησης ιόντων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα με f-CNTs/G-PEI-5K.....	135
5.11.2 Χρωματομέτρηση μάλλινων δειγμάτων με f-CNTs/G-PEI-5K και αυξανόμενες συγκεντρώσεις ιόντων χαλκού. ....	137
5.11.3 Αντοχή πρόσδεσης f-CNTs/G-PEI-5K και ιόντων χαλκού στο μάλλινο ύφασμα μετά από πλύση.....	138
5.11.4 Αντιβακτηριακές ιδιότητες μάλλινων δειγμάτων με f-CNTs/G-PEI-5K και αυξανόμενες συγκεντρώσεις ιόντων χαλκού.....	140
5.11.5 Προσδιορισμός αντιβακτηριακής προστασίας υφάσματος μέσω χρωματομετρίας. ....	142
5.11.6 Συμπεράσματα. ....	142
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>144</b>
<b>ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ .....</b>	<b>151</b>



<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....</b>	<b>153</b>
Π1.1 Είδη ακτινοβολίας στη φθορισμομετρία χλωροφύλλης. ....	153
Π1.2 Χημική σύσταση θρεπτικού μέσου LB.....	153
Π1.3 Χημική σύσταση θρεπτικών μέσων BG11 και TAP. ....	154
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.....</b>	<b>156</b>
Π2.1 Πίνακες ημερήσιας μεταβολής φθορισμού $F_o$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτηρίων σε μάλλινα υφάσματα. ....	156
Π2.2 Καμπύλες ανάπτυξης κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942 συναρτήσσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις αντιβακτηριακών ουσιών. ....	160
Π2.3 Καμπύλες ανάπτυξης χλωροφυκών <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> συναρτήσσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις αντιβακτηριακών ουσιών. ....	165
<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....</b>	<b>170</b>



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1.	Δομή μάλλινης ίνας. ....	4
Σχήμα 1.2.	Νανοσωματίδια ενσωματωμένα σε μήτρες πυριτίου. ....	16
Σχήμα 1.3.	Χαρακτηριστική δομή αλγινικού οξέος: (α) μονομερή αλγινικού, (β) δι- αμόρφωση αλγινικού, (γ) κατανομή τμημάτων. ....	18
Σχήμα 1.4.	Καμπύλη φθορισμού Chl α.....	24
Σχήμα 2.1.	Σχηματική αναπαράσταση διαφορικού θερμιδόμετρου σάρωσης. ....	37
Σχήμα 2.2.	Τρισδιάστατη απεικόνιση των χρωμάτων στο χώρο CIEL*a*b*.....	40
Σχήμα 2.3.	Διάγραμμα λειτουργίας SEM. ....	42
Σχήμα 2.4.	Ανάκλαση ακτίνων-Χ. ....	44
Σχήμα 2.5.	Σχηματικό διάγραμμα μονάδας HPLC. 1) δοχείο διαλύτη, 2) γραμμή μεταφοράς, 3) αντλία με μανόμετρο, 4) εισαγωγή δείγματος, 5) χρω- ματογραφική στήλη, 6) ανιχνευτής, 7) γραμμή απόρριψης και 8) επε- ξεργασία δεδομένων.....	46
Σχήμα 2.6.	Διάγραμμα αντιδράσεων ηλεκτροδίου οξυγόνου. ....	49
Σχήμα 2.7.	Ταυτόχρονη ανίχνευση της εκπομπής φθορισμού και της απορρόφησης του P700 για το ΦΣ Ι.....	51
Σχήμα 5.1.	Διαδικασία φινιρίσματος εμβάπτισης-στύψης.....	72
Σχήμα 5.2.	Φάσματα υπεριώθρου δειγμάτων RW, WCF, WACF και αλγινικού- χαλκού.....	77
Σχήμα 5.3.	Διαγράμματα TGA-DSC δειγμάτων RW, WCF και WACF: (α) % βάρ- ος, (β) ενθαλπία (ΔH), (γ) dTg.....	78
Σχήμα 5.4.	Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού $F_0$ Chl α, σε μάλλινο ανεπεξέργαστο ύφασμα. ....	87
Σχήμα 5.5.	Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl α κυανοβακτηρίων σε: RW, WCF, WACF, WCF/DC, WACF/DC, WCF/ICO <sub>2</sub> και WACF/ICO <sub>2</sub> . ....	89

Σχήμα 5.6.	Ισόθερμες προσρόφησης ιόντων χαλκού σε RW και WAF. Μη γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τα μαθηματικά μοντέλα Langmuir και Sips. ....	93
Σχήμα 5.7.	Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτηρίων σε μάλλινα υφάσματα ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού. ....	96
Σχήμα 5.8.	Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτηρίων σε μάλλινα υφάσματα με αλγινικό ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού. ....	97
Σχήμα 5.9.	Διάγραμμα ΔΒΠ $\Pi_7$ δειγμάτων WCF και WACF ως προς τη συγκέντρωση ιόντων χαλκού σε αυτά. ....	98
Σχήμα 5.10.	Διαγράμματα ΔΒΠ $\Pi_7$ δειγμάτων WCF και WACF συναρτήσει του αντίστοιχου $K/S$ . ....	99
Σχήμα 5.11.	Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτηρίων σε WAnanoCF και πλυμένα δείγματα. ....	106
Σχήμα 5.12.	Καμπύλες σχετικής ανάκλασης στα 820 nm περμεαπλαστών κυανοβακτηρίων παρουσία G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K. ....	119
Σχήμα 5.13.	Καμπύλες σχετικής ανάκλασης στα 820 nm θυλακοειδών μεμβρανών σπανακιού παρουσία G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K. ....	121
Σχήμα 5.14.	Καμπύλη $K/S$ δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F. ....	127
Σχήμα 5.15.	Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτηρίων σε δείγματα W-G-PEI-5K-F. ....	129
Σχήμα 5.16.	Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτηρίων σε δείγματα W-f-CNTs/G-PEI-5K-F. ....	130
Σχήμα 5.17.	Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτηρίων σε δείγματα W-f-CNTs/G-PEI-5K-F μετά από πλύση. ....	131
Σχήμα 5.18.	Διάγραμμα ΔΒΠ $\Pi_7$ δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F συναρτήσει του $K/S$ . ....	132

Σχήμα 5.19.	Προσρόφηση ιόντων χαλκού σε W-f-CNTs/G-PEI-5K-F. Μη γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τα μαθηματικά μοντέλα Langmuir και Sips. ....	136
Σχήμα 5.20.	Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτηρίων σε W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού και πλυμένων δειγμάτων. ....	140
Σχήμα 5.21.	Διάγραμμα ΔΒΠ $\Gamma_7$ δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F ως προς το αντίστοιχο K/S. ....	142
Σχήμα Π2.1.	Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942 συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις G-PEI-5K. ....	160
Σχήμα Π2.2.	Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942 συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις G-PEI-25K. ....	160
Σχήμα Π2.3.	Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942 συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNTs/G-PEI-5K. ....	161
Σχήμα Π2.4.	Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942 συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNTs. ....	161
Σχήμα Π2.5.	Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942 συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO/G-PEI-5K. ....	162
Σχήμα Π2.6.	Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942 συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO/G-PEI-25K. ....	162
Σχήμα Π2.7.	Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942 συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO. ....	163
Σχήμα Π2.8.	Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942 συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNDs/G-PEI-5K. ....	163

Σχήμα Π2.9. Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942 συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNDs/G-PEI-25K. ....	164
Σχήμα Π2.10. Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942 συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNDs.....	164
Σχήμα Π2.11. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις G-PEI-5K.....	165
Σχήμα Π2.12. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις G-PEI-25K....	165
Σχήμα Π2.13. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNTs/G-PEI-5K.....	166
Σχήμα Π2.14. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNTs.....	166
Σχήμα Π2.15. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO/G-PEI-5K.....	167
Σχήμα Π2.16. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO/G-PEI-25K.....	167
Σχήμα Π2.17. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO. ....	168
Σχήμα Π2.18. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNDs/G-PEI-5K.....	168
Σχήμα Π2.19. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNDs/G-PEI-25K.....	169
Σχήμα Π2.20. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNDs. ....	169

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 5.1:	Φωτογραφίες μάλλινων δειγμάτων: RW, WCF, WCF/S1, WCF/S5, WCF/DC και WCF/ICO <sub>2</sub> .....	73
Εικόνα 5.2:	Φωτογραφίες μάλλινων δειγμάτων με αλγινικό: RW, WACF, WACF/S1, WACF/S5, WACF/DC και WACF/ICO <sub>2</sub> . ....	74
Εικόνα 5.3:	Φωτογραφίες SEM: (Α) RW, (Β) WAF, (Γ) και (Δ) WACF.....	76
Εικόνα 5.4:	Φωτογραφίες αποτελεσμάτων αντιβακτηριακής δράσης χαλκού σε μάλλινα υφάσματα σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 20645:2004: (α) RW, (β) WCF, (β') WACF, (γ) WCF/DC (γ') WACF/DC, (δ) WCF/ICO <sub>2</sub> και (δ') WACF/ICO <sub>2</sub> .....	82
Εικόνα 5.5:	Φωτογραφίες αποτελεσμάτων αντιβακτηριακής δράσης χαλκού σε μάλλινα υφάσματα σύμφωνα με τη μέθοδο AATCC 100-2004 για «0 h» και «24 h» χρόνο επαφής: (α) RW, (β) WCF, (β') WACF, (γ) WCF/DC (γ') WACF/DC, (δ) WCF/ICO <sub>2</sub> και (δ') WACF/ICO <sub>2</sub> .....	83
Εικόνα 5.6:	Φωτογραφίες δειγμάτων με αυξανόμενες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων χαλκού: (Α) WCF, (Β) WACF. ....	101
Εικόνα 5.7:	Φωτογραφίες SEM δειγμάτων WAnanoCF χωρίς (Α) και με (Β) κυανοβακτήρια <i>Synechococcus</i> sp. PCC 7942.....	102
Εικόνα 5.8:	Υδατικές διασπορές (10 mg·mL <sup>-1</sup> ) των f-CNDs/G-PEI-5K (αριστερά), f-CNTs/G-PEI-5K (δεξιά), μετά από ένα χρόνο στους 25 °C.....	109
Εικόνα 5.9:	(Α) μάλλινο δείγμα με 120 mg f-CNTs ανά g ξηρού δείγματος, (Β) μάλλινο δείγμα με 120 mg f-CNTs/G-PEI-5K ανά g ξηρού δείγματος.....	125
Εικόνα 5.10:	Φωτογραφίες SEM μάλλινων ινών με f-CNTs/G-PEI-5K και κυανοβακτήρια <i>Synechococcus</i> sp. PCC 7942.....	133





## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1:	Χημική σύνθεση ξηρού μαλλιού. ....	4
Πίνακας 1.2:	Χρήση νανοσωματιδίων σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα. ....	6
Πίνακας 1.3:	Παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα σύνδεσης των νανοσωματιδίων σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα. ....	14
Πίνακας 5.1:	Κλωστοϋφαντουργικά χαρακτηριστικά υφάσματος.....	71
Πίνακας 5.2:	Αντοχή πρόσδεσης ιόντων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα με/χωρίς αλγινικό μετά από πλύση. ....	75
Πίνακας 5.3:	Αντοχή πρόσδεσης ιόντων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό μετά από τριβή. ....	75
Πίνακας 5.4:	Μηχανικές ιδιότητες δειγμάτων RW, WCF και WACF. ....	79
Πίνακας 5.5:	Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων RW, WCF, WACF και των αντίστοιχων πλυμένων δειγμάτων. ....	80
Πίνακας 5.6:	Αποτελέσματα αντιβακτηριακής δράσης χαλκού σε WCF, WACF και τα αντίστοιχα πλυμένα δείγματα, σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 20645:2004. ....	82
Πίνακας 5.7:	Αποτελέσματα αντιβακτηριακής δράσης χαλκού σε WCF, WACF και τα αντίστοιχα πλυμένα δείγματα, σύμφωνα με τη μέθοδο AATCC 100-2004. ....	84
Πίνακας 5.8:	Τιμές ΔΒΠ $\Gamma_7$ δειγμάτων WCF, WACF, WCF/DC, WACF/DC, WCF/ICO <sub>2</sub> και WACF/ICO <sub>2</sub> . ....	89
Πίνακας 5.9:	Ποσότητα ιόντων χαλκού ανά g ξηρού μάλλινου υφάσματος. ....	92
Πίνακας 5.10:	Ποσότητα ιόντων χαλκού ανά g ξηρού μάλλινου υφάσματος με αλγινικό. ....	92
Πίνακας 5.11:	Τιμές παραμέτρων προσρόφησης ιόντων χαλκού σε RW και WAF, σύμφωνα με τα μαθηματικά μοντέλα Langmuir και Sips. ....	93

Πίνακας 5.12:	Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά μάλλινων υφασμάτων ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού. ....	95
Πίνακας 5.13:	Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά μάλλινων υφασμάτων με αλγινικό ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού. ....	95
Πίνακας 5.14:	Τιμές ΔΒΠ $\Pi_7$ μάλλινων υφασμάτων ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού . ....	97
Πίνακας 5.15:	Τιμές ΔΒΠ $\Pi_7$ μάλλινων υφασμάτων με αλγινικό ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού. ....	97
Πίνακας 5.16:	Τιμές $R_{24}$ και $\Pi_7$ μάλλινων υφασμάτων ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού . ....	99
Πίνακας 5.17:	Αντοχή πρόσδεσης νανοσωματιδίων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα με αλγινικό μετά από πλύση. ....	103
Πίνακας 5.18:	Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων WAnanoCF.....	104
Πίνακας 5.19:	Διαφορά χρώματος και διαφορά χρωματικών συντεταγμένων μεταξύ δειγμάτων WAnanoCF και δειγμάτων WACF από τα οποία προήλθαν και σχετική αύξηση RCS. ....	105
Πίνακας 5.20:	Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων WAnanoCF μετά από πλύσεις. ....	106
Πίνακας 5.21:	Τιμές ΔΒΠ $\Pi_7$ δειγμάτων WAnanoCF και πλυμένων δειγμάτων. ....	107
Πίνακας 5.22:	Συγκέντρωση τοξικότητας αντιβακτηριακών ουσιών για καλλιέργειες κυανοβακτηρίων <i>Synechococcus</i> sp. PCC7942 και χλωροφύκους <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> . ....	115
Πίνακας 5.23:	Δραστηριότητα του ΦΣ II σε περμεαπλάστες κυανοβακτηρίων, μετρούμενη ως ρυθμός έκλυσης οξυγόνου, παρουσία G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K. ....	116
Πίνακας 5.24:	Δραστηριότητα του ΦΣ I σε περμεαπλάστες κυανοβακτηρίων, μετρούμενη ως ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου, παρουσία G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K. ....	117
Πίνακας 5.25:	Δραστηριότητα του ΦΣ I σε περμεαπλάστες κυανοβακτηρίων, μετρούμενη ως σχετική ανάκλαση στα 820 nm του φωτοοξειδομένου κέντρου αντίδρασης P700 <sup>+</sup> . ....	120

Πίνακας 5.26:	Δραστηριότητα του ΦΣ Ι σε θυλακοειδείς μεμβράνες σπανακιού, μετρούμενη ως σχετική ανάκλαση στα 820 nm του φωτοοξειδομένου κέντρου αντίδρασης P700 <sup>+</sup> .....	122
Πίνακας 5.27:	Δραστηριότητα του ΦΣ Ι σε κυανοβακτήρια και θυλακοειδείς μεμβράνες σπανακιού, μετρούμενη ως σχετική ανάκλαση στα 820 nm του φωτοοξειδομένου κέντρου αντίδρασης P700 <sup>+</sup> .....	123
Πίνακας 5.28:	Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων W-G-PEI-5K-F.....	126
Πίνακας 5.29:	Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F..	126
Πίνακας 5.30:	Αντοχή πρόσδεσης f-CNTs/G-PEI-5K σε μάλλινο ύφασμα μετά από πλύση. ....	128
Πίνακας 5.31:	Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F μετά από πλύση. ....	128
Πίνακας 5.32:	Τιμές ΔΒΠ $\Pi_7$ δειγμάτων W-G-PEI-5K-F.....	130
Πίνακας 5.33:	Τιμές ΔΒΠ $\Pi_7$ δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F.....	130
Πίνακας 5.34:	Τιμές ΔΒΠ $\Pi_7$ πλυμένων δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F.....	132
Πίνακας 5.35:	Ποσότητα ιόντων χαλκού ανά g ξηρού δείγματος W-f-CNTs/G-PEI-5K-F. ....	136
Πίνακας 5.36:	Τιμές παραμέτρων προσρόφησης ιόντων χαλκού σε W-f-CNTs/G-PEI-5K-F, σύμφωνα με τα μαθηματικά μοντέλα Langmuir και Sips....	136
Πίνακας 5.37:	Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού.....	137
Πίνακας 5.38:	Διαφορά χρωματομετρικών χαρακτηριστικών δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού.....	138
Πίνακας 5.39:	Αντοχή πρόσδεσης f-CNTs/G-PEI-5K και ιόντων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα μετά από πλύση. ....	139
Πίνακας 5.40:	Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F μετά από πλύση.....	139
Πίνακας 5.41:	Τιμές ΔΒΠ $\Pi_7$ δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού και πλυμένων δειγμάτων. ....	141
Πίνακας Π.Ι.1:	Χημική σύσταση θρεπτικού μέσου LB. ....	154

Πίνακας Π.Ι.2: Χημική σύσταση θρεπτικού μέσου BG11.....	154
Πίνακας Π.Ι.3: Χημική σύσταση θρεπτικού μέσου TAP.....	155
Πίνακας Π.ΙΙ.1: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτη- ρίων σε: RW, WCF, WACF, WCF/DC, WACF/DC, WCF/ICO <sub>2</sub> και WACF/ICO <sub>2</sub> . .....	156
Πίνακας Π.ΙΙ.2: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτη- ρίων σε WCF ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού.....	156
Πίνακας Π.ΙΙ.3: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτη- ρίων σε WACF ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού. ....	157
Πίνακας Π.ΙΙ.4: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτη- ρίων σε WAnanoCF και πλυμένων δειγμάτων. ....	157
Πίνακας Π.ΙΙ.5: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτη- ρίων σε W-G-PEI-5K-F.....	158
Πίνακας Π.ΙΙ.6: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτη- ρίων σε W-f-CNTs/G-PEI-5K-F. ....	158
Πίνακας Π.ΙΙ.7: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτη- ρίων σε W-f-CNTs/G-PEI-5K-F μετά από πλύση. ....	159
Πίνακας Π.ΙΙ.8: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτη- ρίων σε W-f-CNTs/G-PEI-5K-F ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού και πλυμένων δειγμάτων.....	159

## **A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο του προγράμματος «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της» του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Η κύρια ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» και συγκεκριμένα στο εργαστήριο Μεμβρανών και Μικροπορωδών Υλικών για Περιβαλλοντικούς Διαχωρισμούς του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας και στο εργαστήριο Βιοφυσικής και Βιοτεχνολογίας Μεμβρανών του Ινστιτούτου Βιοεπιστημών και Εφαρμογών. Στο εργαστήριο του Τμήματος Υφασμάτων του Χημείου Στρατού εκτελέστηκε το σύνολο των κλωστούφαντουργικών δοκιμών.

Αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας αποτέλεσε η ανάπτυξη φινιριστικών διαδικασιών σε μάλλινο ύφασμα για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του και κυρίως της βακτηριακής του προστασίας. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν γνωστές αντιβακτηριακές ουσίες, όπως ιόντα και νανοσωματίδια χαλκού, καθώς και καινοτόμες ουσίες, όπως τροποποιημένα δένδριτικά πολυμερή και νανοσύνθετα υβριδικά υλικά με βάση τον άνθρακα, οι οποίες μελετήθηκαν ως προς τις αντιβακτηριακές τους ιδιότητες και στη συνέχεια, οι πιο δραστικές, εφαρμόστηκαν στο μάλλινο ύφασμα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο τρόπος αντιβακτηριακής δράσης των ουσιών αυτών και κυρίως η αναστολή της φωτοσυνθετικής λειτουργίας των οργανισμών που εξετάστηκαν, καθώς και η ανάπτυξη καινοτόμου μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού της βακτηριακής προστασίας που προσφέρει οποιαδήποτε ουσία (οργανική, ανόργανη, φυσική ή συνθετική) που εφαρμόζεται σε οποιοδήποτε υλικό ή υπόστρωμα, χρησιμοποιώντας το φθορισμό της χλωροφύλλης α των κυανοβακτηρίων.

Στο θεωρητικό μέρος της διατριβής (1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο) γίνεται μία συνοπτική θεωρητική αναφορά των θεμάτων που άπτονται της εργασίας και αναφέρονται οι αρχές των μεθόδων και τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν. Στο πειραματικό μέρος αναφέρονται τα υλικά και τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν (3<sup>ο</sup> κεφάλαιο), περιγράφονται οι πειραματικές διεργασίες και οι διαδι-

κασίες χαρακτηρισμού (4<sup>ο</sup> κεφάλαιο), παρουσιάζονται και συζητούνται τα πειραματικά αποτελέσματα (5<sup>ο</sup> κεφάλαιο) και τέλος στο 6<sup>ο</sup> κεφάλαιο γίνεται ανασκόπηση των κυριότερων συμπερασμάτων που εξήχθησαν από την παρούσα διατριβή.

## **B. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1**

#### **ΚΛΩΣΤΟΥΨΑΝΤΟΥΡΓΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ**

##### **1.1 Κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα.**

Ο κλάδος της κλωστοϋφαντουργίας οδήγησε τον κόσμο στην βιομηχανική επανάσταση και σήμερα αποτελεί παγκοσμίως το δεύτερο βιομηχανικό κλάδο πίσω από αυτόν των τροφίμων. Απασχολεί μεγάλο μέρος τους παγκόσμιου εργατικού δυναμικού και καταναλώνει περίπου το 10 % των παραγωγικών πηγών ενέργειας [1].

Η παραγωγή των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων είναι βασισμένη στη μετατροπή των ινών σε νήματα και έπειτα σε υφάνσιμα (υφαντά - πλεκτά) ή μη υφάνσιμα προϊόντα. Η διαδικασία παραγωγής χωρίζεται σε πέντε στάδια: την επεξεργασία των ινών, τη νηματοποίηση, την ύφανση ή το πλέξιμο, τη βαφή και το φινίρισμα και τέλος την κατασκευή των προϊόντων [2].

Τα παραδοσιακά κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα παράγονται από φυσικές και συνθετικές ίνες που ανήκουν σε έξι βασικούς τύπους πολυμερών: πρωτεΐνες και κυτταρίνη για τις φυσικές ίνες, πολυαμίδιο, πολυεστέρα, πολυολεφίνη και βινύλιο (συμπεριλαμβανομένου του ακρυλικού) για τις συνθετικές ίνες [3].

Οι ίνες για να χρησιμοποιηθούν σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα θα πρέπει να έχουν, τουλάχιστον, τα παρακάτω χαρακτηριστικά: ελαστικότητα, λεπτότητα, υψηλό λόγο μήκους προς πάχος και αρκετά υψηλή σταθερότητα στη θερμοκρασία [4].

##### **1.1.1 Μαλλί.**

Το μαλλί ανήκει στις φυσικές πρωτεϊνικές ίνες και αποτελείται από

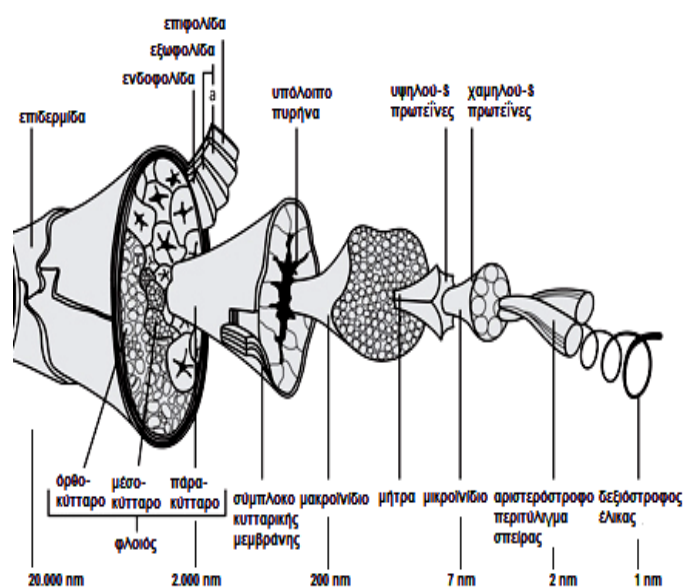
άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο και θείο [5, 6] (πιν. 1.1 [7]). Εκτός από τη μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο, η οποία είναι χαρακτηριστική των α-κερατινικών ινών και προέρχεται κυρίως από το αμινοξύ κυστίνη, η στοιχειακή του σύνθεση είναι χαρακτηριστική των πρωτεϊνών.

Πίνακας 1.1: Χημική σύνθεση ξηρού μαλλιού.

Στοιχείο	Ποσοστό (%)
Άνθρακας	50 – 52
Υδρογόνο	6.5 – 7.5
Οξυγόνο	22 – 25
Άζωτο	16 – 17
Θείο	3 – 4
Τέφρα	0.5

Η κυστίνη έχει δύο άτομα θείου, που κατά την ανάπτυξη της ίνας σχηματίζουν έναν ομοιοπολικό δισουλφιδικό δεσμό, ο οποίος διασταυρώνει τις γειτονικές αλυσίδες και είναι το σημαντικότερο στοιχείο διασύνδεσης του μαλλιού. Η α-κερατίνη αποτελείται από 24 αμινοξέα [8], τα οποία έχουν ταξινομηθεί σε πέντε ομάδες με βάση τη σύνθεση της πλευρικής τους αλυσίδας: όξινα αμινοξέα, βασικά αμινοξέα, αμινοξέα με υδροξυλομάδες, αμινοξέα που περιέχουν θείο και αμινοξέα χωρίς δραστικές, μη πολικές, ομάδες [9].

Από μορφολογικής άποψης, η ίνα του μαλλιού είναι ένα νανοσύνθετο (τα ενισχυτικά ινίδια έχουν διάμετρο περίπου 10 nm) με την πολυπλοκότερη δομή από όλες τις κλωστοϋφαντουργικές ίνες [10, 3]. Στο σχ. 1.1 φαίνονται τα δέκα διαφορετικά επίπεδα δομής μιας ίνας μαλλιού Μερινό [11].



Σχήμα 1.1. Δομή μάλλινης ίνας.



## **1.2 Νανοτεχνολογία.**

Ο όρος νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη μελέτη και τη χρήση λειτουργικών δομών (νανοσωματιδίων), εξαιρετικά μικρών διαστάσεων, σε πολλά επιστημονικά πεδία όπως η φυσική, η χημεία, η επιστήμη των υλικών και οι επιστήμες του μηχανικού.

Τα υλικά που δημιουργούνται εμφανίζουν ιδιαίτερες ηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές, δομικές αλλά και χημικές ιδιότητες. Τα βασικά χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχουν για να χρησιμοποιηθούν σε ευρύ φάσμα εμπορικών εφαρμογών είναι: μικρό μέγεθος των σωματιδίων, στενή κατανομή μεγέθους, χαμηλά επίπεδα συσσωμάτωσης και υψηλή ικανότητα διασποράς [12].

## **1.3 Νανοκλωστοϋφαντουργικά προϊόντα**

Η χρήση νανοπληρωτικών υλικών στην κλωστοϋφαντουργία έχει οδηγήσει στην παραγωγή κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων με νέες ή βελτιωμένες ιδιότητες όπως ο αυτοκαθαρισμός, η αδιαβροχία, η βακτηριακή προστασία, η αγωγιμότητα, η απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας, η αντίσταση στη φθορά, καθώς και η προστασία από τη φωτιά. Επιπλέον η χρήση νανοϋλικών στην κλωστοϋφαντουργία έχει αποδειχθεί ότι επιδρά βελτιωτικά στην ίδια τη διαδικασία παρασκευής των τελικών προϊόντων [13, 14, 15].

Η προσδοκία ότι η νανοτεχνολογία θα μπορέσει να αποφέρει οφέλη κατά τη χρήση των προϊόντων αποτελεί κινητήριο δύναμη για τη συνέχιση της έρευνας στο αντικείμενο αυτό. Για παράδειγμα, η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων αργύρου στα υφάσματα υπόσχεται εξοικονόμηση ενέργειας, νερού και απορρυπαντικών κατά τη χρήση τους, καθώς η αντιβακτηριακή δράση των νανοσωματιδίων αργύρου σκοτώνει τα βακτήρια που προκαλούν τις δυσάρεστες οσμές, με αποτέλεσμα να μειωθεί δυνητικά η ζητούμενη θερμοκρασία και ο αριθμός των απαιτούμενων πλύσεων [16, 17].

Ο σχεδιασμός και ο κύκλος ζωής των νανοκλωστοϋφαντουργικών προϊόντων καθορίζει την ποσότητα και τη μορφή των νανοσωματιδίων που θα χρησιμοποιηθούν. Όταν έχουμε προϊόν από συνθετικές ίνες τα νανοσωματίδια είναι δυνατόν να ενσωματωθούν σε όλο τον όγκο των ινών ή μόνο στον

πυρήνα τους, κατά τη διάρκεια παραγωγής τους. Στην περίπτωση που το προϊόν έχει πάρει την τελική του μορφή τα νανοσωματίδια δύναται να δεσμευθούν με χημικό δεσμό στην επιφάνεια των ινών ή να ενσωματωθούν σε ξηροπηκτές και πολυμερή, τα οποία θα επικαλύψουν τις ίνες κατά τη διαδικασία του φινιρίσματος [18, 19]. Ο πιν. 1.2 παρουσιάζει το σκοπό για τον οποίο χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα.

**Πίνακας 1.2: Χρήση νανοσωματιδίων σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα.**

<b>Νανοσωματίδια</b>	<b>Σκοπός εφαρμογής</b>
Άργυρος (Ag)	Βακτηριακή προστασία, απομάκρυνση δυσάρεστων οσμών
Διοξείδιο του τιτανίου (TiO <sub>2</sub> )	Προστασία από υπεριώδη ακτινοβολία, φωτοκαταλυτική και αντιβακτηριακή δραστηριότητα, απομάκρυνση δυσάρεστων οσμών, υδρόφιλη επιφάνεια
Διοξείδιο του πυριτίου (SiO <sub>2</sub> )	Υδρόφοβη επιφάνεια, αυξημένη αντοχή στη φθορά, εγκλεισμός μορίων
Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs)	Αυξημένη αντοχή σε εφελκυσμό των ινών, ηλεκτρικά αγωγίμες ίνες, ηλεκτροστατική απαγωγή, ακαυσία
Οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO)	Προστασία από υπεριώδη ακτινοβολία, βακτηριακή προστασία, αδιαβροχοποίηση, συλλογή πιεζοηλεκτρικής ενέργειας για έξυπνα υφάσματα
Οξειδίο του αργιλίου (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Αύξηση της ελαστικότητας και της αντοχής στη θραύση
Χρυσός (Au)	Ηλεκτρικά αγωγίμες ίνες
Άνθρακας (CB)	Μαύρη χρωστική, πληρωτικό υλικό, ηλεκτρικά αγωγίμες ίνες
Οξειδίο του μαγνησίου (MgO)	Βακτηριακή προστασία, προστασία από τη θερμότητα

Όπως σε όλες τις αναπτυσσόμενες τεχνολογίες, έτσι και στη χρήση νανοπληρωτικών υλικών στην κλωστοϋφαντουργία, συνυπάρχει η θετική με την αρνητική πλευρά. Από τη μία, αποτελούν εναλλακτική λύση για την αντικατάσταση των επικίνδυνων χημικών (π.χ. των τοξικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στο φινίρισμα ακαυσίας) και όπως αναφέρθηκε, μπορούν να μειώσουν την κατανάλωση φυσικών πόρων συμβάλλοντας έτσι στην αειφόρο ανάπτυξη [20]. Από την άλλη, μπορεί να οδηγήσουν σε ανεπιθύμητες παρε-

νέργειες οι οποίες είναι επιζήμιες σε θέματα περιβάλλοντος, υγιεινής και ασφάλειας, αλλά και βιωσιμότητας [19].

#### **1.4 Αντιβακτηριακές ουσίες στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα.**

Όχι περισσότερα από 100 χρόνια πριν, εάν ένας οργανισμός αποκτούσε μία βακτηριακή λοίμωξη, έπρεπε να την αντιμετωπίσει μόνος του ή αλλιώς η μόλυνση θα μπορούσε ενδεχομένως να οδηγήσει ακόμη και σε θάνατο. Με την ανακάλυψη της πενικιλίνης και πολλών άλλων αντιβιοτικών αυτό άλλαξε. Τις δεκαετίες που ακολούθησαν, τα αντιβιοτικά χρησιμοποιήθηκαν ευρέως και συχνά απρόσεκτα, ακόμη και για ιογενείς λοιμώξεις όπου δεν έχουν καμία επίδραση.

Σε αντίθεση με τα απολυμαντικά, τα αντιβιοτικά δρουν γενικά κατά ενός μόνο στοιχείου του βακτηρίου. Έτσι, μικρές σχετικά μεταλλάξεις των βακτηρίων μπορούν να τα καταστήσουν ανθεκτικά στα αντιβιοτικά. Κατά την τελευταία δεκαετία, η αντίσταση των βακτηρίων στα αντιβιοτικά έχει αυξηθεί δραματικά και βρίσκεται σε συνεχή άνοδο [21].

Τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα αποτελούν υποστρώματα στα οποία εν δυνάμει αναπτύσσονται μικροοργανισμοί, όπως βακτήρια και μύκητες. Οι μικροοργανισμοί βρίσκονται σχεδόν παντού στο περιβάλλον και μπορούν να πολλαπλασιάζονται γρήγορα, υπό κατάλληλες συνθήκες υγρασίας, θερμοκρασίας και πληρότητας θρεπτικών ουσιών. Οι συνθετικές ίνες, λόγω της υψηλής τους υδροφοβικότητας, δεν αποτελούν φιλικό περιβάλλον για τους μικροοργανισμούς όσο οι φυσικές ίνες [22].

Οι πρωτεΐνες στις κερατινικές ίνες και οι υδατάνθρακες στις κυτταρινικές λειτουργούν, υπό ορισμένες προϋποθέσεις, ως θρεπτικές ουσίες και πηγές ενέργειας για τους μικροοργανισμούς. Θρεπτικά συστατικά είναι επίσης η σκόνη, διαλυμένες ουσίες στον ιδρώτα, όπως και κατάλοιπα από τη διαδικασία παραγωγής των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων. Η ανάπτυξη μικροοργανισμών στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα προκαλεί ανεπιθύμητες επιπτώσεις σε αυτά, όπως π.χ. η παραγωγή δυσάρεστης οσμής, οι λεκέδες, ο αποχρωματισμός, η μείωση των μηχανικών αντοχών και μία αυξημένη πιθανότητα μόλυνσης σε όσους τα χρησιμοποιούν [23].

Για τους παραπάνω λόγους, είναι απαραίτητο να αναπτυχθεί στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα βακτηριακή προστασία που θα στοχεύει στην προστασία του προϊόντος από τις συνέπειες της μικροβιακής ανάπτυξης αλλά και στην προστασία του χρήστη από τους επιβλαβείς μικροοργανισμούς, τόσο κατά τη χρήση των προϊόντων όσο και κατά την αποθήκευσή τους [24].

Κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα με αντιβακτηριακό φινίρισμα χρησιμοποιούνται σε εξωτερικές εφαρμογές (σκηνές, μουσαμάδες, τέντες, στόρια, ομπρέλες, πανιά πλοίων), σε εφαρμογές εσωτερικών χώρων (κουρτίνες σε μπάνια, στρώματα, ιατρικές εφαρμογές), καθώς και σε προϊόντα ευρείας κατανάλωσης όπως αθλητικά ρούχα και κάλτσες [25, 26].

Ένα ευρύ φάσμα ουσιών χρησιμοποιούνται για να προσδώσουν βακτηριακή προστασία σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα [27, 28]. Από οργανικές ενώσεις όπως Triclosan (TCS), ενώσεις τεταρτοταγούς αμμωνίου (QAC), αλογονωμένες φαινόλες, οργανομεταλλικές ενώσεις όπως σύμπλοκο ψευδαργύρου με 2-μερκαπτοπυριδινό-1-οξειδίο (ZnPT), πολυδιγουανιδίνες όπως πολυεξαμεθυλενο διγουανιδίνες (PHMB), N-χλωραμίνες [22, 23, 29, 30], μέχρι μέταλλα όπως ο άργυρος, νανοσωματίδια μετάλλων και οξειδίων μετάλλων όπως του αργύρου (Ag) [31, 32, 33, 34], του διοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) [35, 36], του οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) [37, 38], του οξειδίου του χαλκού (CuO) [39] και φυσικές ουσίες όπως η χιτοσάνη [22, 23].

Η βακτηριακή προστασία των μάλλινων κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων είναι επιτακτική μιας και η κερατίνη αποτελεί ιδανικό υπόστρωμα ανάπτυξης των μικροοργανισμών, οι οποίοι με ενζυματική κατάλυση των δισουλφιδικών δεσμών προκαλούν μηχανικές βλάβες στην επιδερμίδα και στα πλούσια σε λιπίδια σύμπλοκα της ίνας [40].

### **1.5 Φινίρισμα κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων με αντιβακτηριακές ουσίες.**

Κατά τη διαδικασία του φινιρίσματος (εξευγενισμού) ενός κλωστοϋφαντουργικού προϊόντος λαμβάνει χώρα η τελευταία επεξεργασία που δίνει στο τελικό προϊόν ιδιότητες όπως το μαλάκωμα, η αδιαβροχία, η σταθεροποίηση διαστάσεων, η ακαυσία και άλλες. Όταν επιθυμούμε το προϊόν να έχει βακτη-

ριακή προστασία αλλά οι αντιβακτηριακές ουσίες δεν έχουν ήδη ενσωματωθεί στις ίνες κατά το σχηματισμό τους, θα πρέπει αυτές να προστεθούν κατά τη διαδικασία του φινιρίσματος.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται, κυρίως, η μέθοδος της εξάντλησης (απορρόφηση δραστικής ουσίας από το προϊόν σε υδατικό διάλυμα) και η μέθοδος της εμβάπτισης-έκθλιψης και σταθεροποίησης της δραστικής ουσίας [41, 42, 43]. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται επίσης μέθοδοι που χρησιμοποιούν ψεκασμό και φινίρισμα με αφρό για την εφαρμογή τεταρτοταγών σιλικονούχων ουσιών [44], κολλοειδή διαλύματα νανοσωματιδίων [45, 46 47], χημικά τροποποιημένες ουσίες που συνδέονται με την ίνα με ομοιοπολικό δεσμό [48, 49] και χημική σταυροδέσμευση της ενεργής ουσίας με την ίνα [50, 51]. Τελευταία, έχει επίσης αναπτυχθεί και στην κλωστοϋφαντουργία η μέθοδος της επικάλυψης πηκτής sol-gel [52, 53, 54].

#### **1.5.1 Απαιτήσεις από το αντιβακτηριακό φινίρισμα.**

Προκειμένου να επιτευχθεί το μέγιστο όφελος από την αντιβακτηριακή επεξεργασία των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, θα πρέπει να πληρούνται μία σειρά από προϋποθέσεις. Αρχικά, θα πρέπει οι αντιβακτηριακές ουσίες που χρησιμοποιούνται να καταπολεμούν ένα ευρύ φάσμα μικροοργανισμών και συγχρόνως να εμφανίζουν χαμηλή τοξικότητα για τους χρήστες, π.χ. να μην προκαλούν ερεθισμό ή αλλεργία. Δεύτερον, το φινίρισμα πρέπει να είναι ανθεκτικό στην πλύση με σαπούνι, με στεγνό καθάρισμα και στην εφαρμογή υψηλής θερμοκρασίας. Αυτή είναι και η μεγαλύτερη πρόκληση, διότι τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα υποβάλλονται σε επαναλαμβανόμενες πλύσεις και σιδερώματα κατά τη διάρκεια της ζωής τους. Τρίτον, το φινίρισμα δε θα πρέπει να επηρεάζει αρνητικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες ή την εμφάνιση του προϊόντος και, τέλος, οι ουσίες που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι συμβατές με τις υπόλοιπες χημικές διεργασίες, όπως τη βαφή του προϊόντος, να είναι οικονομικές και να μην παράγουν βλαβερές ουσίες στους χώρους παραγωγής και στο περιβάλλον [55, 56].

### **1.5.2 Τύποι αντιβακτηριακού φινιρίσματος.**

Οι αντιβακτηριακές ουσίες ταξινομούνται βάση της αποτελεσματικότητάς τους σε βακτηριοκτόνες και βακτηριοστατικές, του μηχανισμού δράσης τους σε ελεγχόμενης αποδέσμευσης και δεσμευμένες στο προϊόν και της αντοχής τους στις πλύσεις [57].

Οι βακτηριοκτόνες ουσίες σκοτώνουν τα βακτήρια και τους μύκητες, ενώ οι βακτηριοστατικές αναστέλλουν την ανάπτυξή τους. Για τη βακτηριοστατική δράση απαιτείται η ελάχιστη ανασταλτική συγκέντρωση της ουσίας (*Minimum Inhibitory Concentration*, MIC), ενώ για τη βακτηριοκτόνο δράση θα πρέπει η συγκέντρωση της ουσίας να υπερβαίνει την ελάχιστη βακτηριοκτόνο συγκέντρωση (*Minimum Bacteriocidal Concentration*, MBC) [58].

Στα φινιρίσματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης οι αντιβακτηριακές ουσίες δεν είναι χημικώς δεσμευμένες με τις ίνες και η δράση τους οφείλεται στην σταδιακή απελευθέρωσή τους από το κλωστούφαντουργικό προϊόν [59]. Η αντιβακτηριακή τους αποτελεσματικότητα εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση της αποδεσμευμένης ενεργής ουσίας, η οποία δεν πρέπει να πέσει κάτω από την ελάχιστη βακτηριοστατική συγκέντρωση. Η αντοχή στα πλυσίματα αυτών των ουσιών είναι μικρή.

Οι ουσίες που είναι χημικά προσδεσμένες στην επιφάνεια των ινών έρχονται σε άμεση επαφή με τους μικροοργανισμούς και θέτουν έναν φραγμό στην ανάπτυξή τους. Κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες φινιρίσματος και όσο πιο πολλές ενεργές ομάδες έχουν οι αντιβακτηριακές ουσίες και η επιφάνεια των ινών, τόσο πιο ισχυρός είναι ο δεσμός των ουσιών με τις ίνες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα εν λόγω φινιρίσματα να είναι πιο ανθεκτικά στις επαναλαμβανόμενες πλύσεις απ' ό,τι αυτά με τις ουσίες ελεγχόμενης αποδέσμευσης.

### **1.5.3 Συγκέντρωση εφαρμογής αντιβακτηριακών ουσιών.**

Ένας από τους σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των αντιβακτηριακών ουσιών είναι η συγκέντρωση εφαρμογής τους [60]. Η συγκέντρωση μίας ουσίας σε ένα κλωστούφαντουρ-

γικό προϊόν που απαιτείται για να ασκήσει αντιμικροβιακή επίδραση εξαρτάται από το είδος της ουσίας, την προβλεπόμενη χρήση του επεξεργασμένου προϊόντος (π.χ. ιατρική, αθλητική, γενική χρήση), τη δομή του προϊόντος, τον τρόπο στερέωσης της ουσίας στο προϊόν, τη σταθερότητα πρόσδεσής της στο προϊόν κατά τη χρήση του και τη διαδικασία εφαρμογής της ουσίας στο προϊόν (π.χ. στη μάζα των ινών ή επιφανειακά) [27] Η απαιτούμενη συγκέντρωση της δραστικής ουσίας δίνεται συνήθως ως μάζα δραστικής ουσίας ανά ξηρό βάρος του κλωστοϋφαντουργικού υλικού, σε  $mg \cdot g^{-1}$ .

#### **1.5.4 Ανθεκτικότητα αντιβακτηριακού φινιρίσματος.**

Η ανθεκτικότητα του αντιβακτηριακού φινιρίσματος καθορίζει το χρονικό διάστημα που ένα κλωστοϋφαντουργικό προϊόν θα διατηρήσει τη βακτηριακή του προστασία. Οι πλύσεις και η φθορά του προϊόντος οδηγούν σε προοδευτική απώλεια της αντιβακτηριακής ουσίας, κυρίως λόγω διάλυσης της δραστικής ουσίας και/ή τριβής της επεξεργασμένης επιφάνειας. Για τις περισσότερες εφαρμογές κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, η αντοχή στην πλύση αποτελεί τη βασική παράμετρο για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των αντιβακτηριακών φινιρισμάτων. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι για να είναι ανθεκτικό ένα αντιβακτηριακό φινίρισμα θα πρέπει να διατηρεί την αποτελεσματικότητά του για τουλάχιστον πενήντα πλύσεις [61].

Τα φινιρίσματα που επιτυγχάνουν υψηλή αντοχή στην πλύση με τη μικρότερη δυνατή συγκέντρωση αντιβακτηριακής ουσίας προτιμούνται για τις εμπορικές εφαρμογές.

#### **1.6 Δράση αντιβακτηριακών ουσιών.**

Ζωντανοί μικροοργανισμοί, όπως βακτήρια και μύκητες, διαθέτουν κυτταρικό τοίχωμα που αποτελείται κυρίως από πολυσακχαρίτες, το οποίο διατηρεί την ακεραιότητα των κυτταρικών συστατικών και προστατεύει το κύτταρο από το εξω-κυτταρικό περιβάλλον. Αμέσως μετά το κυτταρικό τοίχωμα βρίσκεται μία ημιπερατή μεμβράνη που περικλvei ενδοκυτταρικά οργανίδια, ένζυμα και νουκλεϊκά οξέα. Τα ένζυμα είναι υπεύθυνα για τις

χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός του κυττάρου και τα νουκλεϊκά οξέα αποθηκεύουν όλες τις γενετικές πληροφορίες του οργανισμού. Η επιβίωση ή η ανάπτυξη των μικροοργανισμών εξαρτάται από την ακεραιότητα του κυττάρου, τη σωστή λειτουργία και τη συντονισμένη δράση όλων αυτών των συστατικών.

Οι αντιβακτηριακές ουσίες δρουν με διαφορετικούς τρόπους, αναστέλλοντας μερικώς ή πλήρως την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Η αντιβακτηριακή δράση της ZnPT προέρχεται από την ικανότητά της να παρεμποδίζει τη μεταφορά ουσιών μέσω της κυτταρικής μεμβράνης [62]. Το TCS διαπερνά το κυτταρικό τοίχωμα και στοχεύει σε πολλαπλές θέσεις του κυτοπλάσματος και της μεμβράνης, όπως η σύνθεση του RNA, η παραγωγή μακρομορίων και αποκλείει τη σύνθεση των λιπαρών οξέων [63]. Οι ενώσεις τεταρτοταγούς αμμωνίου συνδέονται με τα φωσφολιπίδια και τις πρωτεΐνες της μεμβράνης, με συνέπεια να παρεμποδίζεται η διαπερατότητα της μεμβράνης [64]. Η βακτηριοκτόνος δράση του αργύρου οφείλεται σε μηχανισμούς όπως της ισχυρής δέσμευσης των ιόντων Ag με δισουλφιδικές ομάδες (S-S) και θειόλες (-SH) που βρίσκονται στις πρωτεΐνες των κυτταρικών τοιχωμάτων [65], αλλά και με διακοπή των φυσιολογικών μεταβολικών διεργασιών των κυττάρων αντικαθιστώντας βασικά μεταλλικά ιόντα, όπως  $Ca^{2+}$  ή  $Zn^{2+}$  [66], οδηγώντας τελικά τα κύτταρα σε θάνατο.

### **1.6.1 Ανάπτυξη ανθεκτικότητας.**

Για κάθε αντιβακτηριακή ουσία υπάρχει η πιθανότητα ανάπτυξης ανθεκτικότητας σε αυτή από τους μικροοργανισμούς, η οποία εξαρτάται από τη χημική φύση της ουσίας, τις ιδιότητες των μικροοργανισμών και τις περιβαλλοντικές συνθήκες [67]. Ένας σημαντικός παράγοντας για τον κίνδυνο ανάπτυξης ανθεκτικότητας είναι η μοναδικότητα ή μη του τρόπου δράσης της αντιβακτηριακής ουσίας κατά του μικροοργανισμού και ιδιαίτερα εάν μοιράζεται τον τρόπο δράσης με αντιβιοτικά που χρησιμοποιούνται σε κλινικά περιβάλλοντα [68]. Αντιβακτηριακά με πολλαπλούς τρόπους δράσης γενικά σχετίζονται με χαμηλότερο κίνδυνο ανάπτυξης ανθεκτικότητας.



## 1.7 Επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία.

Η απελευθέρωση των αντιβακτηριακών ουσιών από τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα συμβαίνει κυρίως λόγω εξωτερικών επιδράσεων όπως τριβές, τάσεις, υπεριώδης ακτινοβολία, έκπλυση από οργανικούς και ανόργανους διαλύτες ή τον ιδρώτα, απορρυπαντικά, θερμότητα, καθώς και από τη «γήρανση» των ιδίων των κλωστοϋφαντουργικών υλών. Μέχρι στιγμής, όσον αφορά τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται ως αντιβακτηριακές ουσίες, υπάρχουν μόνο λίγες μελέτες για τη διερεύνηση των επιπτώσεων της έκλυσής τους κατά τον κύκλο ζωής των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων [69, 70, 71, 72, 73]. Τα αποτελέσματα των παραπάνω μελετών είναι δύσκολο να ερμηνευθούν, καθώς υπάρχει έλλειψη καθορισμένων προτύπων για τη μέτρηση της απελευθέρωσης των ουσιών και των επιπτώσεών τους στον περιβάλλον και στον άνθρωπο.

Η ποικιλία των νανοσωματιδίων όσον αφορά το μέγεθος, το σχήμα, την πυκνότητα, την καθαρότητα ή την τροποποίηση της επιφανείας τους καθιστά μη συγκρίσιμα τα αποτελέσματα των τοξικολογικών μελετών. Η τοξικότητα ενός τύπου νανοσωματιδίου σε έναν οργανισμό δε συνεπάγεται αντίστοιχο επίπεδο τοξικότητας σε άλλον οργανισμό, ούτε ότι άλλου τύπου νανοσωματίδιο θα είναι το ίδιο τοξικό ακόμη και εάν διαθέτει την ίδια χημική σύσταση [74].

Στην περίπτωση χρησιμοποίησης νανοσωματιδίων στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, η δυσκολία αξιολόγησης των επιπτώσεων που έχει μία πιθανή απελευθέρωσή τους έγκειται στους παρακάτω παράγοντες: στην έλλειψη επιστημονικής γνώσης σχετικά με την τοξικότητα των νανοσωματιδίων και τους μηχανισμούς απελευθέρωσής τους κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής του προϊόντος, στην αβεβαιότητα της περιοχής που τυχόν θα απελευθερωθούν (χώροι επεξεργασίας αποβλήτων, ανακύκλωσης ή απ' ευθείας στο φυσικό περιβάλλον) και στην απουσία προτύπων ασφαλείας.

Καθοριστικός παράγοντας για τη χρήση νανοσωματιδίων στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και τη μείωση των όποιων επιβλαβών επιπτώσεων στο περιβάλλον και τον άνθρωπο είναι το πόσο σταθερά ενσωματωμένα είναι στο κλωστοϋφαντουργικό υλικό. Ο πιν. 1.3 παρέχει μια γενικευμένη εκτίμηση των παραγόντων που επηρεάζουν τη σταθερότητα σύνδεσης των νανοσωματιδίων

στα κλωστοϋφαντουργικά υλικά [75].

**Πίνακας 1.3: Παράγοντες που επηρεάζουν τη σταθερότητα σύνδεσης των νανοσωματιδίων σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα.**

<b>Παράγοντας σταθερότητας</b>	<b>Αύξηση σταθερότητας</b>	<b>Μείωση σταθερότητας</b>
Θέση ν/σ <sup>1</sup> στο προϊόν	Πλήρως ενσωματωμένα στην ίνα  Ενσωματωμένα στην ίνα  Ενσωματωμένα σε επικαλυμμένη ίνα	Πλήρως ή μερικώς τοποθετημένα στην επιφάνεια της ίνας  Ενσωματωμένα στην επικάλυψη της ίνας  Ενσωματωμένα σε μη επικαλυμμένη ίνα
Σύνδεση ν/σ με την ίνα	Με ομοιοπολικούς δεσμούς	Με δεσμούς van der Waals και δεσμούς υδρογόνου
Χημική συγγένεια	Μη πολική επιφάνεια ν/σ	Πολική επιφάνεια ν/σ
Φυσική συγγένεια κλωστοϋφαντουργικού προϊόντος και υλικού επικάλυψης	Ν/σ σε ελαστική επικάλυψη	Ν/σ σε εύθραυστη επικάλυψη
Φθορά προϊόντος	Υψηλή αντοχή στη φθορά	Χαμηλή αντοχή στη φθορά
Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα ν/σ <sup>2</sup>	Όχι	Ναι

<sup>1</sup> ν/σ: νανοσωματίδιο.

<sup>2</sup> Η φωτοκαταλυτική δραστηριότητα μπορεί να αποικοδομήσει την πολυμερική μήτρα που είναι ενσωματωμένα τα νανοσωματίδια και να απελευθερωθούν.

### 1.7.1 Κατηγορίες τοξικότητας.

Τοξικότητα είναι η δυνατότητα μιας ουσίας να επηρεάζει δυσμενώς ζωντανούς οργανισμούς. Μπορεί να ταξινομηθεί ανάλογα με το χρόνο έκθεσης ως οξεία ή χρόνια, αλλά και ως προς το ίδιο το αποτέλεσμα της δράσης της, π.χ. θάνατος, ανάπτυξη, αναπαραγωγή [76]. Τα μεγέθη που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της τοξικότητας μιας ουσίας είναι τα LC50, EC50, IC50 και MIC. Η LC50 (*Lethal Concentration*, θανατηφόρος συγκέντρωση) είναι η συγκέντρωση της ουσίας που θανατώνει το 50 % ενός πληθυσμού δοκιμής για μία δεδομένη διάρκεια έκθεσης. Η EC50 (*Effective Concentration*, αποτελε-

σματική συγκέντρωση) είναι η συγκέντρωση της ουσίας που μειώνει την επίδραση στο ήμισυ της αρχικής απόκρισης. Η IC50 (*Inhibitory Concentration*, ανασταλτική συγκέντρωση) είναι ανάλογη με την EC50, ενώ η MIC (*Minimum Inhibitory Concentration*, ελάχιστη ανασταλτική συγκέντρωση) είναι η χαμηλότερη συγκέντρωση της τοξικής ουσίας που απαιτείται για να επιτευχθεί ανασταλτικό αποτέλεσμα. Οι LC50 και EC50 αποτελούν μεγέθη μέτρησης της οξείας τοξικότητας [77].

### **1.8 Ο χαλκός ως αντιβακτηριακή ουσία.**

Ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο στον άνθρωπο και συμμετέχει σε ενζυμικές αντιδράσεις. Όπως σε όλα τα ιχνοστοιχεία, η ανεπαρκής αλλά και η υπερβολική πρόσληψη μπορεί να οδηγήσει σε επιπλοκές [78]. Στους αρχαίους χρόνους, χρησιμοποιούνταν σε μορφή σκόνης για τη θεραπεία πληγών, δερματικών και πνευμονολογικών παθήσεων [79]. Άλατα του χαλκού χρησιμοποιούνται σε διάφορα προϊόντα, όπως μυκητοκτόνα, αλγοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα [80].

Η τοξικότητα και η βιοδιαθεσιμότητά του επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των παραμέτρων του υδάτινου συστήματος (pH, αλκαλικότητα, ιοντική ισχύς, αγωγιμότητα), της μορφής που χρησιμοποιείται (ένυδρος  $\text{Cu}^{2+}$  ή οργανικά σύμπλοκα), της συγκέντρωσης και του χρόνου έκθεσης [81, 82, 83].

Τα ιόντα χαλκού συνδέονται με τη μεμβράνη του πλάσματος μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων και στη συνέχεια εισέρχονται στο εσωτερικό του κυττάρου. Αλλάζει έτσι η διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών με αποτέλεσμα τη διαρροή των ενδοκυτταρικών ιόντων και των μεταβολικών χαμηλού μοριακού βάρους [84]. Παράλληλα καταλύουν την οξειδωση των λιπιδίων, συνδέονται με τα ενδοκυτταρικά αμινοξέα που περιέχουν θείο, αλλοιώνουν τις πρωτεΐνες και τελικά επιφέρουν το θάνατο στα βακτήρια [85, 86].

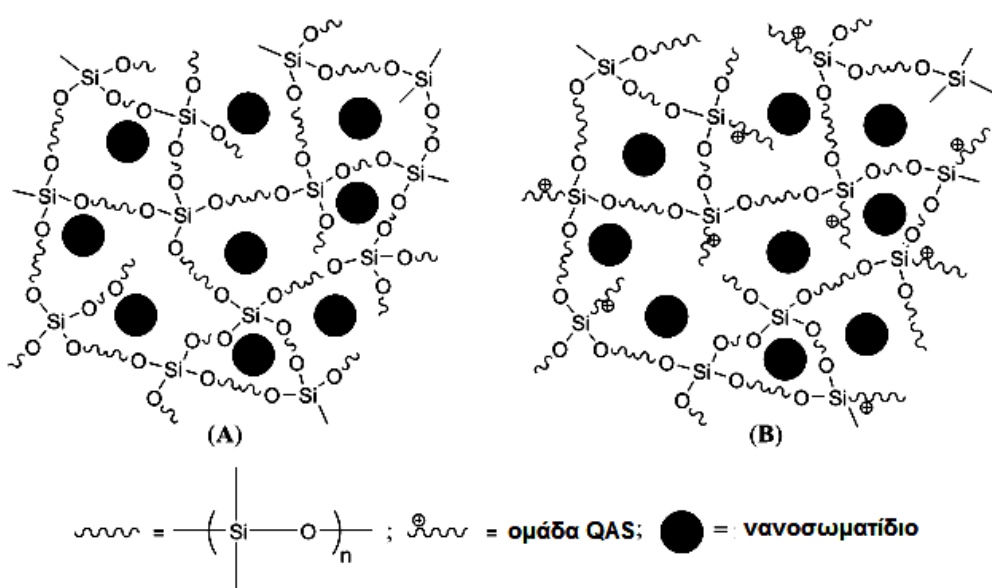
### **1.9 Μεταλλικά νανοσωματίδια ως αντιβακτηριακή ουσία.**

Η αντιβακτηριακή δράση των μεταλλικών νανοσωματιδίων, συμπερι-

λαμβάνομένου και των μεταλλικών οξειδίων, οφείλεται στο μικρό τους μέγεθος και την υψηλή ειδική επιφάνεια. Η αποτελεσματικότητά της αυξάνει έντονα όσο μειώνεται το μέγεθος, διότι τα μικρότερα σωματίδια έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια με την οποία μπορούν να αλληλεπιδρούν με τους μικροοργανισμούς [87]. Επιπλέον, η μεγάλη ειδική επιφάνεια συνεπάγεται αυξημένη συγκέντρωση μεταλλικών κατιόντων που απελευθερώνονται και οδηγούν σε βακτηριοκτόνο δράση.

Ο κύριος μηχανισμός δράσης των νανοσωματιδίων πιστεύεται ότι είναι η οξειδωτική καταπόνηση και έχει ως αποτέλεσμα την καταστροφή των λιπιδίων, των πρωτεϊνών και του DNA των μικροοργανισμών [88]. Όσο καλύτερη είναι η διασπορά των νανοσωματιδίων τόσο ενισχύεται η αντιβακτηριακή τους δράση [89].

Για να σταθεροποιηθεί η δομή των νανοσωματιδίων, να ελεγχθεί η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων που απελευθερώνονται, να παραταθεί ο χρόνος απελευθέρωσης και επομένως να βελτιωθεί η σταθερότητα του φινιρίσματος, τα νανοσωματίδια ενσωματώνονται σε πολυμερικές μήτρες ζεόλιθων [90], δικτύων υδροπηκτών [91, 92, 93], πολυβινυλικής αλκοόλης με υλικό σταυροδέσμησης [94], πολυβινυλο πυριδίνης [95] ή πυριτίου [96, 97, 98]. Στο σχ. 1.2 φαίνονται νανοσωματίδια ενσωματωμένα σε μη τροποποιημένη μήτρα πυριτίου (A) και σε μήτρα πυριτίου τροποποιημένη με τεταρτοταγείς ομάδες αμμωνίου (B) [28].



Σχήμα 1.2. Νανοσωματίδια ενσωματωμένα σε μήτρες πυριτίου.

### 1.10 Νανοδομές άνθρακα.

Τα νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα αποτελούν μία πολυπληθή ομάδα υλικών. Λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές, π.χ. στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροδιαστημική, στις κατασκευές, στη μοριακή ηλεκτρονική, στα προηγμένα οπτικά, στην αποθήκευση υδρογόνου κτλ [99]. Περιλαμβάνουν άμορφο άνθρακα, φουλλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα, οξειδίο του γραφενίου, πυρολυτικό γραφίτη, νανοσύνθετα πολυμερικά υμένα υδρογονανθράκων, υποστρώματα νανοσωματιδίων κ.α. Θεωρούνται επίσης ελπιδοφόρα υλικά για βιοϊατρικές εφαρμογές όπως η φωτοδυναμική θεραπεία έναντι όγκων [100] και μολυσματικών παραγόντων [101, 102], η απόσβεση των επιβλαβών για τα κύτταρα οξυγονούχων ριζών [103, 104], η παραγωγή βιοαισθητήρων, η προσομοίωση κυτταρικών συστατικών, η ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων ή γονιδίων, καθώς και η συγκόλληση και ανάπτυξη κυττάρων [105, 106, 107, 108, 109, 110].

Τα υλικά με βάση τον άνθρακα, λόγω της εξαιρετικής χημικής συγγένειας με τους μικροοργανισμούς, συγκρατούν τα βακτήρια στην επιφάνειά τους [111]. Κατάλληλη τροποποίηση των νανοδομών τους με προσθήκη νανοσωματιδίων μετάλλων, αμινοξέων ή άλλων βιομορίων τους προσδίδει πολύ καλές αντιβακτηριακές ιδιότητες [112, 113, 114].

Αν και όλες οι μελέτες είναι ενθαρρυντικές σε σχέση με τη χρησιμότητα των νανοδομών άνθρακα στην ενίσχυση των αντιβακτηριακών δραστηριοτήτων εντούτοις υπάρχουν δυσκολίες στην παρασκευή νανοδομών άνθρακα με υψηλή διασπορά σε υδατικά διαλύματα, η οποία είναι απαραίτητη για την άμεση επαφή με τους παθογόνους μικροοργανισμούς. Η δυσκολία αυτή οφείλεται κυρίως στην υδρόφοβη φύση τους και στην τάση τους να συσσωματώνονται [115, 116, 117]. Για την αντιμετώπιση του παραπάνω προβλήματος, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι τροποποίησης της επιφάνειας των νανοδομών με τασιενεργές ουσίες, κατεργασία με πλάσμα, επικάλυψη με πολυμερή και ηλεκτροχημικές επεξεργασίες [118, 119, 120, 121, 122, 123, 124].

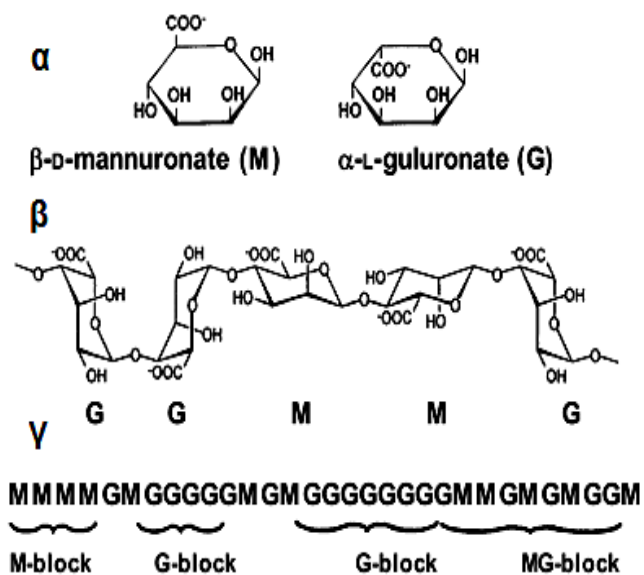
Τα μοντέλα ροής των νανοδομών στο περιβάλλον δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις τους είναι εξαιρετικά μικρές ( $0.003$  έως  $0.02 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ) [125]. Οι

χαμηλές συγκεντρώσεις είναι αποτέλεσμα της χρήσης τους σε προϊόντα όπου αναμένεται μικρή απελευθέρωση στο περιβάλλον, π.χ. πολυμερή ή ηλεκτρονικά. Η χρησιμοποίησή τους όμως σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα ενέχει τον κίνδυνο ακούσιας απελευθέρωσής τους καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής του προϊόντος, κατά την παραγωγή, τη μεταφορά-αποθήκευση, την χρήση και την εναπόθεση-ανακύκλωση [19].

Προκειμένου να αναλυθούν και να ερμηνευθούν οι επιπτώσεις της εξέλιξης των νανοκλωστοϋφαντουργικών προϊόντων θα πρέπει να μελετηθεί η επίδραση της απελευθέρωσης των νανοδομών στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Παράγοντες που θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψη για τον προσδιορισμό της τοξικότητάς τους στο περιβάλλον είναι η διαλυτότητά τους στο νερό, η τάση για συσσωμάτωση ή καθίζηση, η συμπεριφορά τους κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των λυμάτων και η σταθερότητα κατά την καύση. Όσο αφορά την ανθρώπινη υγεία πρέπει να μελετηθεί η οξεία ή χρόνια τοξικότητα και οι επιπτώσεις στο DNA, στον εγκέφαλο, το δέρμα, το γαστρεντερικό και το αναπνευστικό [126].

### 1.11 Αλγινικό οξύ.

Το αλγινικό οξύ ή άλας του αλγινικού οξέος αφορά μία οικογένεια γραμμικών πολυσακχαριτών που παράγονται από θαλάσσια καφέ φύκια και ορισμένα βακτήρια. Αποτελείται από τα μονομερή ουρονικά οξέα 1,4-(β-D)-μανουρονικό οξύ (M) και 1,4-(α-L)-γουλουρονικό οξύ (G), ενωμένα με (1→4) γλυκοζιτικό δεσμό, τα οποία διατάσσονται σε μη κανονικοποιημένη αλληλουχία τριών τμημάτων: μονομερή M κατά συστάδες,



Σχήμα 1.3. Χαρακτηριστική δομή αλγινικού οξέος: (α) μονομερή αλγινικού, (β) διαμόρφωση αλγινικού, (γ) κατανομή τμημάτων.

μονομερή G κατά συστάδες και εναλλασσόμενα τμήματα M και G (σχ. 1.3) [127, 128].

Η αναλογία των μονομερών M/G είναι χαρακτηριστική για κάθε αλγινικό οξύ. Ποικίλει σημαντικά ανάλογα με το είδος του οργανισμού και εξαρτάται από πληθώρα λόγων που σχετίζονται τόσο με τη βιοσύνθεση των αλγινικών όσο και με τον τρόπο εξαγωγής τους από το φυτό ή το βακτήριο. Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης και το τμήμα του φυτού από το οποίο επιλέχθηκε να γίνει η απομάκρυνση του αλγινικού, η εποχή που γίνεται η συγκομιδή καθώς και η τοποθεσία που έχει αναπτυχθεί [129].

Το αλγινικό χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων, χημικών, φαρμάκων ως μέσο σταθεροποίησης αλλά και ως αραιωτικό ή γαλακτωματοποιητής επειδή το πολυμερές σχηματίζει σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα, δημιουργώντας ένα παχύρευστο διάλυμα [130]. Στην κλωστοϋφαντουργία χρησιμοποιείται ως μέσο αραίωσης στις πάστες που προορίζονται για τυποβαφή.

Το κύριο χαρακτηριστικό του αλγινικού, τόσο από βιομηχανικής όσο και από βιοτεχνολογικής άποψης, συνδέεται με την ικανότητά του να δεσμεύει αποτελεσματικά δισθενή κατιόντα, όπως  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  κ.α., σχηματίζοντας υδροπηκτές. Η ικανότητα σύνδεσης και η συγγένεια προς τα δισθενή κατιόντα αυξάνεται με τη σειρά:  $\text{Mg}^{2+} \ll \text{Mn}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$  [131, 132]. Η συγγένεια εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη σύνθεση του αλγινικού και μεγαλώνει με την αύξηση της ποσότητας του G μονομερούς στο πολυμερές [133].

## 1.12 Κυανοβακτήρια.

Τα κυανοβακτήρια ανήκουν στους προκαρυωτικούς οργανισμούς. Αποτελούν την πολυπληθέστερη και την ευρύτερα εξαπλωμένη και ποικιλόμορφη ομάδα φωτοσυνθετικών προκαρυωτικών οργανισμών, που διαφοροποιούνται από τους υπόλοιπους λόγω της μοναδικότητάς τους να διεξάγουν οξυγονική φωτοσύνθεση, παρόμοια με αυτή των ανώτερων φυτών [134]. Εμφανίστηκαν πριν από περίπου 3.3 - 3.5 δισεκατομμύρια χρόνια και έπαιξαν έναν ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της ζωής του πλανήτη [135]. Η πρώτη ξηρά ήταν αφιλόξενη για οργανισμούς λόγω του ελάχιστου οξυγόνου ( $\approx 1\%$ ), χωρίς

ατμοσφαιρική ασπίδα όζοντος και με υψηλή θερμοκρασία. Τα κυανοβακτήρια με τη φωτοσύνθεση συνέβαλαν στην αύξηση της περιεκτικότητας της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο, συνεπώς σε παράλληλη αύξηση του όζοντος και στη μείωση των επιπέδων του CO<sub>2</sub> και του CH<sub>4</sub>, που ελάττωσε τη θερμοκρασία και είχε ως αποτέλεσμα τον εποικισμό της ξηράς [136, 137].

Τα κυανοβακτήρια είναι αρνητικοί κατά Gram οργανισμοί και απαντώνται ως μονοκύτταρες, αποικιακές ή νηματοειδείς δομές [138]. Δεν έχουν εμφανή εσωτερικά κυτταρικά οργανίδια, ούτε διακριτό πυρήνα. Οι κυτταρικές διεργασίες πραγματοποιούνται σε μεμβράνες και στο υδαρές κυτταρόπλασμα. Το κυτταρικό τους τοίχωμα αποτελείται από ένα στρώμα πεπτιδογλυκάνης [136, 139].

Η φωτοσυνθετική τους συσκευή, τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά και οι φασματοσκοπικές ιδιότητες των κέντρων αντίδρασης των Φωτοσυστημάτων I και II (ΦΣ I και ΦΣ II) είναι παρόμοια με αυτά των χλωροπλαστών των ευκαρυωτικών κυττάρων [140,141], ενώ διαφέρουν στη σύνθεση και τη δομή των συστημάτων των χρωστικών [142]. Οι φωτοσυνθετικές χρωστικές στα συστήματα χρωστικών των κυανοβακτηρίων είναι η χλωροφύλλη α (Chl α), οι φυκοβιλίνες και τα καροτενοειδή [140].

Αναπτύσσονται κυρίως σε υδάτινα οικοσυστήματα κάθε τύπου: εσωτερικά ύδατα (λίμνες, ποτάμια), παράκτια και ωκεάνια συστήματα, ψυχρές και θερμές πηγές [143, 144], αρκτικές και ανταρκτικές λίμνες, χιόνι και πάγο [145] αλλά και σε ακραία περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας όπως η Νεκρά Θάλασσα [146]. Ορισμένα είδη είναι ικανά να επιβιώσουν στο απόλυτο σκοτάδι για μεγάλα χρονικά διαστήματα, ενώ άλλα έχουν την ικανότητα ετεροτροφισμού [134].

Τα τελευταία χρόνια, τα κυανοβακτήρια χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για να μελετηθούν θέματα φωτοσύνθεσης και γενετικού ελέγχου, φωτορύθμισης, γενετικής έκφρασης, κυτταρικής διαφοροποίησης, μεταβολισμού του αζώτου, του άνθρακα και του υδρογόνου, της ανθεκτικότητας σε παράγοντες καταπόνησης και της μοριακής εξέλιξης.

### **1.13 Χλωροφύκη.**

Τα χλωροφύκη ή πράσινα φύκη αποτελούν την πλέον ετερογενή ομάδα



φωτοαυτοτροφικών Πρώτιστων, με ευρεία ποικιλότητα δομής και λειτουργίας. Ακόμα και ο χρωματισμός τους κυμαίνεται από πράσινο σε πορτοκαλί και μωβ. Είναι όλα φωτοαυτότροφα και η ανάπτυξή τους εξαρτάται από τα διαθέσιμα θρεπτικά συστατικά και τις φυσικές παραμέτρους του υδάτινου οικοσυστήματος όπως τη διαφάνεια, τη θερμοκρασία και την αγωγιμότητα. Έχουν τον ίδιο τύπο χρωστικών και παράγουν το ίδιο είδος υδατανθράκων κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης με τα χέρσα φυτά [147].

Τα χλωροφύκη έχουν παίξει ένα σημαντικό οικολογικό και εξελικτικό ρόλο για εκατομμύρια χρόνια [148, 149], αφού τα φυτά της χέρσου θεωρείται ότι κατάγονται από πρόγονο των χλωροφυκών. Η εξέλιξη αυτή οδήγησε στην ανάπτυξη ολόκληρου του χερσαίου οικοσυστήματος και σε μεταβολές του περιβάλλοντος σε παγκόσμια κλίμακα [150].

Το κυτταρικό τους τοίχωμα αποτελείται συνήθως από κυτταρίνη. Οι χλωροπλάστες περιβάλλονται από μία διπλή μεμβράνη και έχουν θυλακοειδή. Οι κυριότερες φωτοσυνθετικές χρωστικές ουσίες είναι η χλωροφύλλη *a* και *b* που βρίσκονται μέσα στη διπλή μεμβράνη των χλωροπλάστων [151], συνεισφέροντες από καροτενοειδή [152]. Το άμυλο είναι ο κύριος πολυσακχαρίτης που παράγεται από τη φωτοσύνθεση και αποθηκεύεται στους χλωροπλάστες [153].

Τα περισσότερα είδη απαντώνται σε γλυκά νερά και θαλάσσια οικοσυστήματα [154]. Ορισμένα έχουν προσαρμοστεί σε ακραία περιβάλλοντα όπως ξηρά εδάφη [155, 156], αρκτικές περιοχές [157] και σε βαθιά ύδατα θαλάσσιου περιβάλλοντος [158].

#### **1.14 Φωτοσύνθεση – Φωτοσύστημα I και II**

Η φωτοσύνθεση, ο κύριος μετατροπέας της ενέργειας ακτινοβολίας σε χημική σε πλανητική κλίμακα, πραγματοποιείται σε τέσσερα πρωτεϊνικά συμπλέγματα: το ΦΣ I, το ΦΣ II, το σύμπλεγμα του κυτοχρώματος *b<sub>6</sub>f* και την F-ATPάση. Το ΦΣ I δημιουργεί το πιο αρνητικό δυναμικό οξειδοαναγωγής στη φύση και καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το συνολικό ποσό της ενθαλπίας στα συστήματα διαβίωσης. Το ΦΣ II παράγει ένα οξειδωτικό του οποίου το δυναμικό οξειδοαναγωγής είναι αρκετά υψηλό για να μπορέσει να οξειδώσει το

H<sub>2</sub>O και έτσι να εξασφαλίζει μία πρακτικά απεριόριστη πηγή ηλεκτρονίων για τη ζωή στη γη. Τα τελευταία χρόνια, οι εξελιγμένες τεχνικές φασματοσκοπίας, μοριακής γενετικής και βιοχημείας χρησιμοποιήθηκαν για να αποκαλύψουν τη δομή και τη λειτουργία των δύο φωτοσυστημάτων. Οι νέες δομές του ΦΣ I και ΦΣ II των φυτών, κυανοβακτηρίων και φύκων έχουν ρίξει φως όχι μόνο στην αρχιτεκτονική και το μηχανισμό δράσης αυτών των περίπλοκων μεμβρανικών συμπλεγμάτων, αλλά και στις εξελικτικές δυνάμεις που διαμόρφωσαν τη φωτοσύνθεση [159].

Το ΦΣ II είναι ένα πολυπρωτεϊνικό σύμπλεγμα που η δομή και η λειτουργία του έχουν μελετηθεί εκτενώς [160, 161, 162, 163, 164, 165]. Περιληπτικά, περιέχει 25 ή και περισσότερα είδη πρωτεϊνών, πολλά από τα οποία συνδέονται με χλωροφύλλες και καροτενοειδή. Στο κέντρο του, υπάρχει ένα διμερές σύμπλοκο το οποίο πλαισιώνεται εκατέρωθεν από πρωτεϊνικά σύμπλοκα συλλογής φωτός [166, 167, 168]. Μεταξύ των ανώτερων φυτών, των κυανοβακτηρίων και των φύκων δεν υπάρχουν διαφορές στα βασικά δομικά χαρακτηριστικά του πυρήνα του ΦΣ II [169, 170].

Στο ΦΣ II λαμβάνει χώρα μία αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων σε δύο φάσεις: (i) οξειδώνεται το νερό, με απελευθέρωση οξυγόνου και πρωτονίων ως παραπροϊόντα και (ii) ανάγεται η πλαστοκινόνη με την πρόσληψη των πρωτονίων [171]. Η οξειδωση του νερού από την ηλιακή ακτινοβολία στο ΦΣ II των ανώτερων φυτών, κυανοβακτηρίων και φύκων είναι η κύρια πηγή του ατμοσφαιρικού οξυγόνου [172, 173, 174].

Η λειτουργία του ΦΣ I έγκειται στην υποδοχή ηλεκτρονίων από τους δότες, κυτόχρωμα *b<sub>6</sub>f* και πλαστοκινόνη, από την εσωτερική πλευρά των θυλακοειδών μεμβρανών και την προώθησή τους στο δέκτη, τη φερρεδοξίνη, στην πλευρά του στρώματος. Η απαιτούμενη ενέργεια για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων παρέχεται από την απορρόφηση του φωτός από τις χλωροφύλλες του ΦΣ I [175, 176, 172]. Η δομή και η λειτουργία του ΦΣ I στα κυανοβακτήρια είναι σε μεγάλο βαθμό παρόμοια με αυτή των ανώτερων φυτών και χλωροφυκών [177, 178].

Το ΦΣ I των ανώτερων φυτών και χλωροφυκών, αποτελείται από ένα πυρήνα και τέσσερα διαφορετικά περιφερειακά συμπλέγματα κεραιών συλλο-

γής φωτός. Στα κυανοβακτήρια υπάρχει μόνο το σύμπλεγμα του πυρήνα, το οποίο είναι κατά κύριο λόγο τριμερές. Οι πρωτεΐνες του ΦΣ I των κυανοβακτηρίων περιλαμβάνουν μόνο χλωροφύλλες  $a$ , ενώ οι κεραίες συλλογής φωτός των ανώτερων φυτών και χλωροφυκών περιλαμβάνουν χλωροφύλλες  $a$  και  $b$ . [175, 179, 180, 181]. Το φωτοχημικό κέντρο αντίδρασης στα ανώτερα φυτά περιέχει 13 πρωτεΐνες (PsaA-L, N) [180], ενώ στα κυανοβακτήρια περιέχει 12 (PsaA F, I-M, X) [179, 181]. Έτσι, οι πρωτεΐνες PsaM και PsaX απουσιάζουν από το ΦΣ I των ανώτερων φυτών και οι PsaG, PsaH και PsaN πρωτεΐνες απουσιάζουν από το ΦΣ I των κυανοβακτηρίων. Ωστόσο, το ΦΣ I των χλωροφυκών περιέχει την πρωτεΐνη PsaM [182].

### 1.15 Φθορισμός χλωροφύλλης.

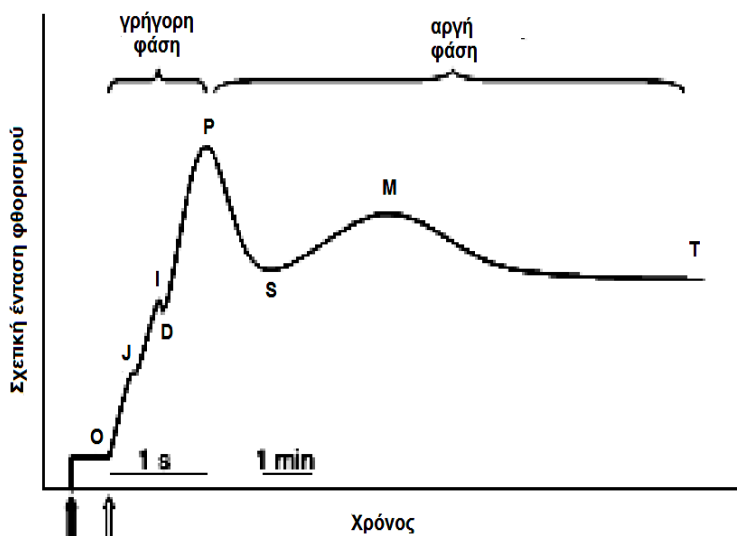
Η ενέργεια που απορροφάται κατά τη φωτοσύνθεση και δε χρησιμοποιείται σε φωτοχημικές αντιδράσεις, απαγωγή της θερμότητας ή ως μεταφερόμενη ενέργεια διέγερσης γειτονικών μορίων, εμφανίζεται ως φθορισμός σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (περιοχή ερυθρού και εγγύς υπέρυθρου) καθώς ένα ηλεκτρόνιο επιστρέφει στη θεμελιώδη κατάσταση από μία απλή διεγερμένη κατάσταση. Στην περίπτωση του φθορισμού της Chl  $a$ , ένα μόριο χλωροφύλλης διεγείρεται σε μονήρη κατάσταση (singlet state 1 - S1) μετά την απορρόφηση ενός φωτονίου προερχόμενο από ακτινοβολία μήκους κύματος μικρότερο από 670 nm [183]. Η κορυφή του φάσματος φθορισμού της Chl  $a$  εμφανίζεται στα 685 nm και εκτείνεται στην υπέρυθη περιοχή, έως ~ 800 nm [184].

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σχεδόν όλη η φθορίζουσα ακτινοβολία (~ 90-95 %) προέρχεται από το ΦΣ II [185, 186] και αντιστοιχεί στο 0,6 έως ~ 10 % του φωτός που απορροφάται [187]. Αυτό συμβαίνει διότι η κορυφή απορρόφησης στα 680 nm του μορίου της Chl  $a$  στον πυρήνα του ΦΣ II είναι μόλις 5 nm μετατοπισμένη από την κορυφή απορρόφησης της χαμηλότερης απλής διεγερμένης κατάστασης της Chl  $a$  των περισσότερων κεραιών συλλογής της ακτινοβολίας [188].

Όταν ένα δείγμα (ανώτερου φυτού, κυανοβακτηρίου, χλωροφύκου) είναι εγκλιματισμένο στο σκοτάδι όλα τα ενεργά κέντρα δέσμησης του φωτός είναι

ανοιχτά και έτοιμα να δεχθούν φως. Η φωτοχημική οδός είναι εν δυνάμει μέγιστη ενώ οι φωτοχημικές διεργασίες είναι ανενεργές.

Στο σχ. 1.4 απεικονίζεται η καμπύλη φθορισμού της Chl  $\alpha$  ενός δείγματος συναρτήσει του χρόνου, το οποίο έχει εγκλιματιστεί στο σκοτάδι και φωτίζεται αρχικά με φως μέτρησης και στη συνέχεια με μεγάλης έντασης



Σχήμα 1.4. Καμπύλη φθορισμού Chl  $\alpha$ .

ακτινικό φως<sup>1</sup>. Το φαινόμενο αυτό περιγράφηκε πρώτα από τους Kautsky and Hirsch το 1931 [189], αλλά από τότε έχει μελετηθεί εκτενέστερα [190]. Όταν το δείγμα φωτίζεται με το φως μέτρησης (μαύρο βέλος) καταγράφεται ο «φθορισμός βάσης»,  $F_0$ , της φωτοσυνθετικής συσκευής. Όταν εφαρμοστεί ισχυρό ακτινικό φως (άσπρο βέλος) ο φθορισμός αυξάνεται από το φθορισμό βάσης (O) σε μία μέγιστη τιμή (P) μέσω δύο καμπών (J και I) και μίας μείωσης (D) μεταβλητού μεγέθους [191,192]. Η αύξηση του φθορισμού από το O στο P είναι γνωστή ως *γρήγορη φάση*, απεικονίζει την αρχική φωτοχημεία και την οξειδωτική κατάσταση της κινόνης A ( $Q_A$ ) και συχνά αναφέρεται ως O-J-I-P καμπύλη. Το υπόλοιπο της καμπύλης φθορισμού (S-M-T) ονομάζεται *αργή φάση*. Μετά το σημείο P ο φθορισμός μειώνεται λόγω του σχηματισμού μίας βαθμίδας pH ( $\Delta pH$ ) στα θυλακοειδή και σχετικής θερμικής απόσβεσης [185].

### 1.16 Μέθοδοι προσδιορισμού αντιβακτηριακής δράσης ουσιών σε κλωστοϋφαντουργικά υποστρώματα.

Οι μέθοδοι προσδιορισμού της αντιβακτηριακής δράσης διαφόρων

<sup>1</sup> Είδη ακτινοβολίας στη φθορισμομετρία χλωροφύλλης. Βλέπε Παράρτημα I.

ουσιών κατηγοριοποιούνται με βάση τα αποτελέσματα που δίνουν σε ποιοτικές και ποσοτικές [193, 194]. Ειδικά για κλωστοϋφαντουργικά υποστρώματα, όπως υφάσματα, τα κύρια πρότυπα ποιοτικού προσδιορισμού αντιβακτηριακών ιδιοτήτων είναι τα: AATCC 147:2004, ISO 20645:2004, SN 195920:1992 και JIS L 1902:2002 – Halo method, ενώ τα κυριότερα πρότυπα ποσοτικού προσδιορισμού είναι τα: AATCC 100:2004, JIS L 1902:2002 – Absorption method, SN 195924-1992 και ISO 20743:2007 [195, 196, 21].

Τα πρότυπα της πρώτης κατηγορίας προσδιορίζουν την αντιβακτηριακή δράση των ουσιών βασιζόμενα στην παρεμπόδιση της βακτηριακής ανάπτυξης σε άγαρ περιμετρικά του υπό εξέταση δείγματος, χωρίς τη δυνατότητα μέτρησης του αριθμού των βακτηρίων ή των αποικιών τους. Αυτού του τύπου η προσέγγιση δεν είναι εφαρμόσιμη σε μια πλειάδα περιπτώσεων, όπως π.χ. αν η αντιβακτηριακή ουσία είναι τεταρτοταγή σιλάνια ή PHMB που αλληλεπιδρούν με το άγαρ. Επίσης, καθώς ο προσδιορισμός της δράσης της υπό εξέτασης ουσίας στηρίζεται στο βαθμό διάχυσής της στο άγαρ που περιβάλλει το δείγμα, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για σύγκριση διαφορετικών ουσιών, αφού η κάθε μία έχει διαφορετική συμπεριφορά διάχυσης. Το αποτέλεσμα επηρεάζεται επίσης και από το βάρος του υπό εξέταση υλικού, αφού η ποσότητα του αντιβακτηριακού εκφράζεται ως % βάρος του δείγματος. Έτσι, ένα δείγμα με μικρό ειδικό βάρος μπορεί να δώσει λανθασμένα αρνητικά αποτελέσματα, παρόλο που έχει αντιβακτηριακές ιδιότητες. Τέλος, ο τρόπος προσδιορισμού των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων δεν αντιστοιχεί στις πραγματικές συνθήκες χρήσης του υλικού [197].

Στις ποσοτικές μεθόδους ο προσδιορισμός της αντιβακτηριακής δράσης των ουσιών εκφράζεται με το ποσοστό μείωσης του βακτηριακού πληθυσμού. Αρχικά, το υλικό με την υπό εξέταση ουσία εμβολιάζεται με γνωστή ποσότητα βακτηρίων και αφήνεται να επώασουν. Κατόπιν, τα βακτήρια εκλούνται από τα εμβολιασμένα δείγματα και μετά από διαδοχικές αραιώσεις και επώαση σε τρυβλία με θρεπτικό υλικό, μετρώνται οι παραγώμενες αποικίες και υπολογίζεται το ποσοστό μείωσης του βακτηριακού πληθυσμού [23]. Οι μέθοδοι αυτές υστερούν διότι μετά την επώαση των βακτηρίων στην επιφάνεια του υλικού τα εναπομείναντα βακτήρια υπόκεινται σε εκ νέου επώαση της καλλιέργειας, με περίσσεια θρεπτικού υλικού και προσεκτική ρύθμιση θερμο-

κρασίας και υγρασίας, δηλαδή σε ιδανικές συνθήκες επώασης, που απέχουν κατά πολύ από τις πραγματικές συνθήκες χρήσης του αντιβακτηριακού υλικού. Επίσης, αν και πιο ακριβείς και αξιόπιστες από τις ποιοτικές μεθόδους, οι ποσοτικές μέθοδοι απαιτούν περισσότερο χρόνο και κόστος, είναι περισσότερο δύσκολες και πολύπλοκες και εξαρτώνται αρκετά από τον εκάστοτε αναλυτή, καταλήγοντας πολλές φορές σε διαφορετικά αποτελέσματα μεταξύ διαφορετικών εργαστηρίων [198]. Όπως εύκολα γίνεται αντιληπτό, οι παραπάνω μέθοδοι προσδιορισμού της αντιβακτηριακής δράσης εμφανίζουν αρκετά μειονεκτήματα που τις καθιστούν πολλές φορές προβληματικές.

Ως προς αυτό το ζητούμενο, στην παρούσα διατριβή προτείνεται μία νέα αποτελεσματική μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού της αντιβακτηριακής δράσης ουσιών (οργανικών, ανόργανων, φυσικών και συνθετικών), όχι μόνο σε κλωστοϋφαντουργικό υπόστρωμα, αλλά σε οποιοδήποτε υλικό και μάλιστα στις συνθήκες χρήσης του υλικού.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΘΕΩΡΙΑ ΜΕΘΟΔΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

#### 2.1 Μέθοδοι.

##### 2.1.1 Προσρόφηση.

Με τον όρο **προσρόφηση** (*adsorption*) νοείται η αύξηση της συγκέντρωσης μιας διαλυμένης ουσίας στη διεπιφάνεια που χωρίζει μία στερεή φάση από μία υγρή ή αέρια, λόγω της ύπαρξης επιφανειακών δυνάμεων. Η προσροφούσα φάση λέγεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (*adsorbent*) ενώ η ουσία που προσροφάται χαρακτηρίζεται ως προσροφημένη ουσία (*adsorbate*) [199]. Η προσρόφηση διακρίνεται σε φυσική, χημική και προσρόφηση ανταλλαγής.

α. Η **φυσική προσρόφηση** οφείλεται στην επίδραση αδύνατων ελκτικών δυνάμεων ή δυνάμεων van der Waals μεταξύ των μορίων, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο δέσμευσης. Κατά τη φυσική προσρόφηση η προσροφημένη ουσία βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με τη διαλυμένη ουσία, γι' αυτό και είναι ευκόλως αντιστρέψιμη. Μόλις μειωθεί η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας, τα προσροφημένα μόρια εγκαταλείπουν την επιφάνεια του προσροφητή και επιστρέφουν στην υγρή ή αέρια φάση απ' όπου προήλθαν. Το φαινόμενο αυτό, που είναι αντίθετο της προσρόφησης, ονομάζεται εκρόφηση (*desorption*).

β. Η **χημική προσρόφηση** οφείλεται σε πολύ ισχυρότερες δυνάμεις, ανάλογες με αυτές που οδηγούν στο σχηματισμό χημικών ενώσεων, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια του προσροφητή και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφάνειας.

Σε αντίθεση με τη φυσική προσρόφηση, υπό κανονικές συνθήκες η χημική προσρόφηση δεν είναι αντιστρεπτή διαδικασία και για την εκρόφηση απαιτείται αλλαγή των συνθηκών, όπως της θερμοκρασίας της επιφάνειας του προσροφητή.

γ. Η **προσρόφηση ανταλλαγής** οφείλεται σε ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της στερεάς επιφάνειας του προσροφητή. Το πιο συνηθισμένο είδος προσρόφησης ανταλλαγής αποτελεί η **ιονανταλλαγή** (*ion exchange*), όπου κατιόντα ή ανιόντα διαλυμένης ουσίας από την υγρή φάση αντικαθιστούν ανόμοια ιόντα παρόμοιου φορτίου που βρίσκονται στη στερεή και συγκρατούνται εκεί λόγω ηλεκτροστατικών έλξεων. Η ιονανταλλαγή θεωρείται αντιστρέψιμη αντίδραση που συμβαίνει μεταξύ χημικώς ισοδύναμων ποσοτήτων [200, 201, 202].

Κατά την προσρόφηση λαμβάνουν χώρα τρία διαδοχικά στάδια:

α. **Μακροσκοπική** μεταφορά (*bulk solution transport*), όπου η διαλυμένη ουσία μετακινείται διαμέσου της κύριας μάζας του υγρού προς τη ζώνη διασύνδεσης του υγρού με τον προσροφητή, μέσω μηχανισμών υδροδυναμικής μεταφοράς (*advection*) και διάχυσης (*diffusion*).

β. **Μικροσκοπική** μεταφορά, όπου σε πρώτη φάση έχουμε διάχυση της προσροφούμενης ουσίας διαμέσου σταθεροποιημένου υμενίου που περιβάλλει τον προσροφητή προς την είσοδο των πόρων του ή της πολυμερικής μήτρας στην περίπτωση μη πορώδους υλικού (*film diffusion transport*) και σε δεύτερη φάση τη μεταφορά της προσροφούμενης ουσίας διαμέσου των πόρων με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων και/ή μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή (*pore transport*).

γ. **Προσρόφηση**, όπου τελικά, η διαλυμένη ουσία συνδέεται στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή και στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων του - στους μακροπόρους, στους μεσοπόρους και στους μικροπόρους. Λόγω δε της κατά πολύ μεγαλύτερης επιφάνειας των μικροπόρων, η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας στους μακροπόρους και μεσοπόρους θεωρείται αμελητέα [203, 204].

Η κινητική, ρυθμός εξέλιξης, της προσρόφησης καθορίζεται από το πιο αργό των παραπάνω σταδίων. Κατά την προσρόφηση παρατηρείται μία



δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή.

Για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή ( $q_e$ ) και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα ( $C_e$ ) ονομάζεται **ισόθερμη προσρόφησης** (*isotherm*) [205]. Η προσροφημένη ποσότητα υπολογίζεται με την παρακάτω εξίσωση:

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Εξ. 2.1}$$

όπου  $Q$  η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στον προσροφητή μετά την ισορροπία, σε  $mg$  προσροφημένης ουσίας ανά  $g$  προσροφητή,  $C_0$  η αρχική συγκέντρωση της προς ρόφηση ουσίας στην κύρια υγρή μάζα, σε  $mg \cdot L^{-1}$ ,  $C_e$  η συγκέντρωση της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στην κύρια υγρή μάζα μετά την ισορροπία, σε  $mg \cdot L^{-1}$ ,  $V$  ο όγκος της υγρής μάζας, σε  $L$ ,  $m$  η μάζα του προσροφητή, σε  $g$ .

Για τη μαθηματική περιγραφή της προσρόφησης σε σχέση με τη συγκέντρωση ισορροπίας έχουν εφαρμοσθεί πληθώρα μοντέλων. Στην παρούσα εργασία τα πειραματικά αποτελέσματα επεξεργάστηκαν με τα μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης Langmuir και Sips.

Η εξίσωση Langmuir προϋποθέτει μονοστοιβαδική προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια του υλικού την οποία θεωρεί ομοιογενή. Τα ενεργά κέντρα όπου συντελείται η προσρόφηση έχουν την ίδια συνάφεια με τη προσροφούμενη ουσία ενώ είναι κατανεμημένα ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του προσροφητή. Επιπλέον, δε λαμβάνονται υπόψη οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων (μορίων, ιόντων κλπ) της προσροφημένης ουσίας.

Η μαθηματική έκφραση του μοντέλου για διαλύματα ενός μετάλλου δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$Q = q_{\max} \left( \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \right) \quad \text{Εξ. 2.2}$$

όπου  $Q$  η προσροφημένη ποσότητα, σε  $mg \cdot g^{-1}$ ,  $q_{\max}$  η μέγιστη ροφητική ικανότητα του στερεού του προσροφητή, σε  $mg \cdot g^{-1}$ ,  $C_e$  η συγκέντρωση του

διαλύματος στην ισορροπία, σε  $mg \cdot L^{-1}$  και  $b$  η σταθερά Langmuir.

Η τιμή της  $q_{max}$  είναι σταθερή για συγκεκριμένο σύστημα προσροφημένης ουσίας-προσροφητή και κατά το μάλλον ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Αντίθετα η τιμή της σταθεράς  $b$  εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από τη σχέση προσροφημένης ουσίας-προσροφητή. Υψηλές τιμές της σταθεράς  $b$ , αντικατοπτρίζονται ως μια απότομη κλίση στις καμπύλες των ισόθερμων και υποδεικνύουν υψηλή συνάφεια των ενεργών κέντρων του προσροφητή με την προς ρόφηση ουσία. Κατάλληλα για προσρόφηση θεωρούνται τα υλικά με υψηλές τιμές  $q_{max}$  και  $b$  [206, 207].

Η εξίσωση Sips αποτελεί μία εμπειρική εξίσωση που χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση της προσρόφησης. Το μοντέλο, που μπορεί να θεωρηθεί συνδυασμός των εξισώσεων Langmuir και Freundlich, για συστήματα ενός συστατικού εκφράζεται από τη σχέση:

$$Q = \frac{q_m^s \cdot (\alpha \cdot C_e)^{1/n}}{1 + (\alpha \cdot C_e)^{1/n}} \quad \text{Εξ. 2.3}$$

όπου  $Q$  η προσροφημένη ποσότητα, σε  $mg \cdot g^{-1}$ ,  $q_m^s$  ο συνολικός αριθμός ροφητικών κέντρων, σε  $mg \cdot g^{-1}$ ,  $C_e$  η συγκέντρωση του διαλύματος στην ισορροπία, σε  $mg \cdot L^{-1}$ ,  $\alpha$  η σταθερά συσχέτισης και  $\frac{1}{n}$  ο παράγοντας ετερογένειας της ροφητικής επιφάνειας,

Όσο οι τιμές του παράγοντα  $\frac{1}{n}$  πλησιάζουν στο μηδέν τόσο πιο αυξημένη είναι η φαινόμενη ετερογένεια για το υπό εξέταση ιόν. Αντίθετα, τιμές του  $\frac{1}{n}$  πλησίον ή και ίσες με τη μονάδα, υποδεικνύουν ομοιογένεια της επιφάνειας προσρόφησης του υλικού. Σε αυτήν την περίπτωση η εξίσωση συμπίπτει με την εξίσωση Langmuir [208].

## 2.2 Τεχνικές ανάλυσης.

### 2.2.1 Φασματοσκοπία ορατής-υπεριώδους ακτινοβολίας.

Η φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (*UV-VIS Spectroscopy*) χρησιμο-

ποιείται για την ταυτοποίηση ή/και τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μιας ουσίας σε ένα διάλυμα και εφαρμόζεται συνήθως σε μόρια και ανόργανα ιόντα ή σύμπλοκα σε διάλυμα.

Η απορρόφηση υπεριώδους (UV: 190-400 *nm*) ή ορατής ακτινοβολίας (visual: 400-800 *nm*) από τα άτομα μιας ουσίας προκαλεί ηλεκτρονικές διεγέρσεις, προάγοντας τα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους από τη θεμελιώδη σε ανώτερες ενεργειακά καταστάσεις, λόγω αλλαγής της διπολικής ροπής του μορίου.

Η ποσότητα ενέργειας μιας μετάβασης και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται είναι χαρακτηριστική ιδιότητα των ατόμων μιας ομάδας και όχι μόνο των ηλεκτρονίων των δεσμών. Η ομάδα των ατόμων που συμβάλλει σε μία τέτοια απορρόφηση καλείται **χρωμοφόρος** ομάδα. Αλλαγές στη δομή των ατόμων της χρωμοφόρου ομάδας προκαλούν μεταβολή της ενέργειας που απορροφάται και φυσικά της έντασης της απορρόφησης.

Σύμφωνα με το νόμο των Lambert-Beer (εξ. 2.4.) η συγκέντρωση μιας ουσίας σε ένα διάλυμα είναι ανάλογη της απορρόφησης που εμφανίζει το διάλυμα για ορισμένο πάχος της στοιβάδας από την οποία διέρχεται η ακτινοβολία και σε ορισμένο μήκος κύματος (χρησιμοποιείται το  $\lambda_{\max}$ , μήκος κύματος στο σημείο της μέγιστης απορρόφησης).

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot d \cdot c \quad \text{Εξ. 2.4}$$

όπου  $A$  η απορρόφηση του διαλύματος η οποία δίνεται απ' ευθείας από το φασματοφωτόμετρο,  $I_0$  η ένταση της προσπίπτουσας στο δείγμα ακτινοβολίας,  $I$  η ένταση της ακτινοβολίας που διαπέρασε το δείγμα (ένα μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας απορροφάται),  $\varepsilon$  ο **συντελεστής μοριακής απορρόφησης** (*molar absorptivity coefficient*) ή **συντελεστής απόσβεσης** (*extinction coefficient*), σε  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  για ορισμένο μήκος κύματος ( $\lambda_{\max}$ ),  $d$  το πάχος της κυψελίδας στην οποία τοποθετούμε το δείγμα, σε *cm* και  $c$  συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα, σε  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Η συγκέντρωση μιας ουσίας σε ένα διάλυμα είναι δυνατό να προσδιορισθεί μετρώντας την απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που διέρχεται από το διάλυμα, σε ορισμένο μήκος κύματος -  $\lambda_{\max}$  χαρακτηριστικό

για κάθε ουσία - με βάση την καμπύλη αναφοράς ή καμπύλη βαθμονόμησης. Η καμπύλη αναφοράς προκύπτει από σειρά πρότυπων διαλυμάτων της ουσίας, γνωστής συγκέντρωσης και στον ίδιο διαλύτη.

Ο νόμος των Lambert-Beer ισχύει για μονοχρωματική ακτινοβολία σε διαλύματα μικρών συγκεντρώσεων και για μεγέθη μορίων που δε σκεδάζουν το φως, εφόσον δεν υφίσταται σύζευξη της διαλυμένης ουσίας με το διαλύτη. Βασικό κριτήριο ενός καλού διαλύτη για φάσματα UV-VIS είναι να μην απορροφά στο ίδιο μήκος κύματος με τη διαλυμένη ουσία. Συνήθως, διαλύτες που δεν έχουν συζυγιακούς διπλούς δεσμούς είναι οι πιο κατάλληλοι [209, 210, 211].

### 2.2.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR).

Η τεχνική της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (*Infrared Spectroscopy*, IR) μελετά την αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας με την ύλη και εξάγει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη δονητική κατάσταση των μορίων, μιας και η ενέργεια που απαιτείται για να πραγματοποιηθούν δονητικές μεταβάσεις στο μόριο αντιστοιχεί σε αυτή την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

Τα άτομα των μορίων ακόμη και στην βασική ενεργειακή τους κατάσταση δεν παραμένουν ποτέ ακίνητα, αλλά αντιθέτως εκτελούν κινήσεις δόνησης και περιστροφής. Όταν μια ποσότητα ύλης ακτινοβολείται με υπέρυθρη ακτινοβολία, ένα ποσοστό από τα μόρια που δέχονται την ακτινοβολία διεγείρονται, αυξάνοντας την ενέργεια δόνησης και περιστροφής τους.

Για να λάβει χώρα απορρόφηση ενέργειας από τα μόρια θα πρέπει η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να συμπίπτει με την συχνότητα δόνησης των ατόμων του δεσμού.

Στην απλούστερη περίπτωση ενός διατομικού μορίου η δόνηση του μορίου προσεγγίζεται με το μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή και η ενέργεια των δονητικών επιπέδων του συστήματος δίνεται από την εξ. 2.5:

$$E_{\text{vib}} = \left( n + \frac{1}{2} \right) \cdot h \cdot c \cdot \nu \quad \text{Εξ. 2.5}$$

όπου  $E_{\text{vib}}$  η ενέργεια ταλάντωσης του μορίου,  $n$  ο κβαντικός αριθμός ( $n=$

0, 1, 2, ...),  $h$  η σταθερά του Planck,  $c$  η ταχύτητα του φωτός και  $\nu$  η συχνότητα ταλάντωσης του μορίου σε κυματάρια ( $cm^{-1}$ ).

Η ενέργεια του συστήματος, όπως φαίνεται από την εξ. 2.5, είναι κβαντισμένη. Οι μόνες επιτρεπτές μεταβάσεις είναι αυτές μεταξύ δύο διαδοχικών δονητικών επιπέδων για τις οποίες ικανοποιείται ο κανόνας επιλογής  $\Delta E = h \cdot c \cdot \nu$  ή ισοδύναμα  $\Delta n = \pm 1$ . Από τις επιτρεπτές μεταβάσεις, ενεργές στο υπέρυθρο είναι μόνο αυτές που προκαλούν μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου και οδηγούν στην εμφάνιση κορυφής απορρόφησης με συχνότητα  $\nu_0$  στο φάσμα υπέρυθρου.

Στα φάσματα απορρόφησης υπέρυθρου ενός διατομικού μορίου εμφανίζονται κορυφές απορρόφησης με συχνότητα  $n\nu_0$  ( $n = 2, 3, \dots$ ), οι οποίες ονομάζονται υπέρτονες. Αυτό είναι αποτέλεσμα μεταβάσεων μεταξύ μη διαδοχικών δονητικών επιπέδων διότι στην πραγματικότητα ένα διατομικό μόριο απέχει αρκετά από το μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή και το σύστημα παρουσιάζει αναρμονικότητα. Είναι επίσης δυνατή η εμφάνιση κορυφών που προκύπτουν ως γραμμικός συνδυασμός κανονικών τρόπων δόνησης με συχνότητα  $n_1\nu_1 \pm n_2\nu_2$ .

Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες δόνησης των ατόμων:

α. Οι δονήσεις τάσης ή εκτατικές (stretching vibrations) στις οποίες η δόνηση γίνεται κατά μήκος του χημικού δεσμού που συνδέει τα δονούμενα άτομα και αλλάζει η μεταξύ τους απόσταση. Η δόνηση μπορεί να είναι συμμετρική, όπου συμπίπτουν τα κέντρα θετικού και αρνητικού φορτίου σε κάθε δονητική θέση ή ασύμμετρη.

β. Οι δονήσεις κάμψης (bending vibrations) στις οποίες μεταβάλλεται συνεχώς η γωνία μεταξύ δύο δεσμών. Οι δονήσεις κάμψης απαιτούν γενικά μικρότερες ενέργειες από τις δονήσεις τάσης.

Ο θεωρητικός αριθμός των δονήσεων εξαρτάται από τον αριθμό ατόμων και τη γεωμετρία του μορίου. Ένα μη γραμμικό μόριο  $N$  ατόμων έχει τη δυνατότητα  $3N-6$  δονήσεων, ενώ ένα γραμμικό  $N$  ατόμων έχει τη δυνατότητα  $3N-5$  δονήσεων. Στην πράξη, όμως, ο αριθμός των παρατηρούμενων ταινιών στο φάσμα υπέρυθρου διαφέρει από τον θεωρητικό, είτε λόγω ενεργειακού

εκφυλισμού, είτε λόγω του ότι δεν προκαλείται αλλαγή της διπολικής ροπής του μορίου [212, 213].

Ανάλογα με τη φυσική κατάσταση του προς μελέτη δείγματος χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές για τη μέτρηση του φάσματος υπερύθρου. Στις μετρήσεις της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε φασματοόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση (*Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectrometer, ATR-FTIR*).

### 2.2.3 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (AAS).

Η ακριβής περιεκτικότητα μεταλλικών ιόντων στο αρχικό υγρό και στο υπερκείμενο διάλυμα μετρήθηκε με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (*Atomic Absorption Spectroscopy, AAS*). Η AAS συγκαταλέγεται στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης. Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την ατομοποίηση του δείγματος σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και τη μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από ελεύθερα ουδέτερα άτομα ενός στοιχείου που εξετάζουμε και τα οποία βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση.

Η ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου στοιχείου γίνεται είτε με φλόγα (οπότε έχουμε την **φλογοφασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, ΦΦΑΑ**), είτε με ηλεκτρικά θερμαινόμενο κλίβανο (οπότε έχουμε την **άφλογη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, ΑΦΑΑ**).

Οι βασικές μονάδες των φασματοφωτομέτρων ατομικής απορρόφησης είναι: πηγή ακτινοβολίας, εκνεφωτής και καυστήρας, καύσιμο και οξειδωτικό, φλόγα, μονοχρωμάτορας, ανιχνευτής, ενισχυτής και όργανο μέτρησης.

Η πηγή της ακτινοβολίας είναι συνήθως μια κυλινδρική καθοδική λυχνία, στην κάθοδο της οποίας υπάρχει στρώμα επικάλυψης με το προς ανίχνευση στοιχείο. Με την εφαρμογή τάσης στη λυχνία ιονίζεται το αδρανές αέριο (συνήθως Ne ή Ar σε πίεση 10 mbar) που υπάρχει στο εσωτερικό της, με αποτέλεσμα τα κατιόντα να κατευθύνονται προς την κάθοδο όπου και συγκρούονται με τα άτομα του στρώματος επικάλυψης. Έτσι, τα άτομα του προς εξέταση στοιχείου απομακρύνονται από την κάθοδο ιονισμένα

εκπέμποντας ακτινοβολία μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες, η οποία είναι χαρακτηριστική για το στοιχείο που ανιχνεύουμε.

Η ενέργεια που παρέχεται αντιστοιχεί σε αυτή που απαιτείται για μία ηλεκτρονική μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη κατάσταση. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από τη λυχνία είναι υπεύθυνη για τη μετάβαση των ατόμων από τη θεμελιώδη σε διεγερμένες καταστάσεις και το ποσό απορρόφησής της είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου στο διάλυμα, ακολουθώντας το νόμο Lambert-Beer που δίνεται από την εξ. 2.6:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log T = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad \text{Εξ. 2.6}$$

όπου  $A$  η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα,  $P_0$  η ισχύς της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο νέφος των ατόμων,  $P$  η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας μετά τη δίοδο από το νέφος,  $T$  η διαπερατότητα,  $\varepsilon$  η μοριακή απορροφητικότητα, σε  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ,  $b$  η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας, σε  $cm$  και  $C$  η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα, σε  $mol \cdot L^{-1}$ .

Επειδή τελικά  $A = f(C)$ , η χρήση της εξίσωσης στην ανάλυση γίνεται με σχετικές μετρήσεις, με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς [214, 215].

#### 2.2.4 Θερμική ανάλυση.

Ο όρος Θερμική Ανάλυση (*Thermal Analysis*, TA) χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει αναλυτικές πειραματικές τεχνικές που διερευνούν τη συμπεριφορά ενός δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Μεταξύ των πλέον χρησιμοποιούμενων τεχνικών σήμερα είναι η θερμοσταθμική ανάλυση, η διαφορική θερμική ανάλυση και η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης.

Η Θερμοσταθμική Ανάλυση (*Thermogravimetry Analysis*, TGA) είναι μία αναλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει τη διάσπαση και τη θερμική σταθερότητα των υλικών. Βασίζεται στη μέτρηση της απώλειας μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας [216].

Μία κλασική συσκευή θερμοστατικής ανάλυσης αποτελείται από:

α. Ένα ζυγό μεγάλης ακρίβειας, του οποίου οι αποκλίσεις από το σημείο ισορροπίας μετατρέπονται αρχικά σε ηλεκτρικό σήμα και μετέπειτα σε ψηφιακό σήμα που αποθηκεύεται σε μία βάση δεδομένων.

β. Ένα φούρνο με ικανότητα ρύθμισης της εσωτερικής του θερμοκρασίας. Για την αξιόπιστη μέτρηση της θερμοκρασίας του δείγματος τοποθετούνται θερμοστοιχεία κοντά σε αυτό.

γ. Σύστημα καταγραφής και επεξεργασίας των δεδομένων.

Το προς μελέτη υλικό τοποθετείται σε χημικά και θερμικά αδρανείς δειγματολήπτες. Η ατμόσφαιρα που βρίσκεται το δείγμα παίζει σημαντικό ρόλο και μπορεί να είναι οξειδωτική, αδρανής ή αναγωγική. Το αέριο που χρησιμοποιείται μπορεί να είναι αέρας, Ar, Cl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, HCN, H<sub>2</sub>O, He, N<sub>2</sub>, O, SO<sub>2</sub> κ.α. Η ροή του αερίου πρέπει να είναι τέτοια έτσι ώστε να απομακρύνει τα πτητικά προϊόντα από το φούρνο αλλά να μην επηρεάζει τη θερμοκρασία του δείγματος.

Ορισμένα όργανα, εκτός από τη μεταβολή της μάζας του υλικού, καταγράφουν επίσης τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και ενός ή περισσότερων δειγμάτων αναφοράς (Διαφορική Θερμική Ανάλυση, *Differential Thermal Analysis*, DTA).

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης εκφράζονται σε διάγραμμα της μάζας του δείγματος – εκφρασμένη είτε ως μάζα είτε ως επί τοις εκατό ποσοστό της αρχικής μάζας – σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο. Στην περίπτωση της διαφορικής θερμοσταθμικής ανάλυσης, για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιείται η πρώτη παράγωγος της καμπύλης TGA σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο, που δείχνει το ρυθμό μεταβολής της μάζας [217].

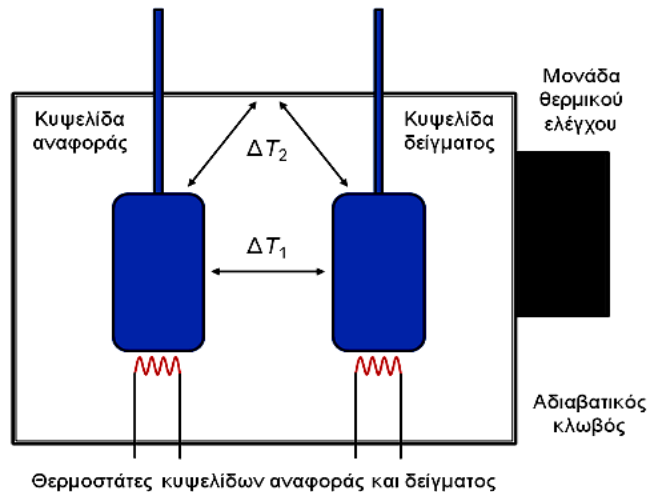
Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για την ανίχνευση φυσικοχημικών διεργασιών πολυμερικών και άλλων δοκιμίων που συνοδεύονται από ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον.

Με τον όρο Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) νοείται η μέτρηση της μεταβολής της διαφοράς του ρυθμού ροής θερμότητας προς το υπό εξέταση δείγμα και προς ένα δείγμα αναφοράς, ενώ υποβάλλονται σε πρόγραμμα



ελεγχόμενης θερμοκρασίας [218].

Ένα όργανο DSC περιέχει δύο κυψελίδες σε έναν αδιαβατικό κλωβό υψηλής θερμικής αγωγιμότητας, όπως φαίνεται στο σχ. 2.1. Η θερμοκρασία του αδιαβατικού κλωβού ελέγχεται από μία εξωτερική μονάδα θερμικού ελέγχου ενώ η θερμοκρασία των κυψελίδων αναφοράς και του δείγματος ελέγχεται με χρήση κατάλληλων αισθητηρίων θέρμανσης.



Σχήμα 2.1. Σχηματική αναπαράσταση διαφορικού θερμιδόμετρου σάρωσης.

Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος η θερμοκρασία των δύο κυψελίδων αυξάνεται γραμμικά με σταθερό ρυθμό  $q$  και σε καθορισμένο εύρος θερμοκρασιών. Οι διαφορές θερμοκρασιών  $\Delta T_1$  μεταξύ των δύο κυψελίδων και  $\Delta T_2$  μεταξύ των κυψελίδων και του αδιαβατικού κλωβού ελέγχονται ηλεκτρονικά. Όταν υπάρχει θερμική διεργασία - π.χ. τήξη - στο δοκίμιο, τότε μέρος της θερμότητας που εισάγεται στην κυψελίδα του δοκιμίου αναλώνεται στη διεργασία, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία του δοκιμίου να τείνει να αποκλίνει από εκείνη της αναφοράς. Το όργανο, καταγράφοντας τη διαφορά θερμοκρασίας, αντιδρά στην τάση για απόκλιση των δύο θερμοκρασιών ώστε σε ελάχιστο χρόνο να εξισώνει τις δύο θερμοκρασίες. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ανάδραση. Έτσι ο ρυθμός αλλαγής της θερμοκρασίας του δοκιμίου δεν αλλάζει, δηλ.  $\frac{dT}{dt} = 0 = q$ , όπου  $t$  είναι ο χρόνος.

Ως θερμοχωρητικότητα  $C_p$  ενός υλικού ορίζεται το ποσό της ενέργειας  $Q$  που χρειάζεται για τη μεταβολή της θερμοκρασίας του υλικού  $\Delta T$  κατά  $1^\circ\text{K}$  ή  $^\circ\text{C}$ . Έτσι  $C_p = \frac{Q}{\Delta T}$ . Όταν η θερμοκρασία του υλικού αλλάζει, ο ρυθμός της ροής θερμότητας που απαιτείται για να επιτευχθεί αυτό γίνεται ανάλογος της  $C_p$  και οδηγεί στον υπολογισμό της [219, 220]:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} = C_p \cdot q$$

Εξ. 2.7

### 2.2.5 Χρωματομετρία κλωστοϋφαντουργικών δειγμάτων.

Για την αποτίμηση των χρωματικών μεταβολών κλωστοϋφαντουργικών δειγμάτων που οφείλονται σε βαφή, χημική επεξεργασία ή φθορά μετά από δοκιμασίες αντοχής χρωματισμού, αλλά και τον άμεσο προσδιορισμό της ποσότητας της προσροφημένης χρωστικής στο βαμμένο κλωστοϋφαντουργικό υπόστρωμα, χρησιμοποιείται η μέθοδος της χρωματομετρίας ανάκλασης.

Όταν μία φωτεινή ακτινοβολία πέσει πάνω σε ένα έγχρωμο αντικείμενο το μεγαλύτερο ποσοστό της εισχωρεί και αλληλεπιδρά με αυτό και ένα μικρό ποσοστό ανακλάται στην επιφάνεια λόγω της διαφορετικής οπτικής πυκνότητας που υπάρχει ανάμεσα σε αυτό και τον αέρα, το οποίο γίνεται αντιληπτό ως γυαλάδα και δεν περιλαμβάνεται συνήθως στη χρωματική εκτίμηση. Ένα μέρος της αλληλεπιδρώσας ακτινοβολίας απορροφάται από το υλικό του αντικείμενου και τις χρωστικές, ένα άλλο μέρος διαθλάται, ενώ ένα άλλο ανακλάται προς την φωτιζόμενη επιφάνεια. Για τα περισσότερα κλωστοϋφαντουργικά αντικείμενα το ποσοστό της φωτεινής ακτινοβολίας που διαθλάται είναι μικρό έως μηδενικό και μόνο το ποσοστό που ανακλάται είναι αυτό που τελικά χαρακτηρίζει χρωματικά τα αντικείμενα [221]. Για τα χρωματομετρικά συστήματα ως **ανάκλαση** ορίζεται *το ποσό ακτινοβολίας που ανακλάται από το αντικείμενο σε σχέση με το προσπίπτον από τη φωτεινή πηγή για συγκεκριμένη γεωμετρία φωτισμού και μέτρησης.*

Η αντίληψη του χρώματος ενός αντικείμενου σχετίζεται με την αλληλεπίδραση τριών παραγόντων. Της **φωτεινής πηγής** που παράγει τη φωτεινή ενέργεια, του **έγχρωμου αντικείμενου** που απορροφά ένα μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και ανακλά ένα άλλο και του **παρατηρητή** που προσλαμβάνει και αντιλαμβάνεται την ανακλώμενη ακτινοβολία από το έγχρωμο αντικείμενο.

Από τους τρεις παραπάνω παράγοντες, ο φωτισμός και ο παρατηρητής έχουν τεκμηριωθεί βάση προτύπων, συνεπώς το μόνο μέγεθος που μεταβάλλεται και μετράται είναι η ανάκλαση του έγχρωμου αντικείμενου. Η χρωμα-

τική εμφάνιση του αντικειμένου είναι δυνατόν να μετρηθεί, αφού επιλέξουμε τις υπόλοιπες παραμέτρους μέτρησης, δηλαδή την πρότυπη φωτεινή πηγή, τον πρότυπο παρατηρητή και τις γεωμετρίες φωτισμού/μέτρησης. Με τον όρο γεωμετρία φωτισμού/μέτρησης εννοείται η γωνία με την οποία προσπίπτει η ακτινοβολία στο αντικείμενο και η γωνία με την οποία προσλαμβάνεται η ανακλώμενη ακτινοβολία από τον αισθητήρα του οργάνου που χρησιμοποιείται, πάντα ως προς τη νοητή κατακόρυφο στο κέντρο του αντικειμένου.

Η μέτρηση του χρώματος γίνεται κυρίως με όργανα που ονομάζονται **φασματοφωτόμετρα ανάκλασης**. Το φασματοφωτόμετρο ανάκλασης, με τη βοήθεια σφαίρας ολοκλήρωσης, καταγράφει την ανάκλαση ( $R$ ) της μονοχρωματικής δέσμης που ανακλάται από το έγχρωμο αντικείμενο, σε τακτά διαστήματα μηκών κύματος της περιοχής του ορατού φάσματος, ως προς λευκή επιφάνεια με την οποία γίνεται κάθε φορά η βαθμονόμηση του οργάνου και δίνει την **καμπύλη ανάκλασης** του αντικειμένου στο ορατό φάσμα (400 - 700 nm) [222].

Για αντικείμενα με αδιαφάνεια μεγαλύτερη από 75 % η ανάκλαση του αντικειμένου συνδέεται με τα χαρακτηριστικά απορρόφησης και σκέδασής του με την εξίσωση των **Kubelka-Munk** (εξ. 2.8) [223, 224]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\lambda)^2}{2R_\lambda} \quad \text{Εξ. 2.8}$$

όπου  $K$  και  $S$  οι συντελεστές που σχετίζονται με την απορρόφηση και διάχυση αντίστοιχα και  $R$  η ανάκλαση στο μήκος κύματος απορρόφησης του χρώματος του αντικειμένου.

Για ένα κλωστοϋφαντουργικό βαμμένο υπόστρωμα η εξίσωση Kubelka-Munk παίρνει τη μορφή:

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{K/Y} = \left(\frac{K_{\text{sub}}}{S_{\text{sub}} + S_{\text{dye}}}\right) + C_{\text{dye}} \left(\frac{K_{\text{dye}}}{S_{\text{sub}} + S_{\text{dye}}}\right) \quad \text{και επειδή } S_{\text{dye}} \ll S_{\text{sub}}$$

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{K/Y} = \left(\frac{K_{\text{sub}}}{S_{\text{sub}}}\right) + C_{\text{dye}} \left(\frac{K_{\text{dye}}}{S_{\text{sub}}}\right) = \left(\frac{K}{S}\right)_{\text{sub}} + C_{\text{dye}} \left(\frac{K}{S}\right)_{\text{dye}} \quad \text{Εξ. 2.9}$$

όπου:

$\left(\frac{K}{S}\right)_{K/Y}$  είναι το μέγεθος  $\frac{K}{S}$  για το έγχρωμο κλωστοϋφαντουργικό

αντικείμενο,  $K_{sub}$  και  $K_{dye}$  είναι τα μεγέθη της εξίσωσης Kubelka-Munk που σχετίζονται με την οπτική απορρόφηση του υποστρώματος και της χρωστικής αντίστοιχα,  $S_{sub}$  και  $S_{dye}$  είναι τα μεγέθη της εξίσωσης Kubelka-Munk που σχετίζονται με την οπτική διάχυση του υποστρώματος και της χρωστικής αντίστοιχα και  $C_{dye}$  είναι η συγκέντρωση (% κ.β.) της χρωστικής στο έγχρωμο αντικείμενο.

Το  $\left(\frac{K}{S}\right)_{sub}$  αφορά το υπόστρωμα και παραμένει σταθερό ανεξάρτητα της

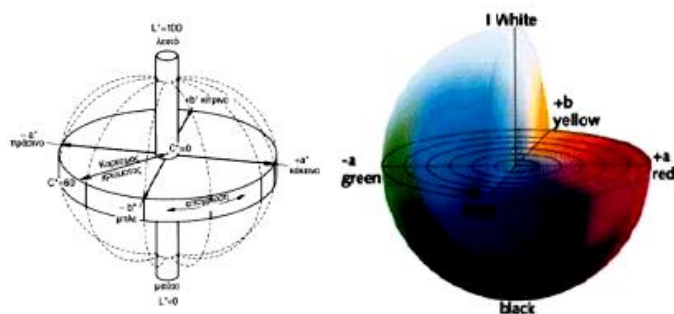
χρωστικής που θα χρησιμοποιηθεί. Το  $\left(\frac{K}{S}\right)_{dye}$  αφορά την εκάστοτε χρωστική και παίρνει συγκεκριμένες τιμές για δεδομένο υπόστρωμα, οι οποίες υπολογίζονται με σειρά βαφών ζυγοστάθμισης.

Έτσι η εξ. 2.9 παίρνει τη μορφή:

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{K/Y} = \beta + \alpha \cdot C_{dye} \quad \text{Εξ. 2.10}$$

όπου  $\beta$  σταθερά που εξαρτάται από το υπόστρωμα και  $\alpha$  σταθερά που εξαρτάται από τη χρωστική.

Από την καμπύλη ανάκλασης ενός χρώματος, μέσω κατάλληλου λογισμικού, το χρώμα αποτυπώνεται ως μοναδικό σημείο ενός τρισδιάστατου χρωματικού χώρου που έχει ορισθεί από τη



Σχήμα 2.2. Τρισδιάστατη απεικόνιση των χρωμάτων στο χώρο CIEL\*a\*b\*.

Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού (*Commission Internationale de l'Éclairage*, CIE) το 1976 και ονομάζεται CIEL\*a\*b\* χώρος (σχ. 2.2.). Αποτελείται από δύο

άξονες  $a^*$  και  $b^*$  κάθετους μεταξύ τους και έναν τρίτο άξονα  $L^*$  κάθετο στο επίπεδο των  $a^*$  και  $b^*$ . Οι **χρωματικές συντεταγμένες** ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) ενός χρώματος στον CIE  $L^*a^*b^*$  χώρο αντιπροσωπεύουν τη φωτεινότητά του  $L$  (με τιμές από  $L=0$  έως  $L=100$  για το απόλυτο μαύρο και λευκό αντίστοιχα) και τη θέση του μεταξύ της απόχρωσης του πράσινου/κόκκινου (άξονας  $a^*$ ) και του μπλε/κίτρινου (άξονας  $b^*$ ).

Η **διαφορά χρώματος ( $\Delta E^*$ )** μεταξύ δύο αντικειμένων  $X$  και  $Y$  ορίζεται ως η απόσταση των σημείων που αποτυπώνουν τα χρώματα των αντικειμένων αυτών στο CIE  $L^*a^*b^*$  χώρο και δίνεται από την εξ. 2.11:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Εξ. 2.11}$$

όπου  $\Delta L^* = L^*_X - L^*_Y$ ,  $\Delta a^* = a^*_X - a^*_Y$ ,  $\Delta b^* = b^*_X - b^*_Y$  [221].

Ο **Δείκτης Λευκότητας** (*Whiteness Index*,  $WI$ ) προσδιορίζει το πόσο λευκό εμφανίζεται ένα κλωστοϋφαντουργικό προϊόν στο μέσο παρατηρητή. Υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$WI = Y + 800 \cdot (0.3138 - x) + 1700 \cdot (0.3310 - y) \quad \text{Εξ. 2.12}$$

όπου  $Y$ ,  $x$ ,  $y$  είναι οι χρωματικές συνιστώσες του δείγματος στο CIE 1931 χρωματικό χώρο [225].

## 2.2.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (*Scanning Electron Microscopy*, *SEM*) είναι μία από τις πλέον σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής στερεών υλικών όπως βιολογικά υλικά, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τσιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες κλπ. Είναι σε θέση να μας δώσει πληροφορίες που αφορούν τη μορφολογία και την τοπογραφία των σωματιδίων του υλικού (μέγεθος, σχήμα, υφή), καθώς και τον βαθμό συσσωμάτωσης των πρωτογενών σωματιδίων, αν δεν πρόκειται για μικροκρυσταλλικό υλικό.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να δημιουργήσει την εικόνα του αντικειμένου και να εξετάσει τα δείγματα σε μία κλίμακα που ξεκινά από την

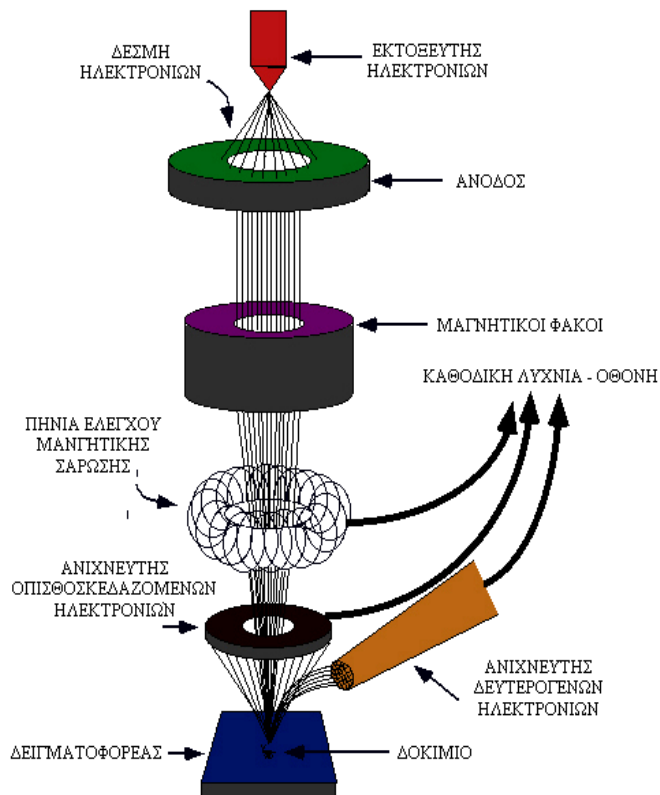
τάξη των  $nm$ . Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν, όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με την οποία αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (*secondary*) και οπισθοσκεδαζόμενα (*backscattered*) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες-Χ. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας.

Η βασική αρχή λειτουργίας περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μία καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η περιοχή όπου ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε ονομάζεται *όγκος αλληλεπίδρασης*.

Η λειτουργία του ηλεκτρονιοακού μικροσκοπίου σάρωσης στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων.

Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Τα ηλεκτρόνια παράγονται συνήθως από ένα νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα. Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια, τα



Σχήμα 2.3. Διάγραμμα λειτουργίας SEM.

οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV. Η άνοδος που είναι θετική, όπως και το κύκλωμα, δημιουργεί ισχυρές ηλεκτρικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους (σχ. 2.3).

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (*condenser lens*) που τα μετατρέπει σε δέσμη (στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (*spot size*). Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. Όμως, καθώς μετακινείται το δείγμα μακριά από τους φακούς παρατηρείται ότι η απόσταση εργασίας αυξάνει, η απομεγέθυνση ελαττώνεται, το μέγεθος του σημείου αυξάνει και η γωνία απόκλισης ελαττώνεται.

Η ελάττωση της απομεγέθυνσης συμβαίνει όταν ελαττώνεται το ρεύμα των φακών, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μήκους εστίασης των φακών. Η ανάλυση του δείγματος ελαττώνεται με την αύξηση της απόστασης εργασίας, επειδή αυξάνεται το μέγεθος του σημείου. Αντίστροφα, το βάθος του πεδίου αυξάνει με την αύξηση της απόστασης εργασίας, επειδή η γωνία απόκλισης είναι μικρότερη.

Κατά την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Σε αντίθετη περίπτωση τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση δύο αντλιών και είναι της τάξης των  $2 \times 10^{-5}$  mbar [226].

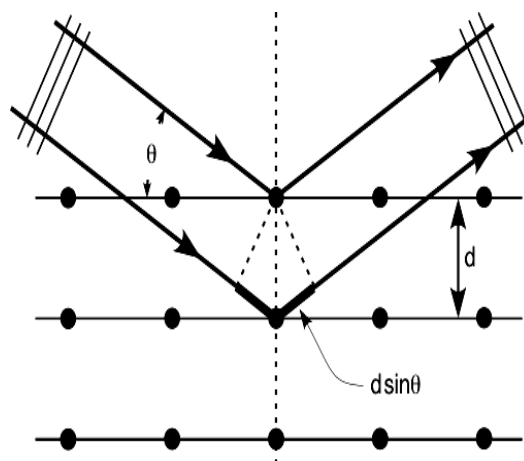
### **2.2.7 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD).**

Η μέθοδος της Περίθλασης Ακτίνων-X (*X-Ray Diffraction, XRD*) αποτελεί έναν ακριβή τρόπο προσδιορισμού της κρυσταλλικής δομής ενός μονοφασικού υλικού. Η μεγάλη εφαρμογή της τεχνικής οφείλεται κατά πολύ στην ανάπτυξη μεγάλης βάσης δεδομένων με περιθλασιγράμματα πρότυπων δειγμάτων, καθώς και στην ευχέρεια που δίνεται στον χρήστη με τη βοήθεια Η/Υ να αναλύσει τα φάσματα με ταχύτητα και αξιοπιστία.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων-Χ είναι η πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενεργείας στην επιφάνεια ενός μετάλλου με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτοντας στο στόχο διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την απόσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων εξωτερικών ενεργειακά στοιβάδων. Η επιπλέον ενεργεία, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίων (ακτίνες-Χ).

Περίθλαση μιας ακτινοβολίας μήκους κύματος  $\lambda$  συμβαίνει όταν αυτή προσπέσει σε φράγμα που αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους  $d$  και μόνο όταν ισχύει  $\lambda > d$ . Οι ακτίνες-Χ έχουν μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,1-10 Å, επομένως είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μηχανικό φράγμα για την περίθλαση, αφού με την υπάρχουσα τεχνολογία το  $d$  μπορεί να φτάσει τα 1000 Å. Ο von Laue το 1912 πρότεινε τη χρήση φυσικών κρυστάλλων σαν φράγματα περίθλασης, αφού η διάταξη των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1 Å και είναι ίσες μεταξύ τους. Έτσι γνωρίζοντας το  $d$  μπορεί να υπολογιστεί το  $\lambda$  και ο κρύσταλλος να χρησιμοποιηθεί σαν φράγμα περίθλασης.

Ο W. L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες-Χ συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Έτσι, αν ακτίνες-Χ πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνισή τους. Αυτό περιγράφεται σχηματικά στο σχ. 2.4.



Σχήμα 2.4. Ανάκλαση ακτίνων-Χ.

Από το παραπάνω σχήμα βλέπουμε ότι η πρώτη ακτίνα ανακλάται από το πρώτο επίπεδο, η δεύτερη από το δεύτερο κ.ο.κ. Αυτές οι ακτίνες όμως



βρίσκονται σε φάση. Οι περιθλώμενες ακτίνες που βρίσκονται σε φάση πρέπει να ικανοποιούν τον νόμο του Bragg, που εκφράζεται από την εξίσωση:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad \text{Εξ. 2.13}$$

όπου  $n$  ακέραιος αριθμός,  $\lambda$  το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ,  $d$  η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και  $\theta$  η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

Έτσι, είναι δυνατόν να ανιχνεύσουμε περιθλασόμενη δέσμη για μία οικογένεια κρυσταλλογραφικών επιπέδων απόστασης  $d$ , είτε μεταβάλλοντας το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία (μέθοδος Laue), είτε μεταβάλλοντας τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος (μέθοδοι κόνεως και περιστροφής) μέχρι να πάρουμε σύμφωνη σκέδαση.

Από τη θέση των κορυφών στο φάσμα περίθλασης μπορεί να προσδιοριστεί η δομή ενός μονοφασικού δείγματος ή οι διάφορες φάσεις ενός πολυφασικού δείγματος, καθώς και η ύπαρξη δομής που αντιστοιχεί σε ξένες προς το δείγμα ουσίες (προσμίξεις κ.λπ.). Επίσης, στην περίπτωση μονοφασικού υμενίου μπορεί να προσδιοριστεί εάν αυτό είναι πολυκρυσταλλικό (οπότε έχουμε την εμφάνιση κορυφών που αντιστοιχούν σε όλα τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα της δομής) ή επιταξιακό (οπότε παρατηρείται η ύπαρξη κορυφών ορισμένων μόνο επιπέδων).

Από την ένταση των κορυφών του φάσματος μπορεί να βρεθεί ο λόγος των φάσεων ενός πολυφασικού υλικού, η ενδεχόμενη ύπαρξη μίας προτιμητέας διεύθυνσης ανάπτυξης ενός μονοφασικού υλικού και εμμέσως ο βαθμός κρυστάλλωσης ενός επιταξιακού υμενίου.

Τέλος, από το πλάτος των κορυφών μπορεί να προσδιοριστεί η διάσταση των κόκκων που δίνουν τις αντίστοιχες ανακλάσεις (οι στενές κορυφές αντιστοιχούν σε μεγάλο μέγεθος κόκκων και οι πλατιές κορυφές σε μικρό μέγεθος κόκκων) [217, 227].

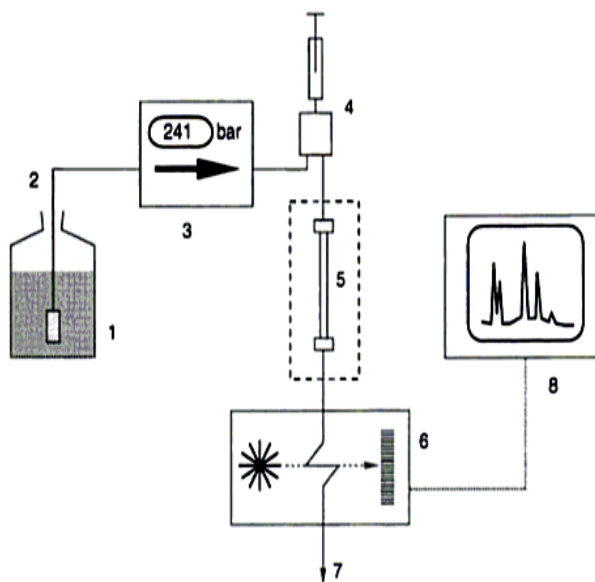
### 2.2.8 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC).

Η Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (*High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) ανήκει στις χρωματογραφικές μεθόδους χαρακτηρι-

στικό των οποίων είναι ότι τα προς διαχωρισμό συστατικά κατανέμονται μεταξύ δυο φάσεων, μιας στατικής και μιας κινητής. Το δείγμα κινείται στην κινητή φάση, η οποία στη συνέχεια αναγκάζεται να περάσει μέσω μιας στατικής φάσης. Οι δύο φάσεις πρέπει να επιλέγονται με τέτοιο τρόπο ώστε τα συστατικά του δείγματος να κατανέμονται σε διαφορετικό βαθμό μεταξύ των δυο αυτών φάσεων. Τα συστατικά που κατακρατούνται από τη στατική φάση ισχυρότερα, κινούνται αργά κατά τη διέλευση της κινητής φάσης, ενώ αυτά που κατακρατούνται ασθενέστερα κινούνται ταχύτερα. Έτσι, λόγω αυτής της διαφοράς ως προς την κινητικότητα, δίνεται η δυνατότητα σε κάθε συστατικό να διαχωρίζεται πλήρως και να μπορεί να μελετηθεί τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά.

Στην υγρή χρωματογραφία η κινητή φάση είναι υγρή. Με την χρωματογραφία αυτού του είδους είναι δυνατός ο διαχωρισμός και ο ακριβής ποσοτικός προσδιορισμός πολικών, μη πτητικών ή θερμικά ασταθών ενώσεων οι οποίες δεν μπορούν να αναλυθούν απ' ευθείας με αέρια χρωματογραφία, καθώς δεν μπορούν να εξαερωθούν χωρίς να διασπαστούν.

Μία μονάδα HPLC διαθέτει κατ' ελάχιστο τα στοιχεία που φαίνονται στο σχ. 2.5. Το δείγμα εισάγεται με ένεση στην κινούμενη φάση στη κορυφή της στήλης, η οποία είναι πληρωμένη από τη στατική φάση και με τη βοήθεια της κινητής φάσης τα συστατικά του μετακινούνται με τη μορφή ζωνών και τελικά εκκλύονται το ένα μετά το άλλο. Οι αναλυόμενες ουσίες κατανέμονται μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης και ο διαχωρισμός ενός μίγματος στα συστατικά του βασίζεται στους διαφορετικούς χρόνους ανάσχεσης κάθε συστατικού μέσα



**Σχήμα 2.5.** Σχηματικό διάγραμμα μονάδας HPLC. 1) δοχείο διαλύτη, 2) γραμμή μεταφοράς, 3) αντλία με μανόμετρο, 4) εισαγωγή δείγματος, 5) χρωματογραφική στήλη, 6) ανιχνευτής, 7) γραμμή απόρριψης και 8) επεξεργασία δεδομένων.

στη στήλη, με αποτέλεσμα να μετακινούνται με διαφορετικές ταχύτητες κατά μήκος της στήλης. Έτσι συστατικά του δείγματος που κατανέμονται ισχυρά στη στατική υγρή φάση έχουν μεγάλο χρόνο ανάσχεσης.

Η στήλη ονομάζεται συχνά η καρδιά του συστήματος και βρίσκεται σε ένα θάλαμο θέρμανσης. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως υλικά πλήρωσης της στήλης αποτελούνται από σωματίδια μεγέθους μερικών μικρομέτρων (~2-10  $\mu m$ ). Επομένως για να εξασφαλισθεί η επιθυμητή ταχύτητα ροής της κινητής φάσης θα πρέπει να εφαρμοστούν μεγάλες πιέσεις από τις αντλίες, οι οποίες πολλές φορές φτάνουν μερικές χιλιάδες *psi*.

Η μεγαλύτερη απόδοση στην υγρή χρωματογραφία επιτυγχάνεται με χαμηλές ταχύτητες ροής, που συνεπάγονται μεγάλη διάρκεια διαχωρισμού, με την εφαρμογή υψηλής πίεσης και με τη χρήση μικρότερων σωματιδίων σαν υλικών πλήρωσης της στήλης.

Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο του συστήματος HPLC είναι ο ανιχνευτής, αφού κάνει ορατό το διαχωρισμό που γίνεται στη στήλη και επιτρέπει την αξιοποίησή του στην ανάλυση. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται στην HPLC είναι οι παρακάτω: ανιχνευτές ορατού-υπεριώδους, παράταξης φωτοδιόδων, αγωγιμομετρικοί, δείκτη διάθλασης, φασματογράφοι μάζας, ηλεκτροχημικοί, φθορισμομετρικοί, ραδιενέργειας, σκέδασης φωτός και φλόγας (ιονισμού φλόγας, εκπομπής, φωτομετρικοί ανιχνευτές) [214, 228, 229, 230].

### **2.2.9 Μέτρηση φθορισμού χλωροφύλλης.**

Ο ακριβής προσδιορισμός των μεταβλητών του φθορισμού της Chl *a* απαιτεί ένα σύστημα ανίχνευσης το οποίο είναι ευαίσθητο στα μήκη κύματος του φθορισμού και απομονώνει το σήμα από την ακτινική ακτινοβολία της πηγής φωτισμού που οδηγεί στις φωτοχημικές αντιδράσεις. Χρησιμοποιούνται όργανα με διάφορες τεχνικές, όπως όργανα τροποποιημένου παλμού ή συνεχούς διέγερσης.

Στα φθορισμόμετρα συνεχούς διέγερσης, όπως αυτό που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη, η διάκριση των σημάτων επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας μία πηγή ακτινικού φωτός μήκους κύματος 650 *nm*, η οποία κινεί τις φωτοχημικές αντιδράσεις και ένα οπτικό φίλτρο πριν τον ανιχνευτή που εμπο-

δίζει την ανίχνευση ακτινοβολίας στα μήκη κύματος που δεν έχουμε φθορισμό.

Το πρώτο βήμα στη διαδικασία μέτρησης είναι η κάλυψη της περιοχής του δείγματος με ένα συνδετήρα που έχει ένα μικρό κλείστρο. Το κλείστρο χρησιμεύει για την παραμονή του δείγματος στο σκοτάδι. Στο δακτύλιο του συνδετήρα εφαρμόζει η κεφαλή του φθορισμόμετρου, έτσι ώστε να αποκλείεται ο φωτισμός του περιβάλλοντος χώρου. Η προσαρμογή του δείγματος στο σκοτάδι είναι απαραίτητη για την πλήρη οξειδωση των κέντρων αντίδρασης και την προετοιμασία τους για τις φωτοχημικές αντιδράσεις. Η χρονική διάρκεια ποικίλλει ανάλογα με το προς εξέταση δείγμα. Γενικά, 15-20 *min* είναι ικανοποιητικά για μία αξιόπιστη μέτρηση.

Η κεφαλή περιλαμβάνει την πηγή φωτισμού και τον ανιχνευτή. Η πηγή φωτισμού αποτελείται από μία συστοιχία τριών εξαιρετικά φωτεινών κόκκινων διόδων εκπομπής φωτός (LED) που εκπέμπουν ακτινοβολία στα 650 *nm*, με μέγιστη ένταση έως 3 500  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  στην επιφάνεια του δείγματος. Η ακτινοβολία επικεντρώνεται μέσω κατόπτρων στην επιφάνεια του δείγματος για να παρέχει ομοιόμορφο φωτισμό. Οι διόδοι εκπομπής φωτός έχουν το πλεονέκτημα ότι εκπέμπουν χαμηλά επίπεδα θερμότητας και αυξάνουν πλήρως την ένταση πολύ γρήγορα (συνήθως σε *μsec*) μετά την ενεργοποίησή τους. Ο ανιχνευτής είναι μία υψηλής απόδοσης φωτοδίοδος και συνδέεται με κύκλωμα ενισχυτή. Η οπτική του σχεδίαση και η προσαρμογή φίλτρων εξασφαλίζουν ότι ανιχνεύεται στο μέγιστο βαθμό το σήμα φθορισμού του μεγαλύτερου μήκους κύματος και απορρίπτεται το σήμα που ανακλάται σε μικρότερα μήκη κύματος από την ακτινοβολία της πηγής φωτισμού.

Το σήμα φθορισμού της  $\text{Chl } a$  που λαμβάνεται από την κεφαλή με τον αισθητήρα ψηφιοποιείται εντός της μονάδας ελέγχου του οργάνου χρησιμοποιώντας ένα γρήγορο αναλογικό/ψηφιακό μετατροπέα και καταγράφεται.

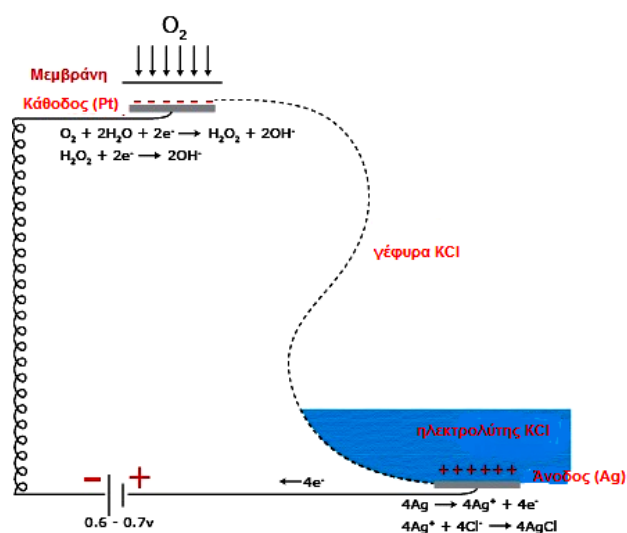
#### **2.2.10 Μέτρηση φωτοσυνθετικής δραστηριότητας.**

A. Οξυγονομετρική μέθοδος μέτρησης δραστηριότητας Φωτοσυστημάτων (ΦΣ) II και I.

Η έκλυση οξυγόνου σε ένα κλειστό σύστημα υγρής φάσης είναι ένας εύκολος τρόπος μέτρησης της φωτοσυνθετικής λειτουργίας. Το οξυγόνο που

εκλύεται κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης, ανιχνεύεται πολαρογραφικά από ένα ηλεκτρόδιο τύπου Clark. Το ηλεκτρόδιο αποτελείται από μία σχετικά μεγάλη κάθοδο από λευκόχρυσο (Pt) διαμέτρου 2 mm και άνοδο από άργυρο (Ag) βυθισμένη στην υγρή φάση. Τόσο η κάθοδος όσο και η άνοδος συνδέονται με ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, που συνήθως είναι χλωριούχο κάλιο. Τα δύο ηλεκτρόδια εδράζονται σε ένα πλαστικό δίσκο (εποξικής ρητίνης), η κάθοδος στο κέντρο του θόλου και η άνοδος σε ένα κυκλικό αυλάκι (δεξαμενή του ηλεκτρολύτη). Τα ηλεκτρόδια προστατεύονται με λεπτή μεμβράνη από τεφλόν, η οποία είναι διαπερατή από το οξυγόνο, ενώ ο σκοπός του θόλου είναι να τεντώσει ομαλά τη μεμβράνη πάνω στην επιφάνεια της καθόδου για να στερεωθεί τελικά με έναν ελαστικό δακτύλιο. Η μεμβράνη παγιδεύει ένα λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη πάνω από την επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Το σχ. 2.6 περιγράφει τις αντιδράσεις στο ηλεκτρόδιο οξυγόνου. Όταν εφαρμοσθεί στο ηλεκτρόδιο μικρή τάση, ο λευκόχρυσος φορτίζεται αρνητικά (κάθοδος) σε σχέση με τον άργυρο που φορτίζεται θετικά (άνοδος). Το ρεύμα που ρέει είναι καταρχάς αμελητέο και ο λευκόχρυσος πολώνεται (δηλ. υιοθετεί το εξωτερικά εφαρμοζόμενο δυναμικό). Δεδο-



Σχήμα 2.6. Διάγραμμα αντιδράσεων ηλεκτροδίου οξυγόνου.

μένου ότι αυτό το δυναμικό αυξάνεται σε 700 mV, το οξυγόνο που διαχέεται μέσω της μεμβράνης ανάγεται στην επιφάνεια του λευκόχρυσου σε  $H_2O_2$  με αποτέλεσμα να ρέει ρεύμα διαμέσου του κυκλώματος, το οποίο συμπληρώνεται από ένα λεπτό στρώμα χλωριούχου καλίου ή άλλου ηλεκτρολύτη. Ο άργυρος οξειδώνεται και έτσι χλωριούχος άργυρος εναποτίθεται στην άνοδο. Έτσι, το ρεύμα που παράγεται συσχετίζεται στοιχειομετρικά με το οξυγόνο που καταναλώνεται στην κάθοδο, μετατρέπεται σε ψηφιακό σήμα και καταγράφεται.

## B. Μέτρηση της δραστηριότητας του ΦΣ Ι.

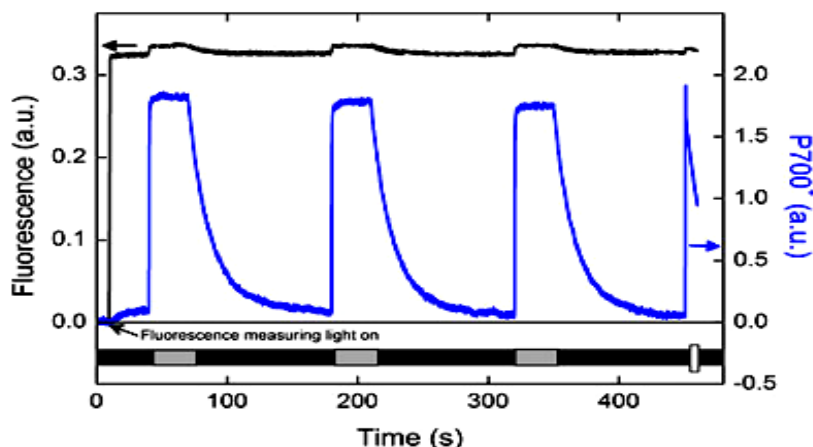
Το ΦΣ Ι παίζει σημαντικό ρόλο στις φωτοχημικές αντιδράσεις της φωτοσύνθεσης. Η δομή του πυρήνα του ΦΣ Ι των κυανοβακτηρίων έχει χαρακτηριστεί με ανάλυση 2.5 Å και περιέχει τουλάχιστον 12 πρωτεΐνες οι οποίες συντονίζουν 96 χλωροφύλλες α, 22 καροτένια, 2 φυλλοκινόνες και 3 συμπλέγματα τύπου 4Fe-4S που συμβολίζονται FX, FA και FB [231]. Το συγκρότημα του ΦΣ Ι στα ανώτερα φυτά έχει παρόμοια δομή όπως αυτή των κυανοβακτηρίων [232], περιέχοντας επιπλέον 4 κεραίες συλλογής φωτός (Lhca) [233, 234].

Η φωτεινή ενέργεια που συλλέγεται από αυτό το μεγάλο αριθμό χρωστικών μεταφέρεται στο φωτοχημικό κέντρο αντίδρασης του ΦΣ Ι που βρίσκεται στον πυρήνα του. Εκεί πραγματοποιείται ο πρωτογενής διαχωρισμός των φορτίων (δηλ. απόσπαση ηλεκτρονίων από το μόριο της χρωστικής) σε διάστημα 14 ps, ανάμεσα στον αρχικό δότη που ονομάζεται P700, ένα διμερές χλωροφύλλης α και στον αρχικό δέκτη A<sub>0</sub>, ένα μονομερές χλωροφύλλης [235, 236, 237]. Το ηλεκτρόνιο κατόπιν μεταφέρεται δια μέσου μιας σειράς δευτερογενών δεκτών ηλεκτρονίων και καταλήγει από το F<sub>B</sub> στη φερεδοξίνη. Το κενό που έχει δημιουργηθεί στο φωτοοξειδωμένο P700<sup>+</sup> καλύπτεται από ένα ηλεκτρόνιο που προέρχεται από την πλαστοκυανίνη ή το κυτόχρωμα c<sub>6</sub> [238].

Για τη μελέτη της δραστηριότητας του ΦΣ Ι έχουν εφαρμοστεί αρκετές τεχνικές. Η πιο ακριβής και εμπειριστατωμένη τεχνική βασίζεται στη μέτρηση της συγκέντρωσης της οξειδωμένης μορφής του κέντρου αντίδρασης του ΦΣ Ι (P700<sup>+</sup>), η οποία είναι ανάλογη της απορρόφησης στα 820 nm, ενώ η ανηγμένη μορφή του δεν απορροφά στα 820 nm [239].

Η φωτοοξείδωση του P700 χαρακτηρίζεται από μία μεγάλη αρνητική μεταβολή της απορρόφησης περίπου στα 430 και 700 nm και από μία μικρή θετική μεταβολή της απορρόφησης γύρω στα 450 και 820 nm [240]. Η φασματική περιοχή γύρω από τα 820 nm παρέχει πλεονεκτήματα για την παρακολούθηση των αλλαγών στην οξειδοαναγωγική κατάσταση του P700, διότι σε αυτή την περιοχή δεν απορροφά η χλωροφύλλη. Είναι έτσι δυνατή η παρακολούθηση της μεταβολής της απορρόφησης σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις χλωροφύλλης [235].

Στο σχ. 2.7 φαίνεται η ταυτόχρονη ανίχνευση της εκπομπής φθορισμού και της απορρόφησης του P700 για το ΦΣ Ι. Η εκπομπή φθορισμού του PSI ακολούθησε κατά τη διάρκεια της



Σχήμα 2.7. Ταυτόχρονη ανίχνευση της εκπομπής φθορισμού και της απορρόφησης του P700 για το ΦΣ Ι.

φωτοοξειδώσεως του P700 χρησιμοποιώντας  $70 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  ακτινικού φωτός (γκρι γραμμή) και την επαναλειτουργία των κέντρων αντίδρασης στο σκοτάδι με  $10 \text{ mM NaAsc}$  (μαύρη γραμμή). Το μέγιστο επίπεδο του P700 προσδιορίστηκε με παλμικό φως  $500 \text{ ms}$  των  $8000 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (λευκή γραμμή) [238].

Η μέτρηση του φωτοοξειδωμένου κέντρου αντίδρασης του ΦΣ Ι ( $\text{P700}^+$ ) αποτελεί την πλέον αξιόπιστη μέθοδο απευθείας μέτρησης της δραστηριότητας του ΦΣ Ι. Στην παρούσα μελέτη μετράται η οξειδωμένη μορφή του P700 ( $\text{P700}^+$ ) όταν διεγείρεται με υπέρυθρο φως (μέγιστο εκπομπής στα  $735 \text{ nm}$ , έντασης  $75 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

## Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΥΛΙΚΑ – ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

#### 3.1 Υλικά.

Για την πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους της διατριβής χρησιμοποιήθηκε ως κλωστοϋφαντουργικό υπόστρωμα μάλλινο ύφασμα της εταιρείας «Εριουργία Τρία Άλφα Α.Ε.», το οποίο χορηγήθηκε από το εργαστήριο Βαφικής και Φινιρίσματος του Τμήματος Μηχανικών Κλωστοϋφαντουργίας του Τ.Ε.Ι. Πειραιά. Το εν λόγω ύφασμα είναι άβαφο και χωρίς καμία επεξεργασία φινιρίσματος.

Για τη βελτίωση των κλωστοϋφαντουργικών ιδιοτήτων του υφάσματος και κυρίως της αντιβακτηριακής του προστασίας, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα υλικά:

α. Μετά νατρίου άλας του αλγινικού οξέος (CEVA), προερχόμενο από φύκη του είδους *Laminaria digitata*, με μέσο μοριακό βάρος 6000, ιξώδες 200 *cP* και με αναλογία α-D-μανουρονικού (M) οξέος και α-L-γουλουρονικού (G) οξέος  $M/G = 1.75 \pm 0.12$ .

β.  $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$  (Panreac).

γ. Νανοσωματίδια χαλκού, τα οποία προέρχονται από αναγωγή των ιόντων χαλκού που έχουν ήδη προσροφηθεί στο μάλλινο ύφασμα.

δ. Παράγωγα της πολυαιθυλενιμίνης (PEI) μοριακού βάρους 5000 Da (G-PEI-5K) και 25.000 Da (G-PEI-25K) που φέρουν ομάδες γουανιδίνης στην εξωτερική τους επιφάνεια. Οι υπερδιακλαδισμένες δενδριτικές πολυαιθυλενιμίνες έχουν υποστεί υποκατάσταση των αρχικών αμινομάδων κατά 50 % με γουανιδινικές ομάδες με ανάλογο τρόπο όπως της βιβλιογραφίας [241]. Παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Λειτουργικών Νανοϋλικών Οργανωμένης



Δομής του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

ε. Οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων που φέρουν καρβοξυλομάδες (f-CNTs), με περιεκτικότητα καρβοξυλομάδων > 8 % κ.β. και μέση διάμετρος × μέσο μήκος: 9.5 nm × 1.5 μm (Sigma-Aldrich).

στ. Νανοςύνθετο υβριδικό υλικό με οξειδωμένους τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα που φέρουν καρβοξυλομάδες (f-CNTs) και γουανιδινωμένο παράγωγο της πολυαιθυλενιμίνης (G-PEI-5K), σε αναλογία f-CNTs /G-PEI-5K 1:3<sup>2</sup>.

ζ. Οξείδιο του γραφενίου (GO) (Nanoinnova Technologies SL).

η. Νανοςύνθετα υβριδικά υλικά με οξείδιο γραφενίου (GO) και γουανιδινωμένα παράγωγα της πολυαιθυλενιμίνης (G-PEI-5K και G-PEI-25K), σε αναλογία 1:3 (GO/G-PEI-5K και GO/G-PEI-25K)<sup>2</sup>.

θ. Οξειδωμένοι νανοδίσκοι άνθρακα (f-CNDs) (Strem Chemicals).

ι. Νανοςύνθετο υβριδικό υλικό με οξειδωμένους νανοδίσκους άνθρακα (f-CNDs) και γουανιδινωμένα παράγωγα της πολυαιθυλενιμίνης (G-PEI-5K και G-PEI-25K), σε αναλογία 1:3 (f-CNDs/G-PEI-5K και f-CNDs/G-PEI-25K)<sup>2</sup>.

Για τον προσδιορισμό των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων των μάλλινων δειγμάτων και της αντιβακτηριακής δράσης των παραπάνω υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω οργανισμοί:

α. Βακτήρια *Escherichia coli* του γένους Dh5a (Invitrogen).

β. Κυανοβακτήρια *Synechococcus* sp. PCC7942 (Pasteur Culture Collection).

γ. Χλωροφύκη *Chlamydomonas reinhardtii* CC124 (Chlamydomonas Resource Center).

### 3.2 Αντιδραστήρια.

Για τις ανάγκες πραγματοποίησης του πειραματικού μέρους της

<sup>2</sup> Τα εν λόγω νανοςύνθετα υβριδικά υλικά παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Λειτουργικών Νανουλικών Οργανωμένης Δομής του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

Μη ιονικός διαβρέκτης Levantin LNB (BASF), θειικό οξύ, οξικό οξύ, νιτρικό οξύ, κιτρικό οξύ, N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο (Merck),  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCl}$ , DCMU, PBQ, Tween-80, Hepes, Tris base, λεκιθίνη, σουκρόζη, λυσοζύμη, κιτρικό άλας σιδηρικού αμμωνίου, Na L-ascorbate, τετραχλωροαιθυλένιο (Sigma-Aldrich), άγαρ, Tryptone, Yeast Extract (Panreac), διαμινο-ντουρένιο (DAD), μεθύλ-βιολογόνο (MV) (TCI Ltd), πρότυπο απορρυπαντικό χωρίς οπτικά υπερλευκαντικά – Standard Soap Powder, SDC Reference Detergent Type I - (SDC Enterprise Limited),

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε είναι δισ απεσταγμένο (18.2 MΩ).

Τέλος, όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν όπως παρελήφθησαν, χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ - ΜΕΘΟΔΟΙ

#### 4.1 Πειραματικές διεργασίες.

##### 4.1.1 Όξινη πλύση μάλλινου υφάσματος.

Τα μάλλινα δείγματα, για τον καθαρισμό τους από διάφορα κατάλοιπα της παραγωγικής διαδικασίας, πριν από κάθε πειραματική διεργασία, πλένονται στους 40 °C για 15 *min* σε εργαστηριακή συσκευή πλύσης-βαφής υφασμάτων με διάλυμα 1.0 % μη-ιονικού διαβρέκτη Levantin LNB, με αναλογία μάζας υφάσματος/όγκου λουτρού 1:30. Το pH ρυθμίζεται στο 4.5 με προσθήκη διαλύματος οξικού οξέος (10  $g \cdot L^{-1}$ ). Στη συνέχεια τα δείγματα ξεπλένονται διαδοχικά με απεσταγμένο νερό θερμοκρασίας 40 °C για 3 *min* και απεσταγμένο νερό θερμοκρασίας 25 °C για 9 *min*. Τέλος, αφήνονται να στεγνώσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η εργαστηριακή συσκευή πλύσης-βαφής υφασμάτων που χρησιμοποιείται είναι η Rotawash M228 (SDL International).

##### 4.1.2 Φινίρισμα μάλλινου υφάσματος με τη μέθοδο επίστρωσης-έκθλιψης.

Σε εργαστηριακή συσκευή εμβάπτισης-έκθλιψης τοποθετείται διάλυμα της ουσίας που πρόκειται να επιστρωθεί στο ύφασμα. Προζυγισμένα μάλλινα δείγματα εμβαπτίζονται στο διάλυμα για συγκεκριμένη χρονική διάρκεια και θερμοκρασία. Στη συνέχεια συμπιέζονται μεταξύ δύο εκθλιπτικών κυλίνδρων και στεγνώνουν σε θερμοκρασίες που επιλέγονται ανάλογα με την εκάστοτε περίπτωση φινιρίσματος. Η τελική ποσότητα ( $Q$ ) της ουσίας στο ύφασμα επί ξηρού υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$Q (\%) = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100 \quad \text{Εξ. 4.1}$$

όπου  $w$  το ξηρό βάρος του φινιρισμένου υφάσματος και  $w_0$  το ξηρό βάρος του ανεπεξεργαστου υφάσματος.

#### **4.1.3 Προσρόφηση χαλκού σε μάλλινο ύφασμα και μάλλινο ύφασμα με αλγινικό.**

Μάλλινα δείγματα και μάλλινα δείγματα τα οποία έχουν φινιριστεί με αλγινικό, γνωστού βάρους επί ξηρού, εμβαπτίζονται σε υδατικό διάλυμα  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , με αναλογία μάζας υφάσματος/όγκου λουτρού 1:30 και ανακινούνται σε υδατόλουτρο για 24 h με 120 rpm στους 25 °C. Στο τέλος ξεπλένονται με απεσταγμένο νερό θερμοκρασίας 25 °C για 5 min και στεγνώνουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η συσκευή υδατόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας που χρησιμοποιείται στις πειραματικές διεργασίες είναι Julabo SW22.

#### **4.1.4 Ισόθερμη προσρόφησης χαλκού σε μάλλινο ύφασμα.**

Παρασκευάζονται διαλύματα ιόντων χαλκού διαφορετικών συγκεντρώσεων μετά από διάλυση του ένυδρου άλατος  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  σε απεσταγμένο νερό. 100 mL από τα παραπάνω διαλύματα μετάλλου εισέρχονται σε κωνικές φιάλες όγκου 200 mL και ρυθμίζεται το pH στο 4.5 με διάλυμα  $\text{HNO}_3$  0.5 M, σε θερμοκρασία 25 °C. Προστίθενται μάλλινα δείγματα γνωστού βάρους επί ξηρού και ανακινούνται σε υδατόλουτρο για 24 h με 180 rpm στους 25 °C, για την επίτευξη πλήρους ισορροπίας. Στη συνέχεια, τα δείγματα απομακρύνονται από τις κωνικές φιάλες, ξεπλένονται με απεσταγμένο νερό θερμοκρασίας 25 °C για 5 min και στεγνώνουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ακριβής περιεκτικότητα σε ιόντα μετάλλων των αρχικών και τελικών διαλυμάτων προσδιορίζεται με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης ή με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης.

#### **4.1.5 Παρασκευή νανοσωματιδίων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα.**

Για την παρασκευή νανοσωματιδίων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χρησιμοποιούνται δείγματα που προέρχονται από τις ισόθερμες προσρόφησης

iónτων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς αλλά και με αλγινικό, χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο  $\text{NaBH}_4$ . Η αναλογία μάζας ιόντων χαλκού επί του μάλλινου δείγματος/μάζα του  $\text{NaBH}_4$  είναι 1:8.2. Προζυγισμένο επί ξηρού μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό, το οποίο έχει προσροφήσει γνωστή ποσότητα ιόντων χαλκού, διαβρέχεται και εμβαπτίζεται σε προετοιμασμένο με την ανάλογη ποσότητα υδατικό διάλυμα  $\text{NaBH}_4$  σε θερμοκρασία  $25\text{ }^\circ\text{C}$  και  $\text{pH}=10$  [242]. Το  $\text{pH}$  ρυθμίζεται με διαλύματα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και  $\text{NaOH}$ . Η αναλογία μάζας υφάσματος/όγκου λουτρού είναι 1:30. Το διάλυμα αναδεύεται ελαφρώς και το δείγμα παραμένει για 60 *min*. Στο τέλος, το δείγμα ξεπλένεται με απεσταγμένο νερό θερμοκρασίας  $25\text{ }^\circ\text{C}$  για 5 *min* και στεγνώνει υπό κενό αέρος σε θερμοκρασία  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **4.1.6 Νανοσύνθετα υβριδικά υλικά.**

Για την παρασκευή των νανοσύνθετων υβριδικών υλικών f-CNTs/G-PEI-5K, GO/G-PEI-5K, GO/G-PEI-25K, f-CNDs/G-PEI-5K και f-CNDs/G-PEI-25K χρησιμοποιήθηκαν οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα (f-CNTs), οξειδία του γραφενίου (GO) και οξειδωμένοι νανοδίσκοι άνθρακα (f-CNDs), καθώς και τα γουανιδινωμένα παράγωγα της πολυαιθυλενιμίνης (G-PEI-5K και G-PEI-25K). Συγκεκριμένα, για ένα τυπικό πείραμα, 25 *mg* από οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα ή οξειδία του γραφενίου ή οξειδωμένους νανοδίσκους άνθρακα διασπείρονται με τη βοήθεια υπερήχων συχνότητας 200 *Hz* σε 50 *mL* υδατικού διαλύματος G-PEI-5K ή G-PEI-25K (75 *mg*). Οι υδατικές διασπορές υποβάλλονται σε υπέρηχους για ακόμα 15 *min* και στη συνέχεια αφήνονται υπό ανάδευση για 12 *h*. Για να απομακρυνθεί η περίσσεια της G-PEI-5K ή G-PEI-25K ακολουθεί υπερ-φυγοκέντρηση (45.000 *rpm*) για 45 *min* και έκπλυση με απεσταγμένο νερό τρεις φορές. Τα τελικά προϊόντα (f-CNTs/G-PEI-5K, GO/G-PEI-5K, GO/G-PEI-25K, f-CNDs/G-PEI-5K και f-CNDs/G-PEI-25K) παραλαμβάνονται σε μορφή σκόνης μετά από ψυχοεξάχνωση.

#### **4.1.7 Προσρόφηση νανοσύνθετων υβριδικών ουσιών σε μάλλινο ύφασμα.**

Για την προσρόφηση των νανοσύνθετων υβριδικών ουσιών σε μάλλινο ύφασμα παρασκευάζονται οι υδατικές τους διασπορές με διαφορετικές συγκε-

ντρώσεις. Σε κωνικές φιάλες όγκου 200 mL, που περιέχουν υδατικές διασπορές των νανοσύνθετων υβριδικών ουσιών με διαφορετικές συγκεντρώσεις, προστίθενται προπλυμένα μάλλινα δείγματα, γνωστού βάρους επί ξηρού, με αναλογία μάζας υφάσματος/όγκου λουτρού 1:100. Για την επίτευξη πλήρους ισορροπίας τα δείγματα ανακινούνται σε υδατόλουτρο για 24 h με 120 rpm στους 25 °C. Μετά το πέρας των 24 h τα δείγματα απομακρύνονται από τις κωνικές φιάλες, ξεπλένονται με απεσταγμένο νερό θερμοκρασίας 25 °C για 5 min και στεγνώνουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

#### **4.1.8 Ανάπτυξη καλλιέργειας κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942.**

Τα κυανοβακτήρια *Synechococcus* sp. PCC7942 αναπτύσσονται σε υγρό θρεπτικό μέσο ανάπτυξης BG11 pH 7.5<sup>3</sup> [243, 244] υπό συνεχή ανάδευση και φωτισμό σε θάλαμο επώασης στους 31 °C, με λάμπες φθορισμού ψυχρού-λευκού φωτός ( $100 \mu\text{mol photons}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) [245]. Ο θάλαμος επώασης που χρησιμοποιείται είναι Gallenkamp INR-401-010. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης της χλωροφύλλης α (Chl α) των κυανοβακτηρίων συναρτήσει του χρόνου αποτελεί δείκτη της ανάπτυξής τους. Η συγκέντρωση της Chl α μετράται με φασματοσκοπία ορατής ακτινοβολίας κατόπιν εκχύλισής της με N, N-Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) [246].

#### **4.1.9 Ανάπτυξη καλλιέργειας χλωροφυκών *Chlamydomonas reinhardtii*.**

Το φύκος *Chlamydomonas reinhardtii* αναπτύσσεται σε υγρό θρεπτικό μέσο αύξησης TAP pH 7.0<sup>4</sup> [247, 248, 249] υπό συνεχή ανάδευση και φωτισμό σε θάλαμο επώασης στους 25 °C, με λάμπες φθορισμού ψυχρού-λευκού φωτός ( $100 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Η παρακολούθηση της ανάπτυξης των καλλιεργειών έγινε με τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της συνολικής χλωροφύλλης (Chl α και Chl β) που βρίσκεται στα χλωροφύκη [246].

---

<sup>3</sup> Βλέπε Παράρτημα I.

<sup>4</sup> Βλέπε Παράρτημα I.

#### **4.1.10 Ανάπτυξη καλλιέργειας βακτηρίων *Escherichia coli*.**

Τα βακτήρια *Escherichia coli* (*E. coli*) του γένους Dh5a αναπτύσσονται σε υγρό θρεπτικό μέσο αύξησης LB<sup>5</sup> υπό συνεχή ανάδευση σε θάλαμο επώασης στους 37 °C για 18-24 h. Η ανάπτυξη της καλλιέργειας γίνεται σε θάλαμο επώασης Lab Tech LSI-1005A και παρακολουθείται φασματοφωτομετρικά με τον προσδιορισμό της οπτικής πυκνότητας στα 600 nm (OD<sub>600</sub>).

#### **4.1.11 Παρασκευή και απομόνωση θυλακοειδών μεμβρανών από σπανάκι.**

Θυλακοειδείς μεμβράνες από ώριμα φύλλα σπανακιού απομονώθηκαν σύμφωνα με τον Chrysin και τους συνεργάτες του [250]. Το ίζημα θυλακοειδών που απομονώθηκε επαναιωρήθηκε σε ρυθμιστικό διάλυμα 20 mM MES–NaOH, 400 mM σουκρόζη, 10 mM NaCl, 20 mM KCl, 2 mM MgCl<sub>2</sub> (pH 6.5) και αποθηκεύθηκε στους –80 °C μέχρι τη χρήση τους. Η συγκέντρωση της χλωροφύλλης προσδιορίζεται όπως παραπάνω [246].

#### **4.1.12 Παρασκευή ιοντο-διαπερατών κυττάρων κυανοβακτηρίων.**

Για τον προσδιορισμό της δραστηριότητας των ΦΣ I και II στα κυανοβακτήρια *Synechococcus* με τη μέθοδο της οξυγονομετρίας και τη μέτρηση του φωτοοξειδούμενου κέντρου αντίδρασης P700<sup>+</sup> του ΦΣ I, χρησιμοποιούνται ιοντο-διαπερατά κύτταρα κυανοβακτηρίων (περμεαπλάστες). Τα εν λόγω κύτταρα παρασκευάζονται με τη μερική λύση της πεπτιδογλυκάνης του κυτταρικού τοιχώματος κατόπιν επεξεργασίας τους με λυσοζύμη [251, 252]. Με την επεξεργασία αυτή είναι δυνατή η είσοδος του βασικού δέκτη ηλεκτρονίων του ΦΣ I, Μεθύλ-βιολογόνου, στο εσωτερικό των κυττάρων, καθώς και η γρήγορη είσοδος των υπό εξέταση ουσιών που είναι απαραίτητη για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, χωρίς να επηρεάζεται δραματικά η δραστηριότητα του ΦΣ I.

---

<sup>5</sup> Βλέπε Παράρτημα I.

## 4.2 Μέτρηση Ιδιοτήτων.

### 4.2.1 Μέτρηση pH.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρονική συσκευή μέτρησης pH (Metrohm 744 pH meter) μετά από βαθμονόμηση με δύο ρυθμιστικά διαλύματα γνωστής οξύτητας, στην όξινη και αλκαλική περιοχή αντίστοιχα.

### 4.2.2 Μέτρηση φασματοσκοπίας ορατού-υπεριώδους.

Για τις μετρήσεις απορρόφησης ορατής-υπεριώδους ακτινοβολίας χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο Jasco UVIDEC-610. Αραιό διάλυμα της προς εξέταση ουσίας σε ισορροπία καθώς και διάλυμα που περιέχει όλα τα αντιδραστήρια και έχει υποστεί την ίδια διαδικασία με το δείγμα, χωρίς όμως να περιέχει την ένωση που θέλουμε να προσδιορίσουμε, τοποθετούνται στο φασματοφωτόμετρο. Λαμβάνεται η απορρόφηση του δείγματος στο μήκος κύματος που έχει επιλεγεί για την προς εξέταση ουσία και υπολογίζεται η συγκέντρωσή της μέσω κατάλληλων εξισώσεων ή καμπύλης αναφοράς.

### 4.2.3 Μέτρηση φασματοσκοπίας υπερύθρου.

Για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας της παρούσας εργασίας χρησιμοποιείται φασματόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier, Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR, με αποσβένουσα ολική ανάκλαση. Το όργανο είναι εφοδιασμένο με ευρέως φάσματος ανιχνευτή MCT-B, με σύστημα ψύξης υγρού αζώτου, που διαθέτει 4-10 φορές καλύτερη ευαισθησία και γραμμικότητα από τον κλασσικό DTGS ανιχνευτή.

Τα προς εξέταση δείγματα υφάσματος τοποθετούνται χωρίς περαιτέρω κατεργασία πάνω σε επιφάνεια αδάμαντος και διοχετεύεται ρεύμα αζώτου για την απομάκρυνση CO<sub>2</sub> και υγρασίας. Για κάθε μέτρηση γίνονται 32 σαρώσεις με ανάλυση 4 cm<sup>-1</sup> και τα δεδομένα συλλέγονται για μία περιοχή 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>.



#### 4.2.4 Μέτρηση συγκέντρωσης ιόντων μετάλλου με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης και Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Ανάλυσης.

Η ακριβής περιεκτικότητα σε ιόντα μετάλλου υδατικών διαλυμάτων χαλκού προσδιορίζεται με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης ή Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Ανάλυσης.

Για τη Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης χρησιμοποιείται συσκευή GBC Avanta GF 300, ενώ για την Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης συσκευή Dionex Ultimate 3000.

Η προσροφημένη ποσότητα χαλκού στη μάζα του προσροφητή υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$Q = \frac{(C_{in} - C_f) \cdot V}{m_s} \quad \text{Εξ. 4.2}$$

όπου  $Q$  η προσροφημένη ποσότητα, σε  $mg \cdot g^{-1}$ ,  $C_{in}$  και  $C_f$  η συγκέντρωση του χαλκού στο αρχικό διάλυμα και στο διάλυμα μετά το τέλος της προσρόφησης αντίστοιχα, σε  $mg \cdot L^{-1}$ ,  $V$  ο όγκος του διαλύματος, σε  $L$  και  $m_s$  η μάζα του προσροφητή, σε  $g$ ,

Κάθε διάλυμα μετριέται τρεις φορές και λαμβάνεται ο μέσος όρος των τριών μετρήσεων.

Για να περιγραφεί μαθηματικά η προσρόφηση σε σχέση με τη συγκέντρωση ισορροπίας έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία πληθώρα μοντέλων. Στην παρούσα μελέτη το μοντέλο προσρόφησης περιγράφεται από τις εξισώσεις Langmuir και Sips.

#### 4.2.5 Πειράματα Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης.

Τα πειράματα Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL JSM-7401F. Τα προς εξέταση δείγματα καλύπτονται συνήθως με λεπτό αγώγιμο επίστρωμα χρυσού για να αποφευχθεί η διαρκής συσσώρευση φορτίου στο δείγμα κατά τη διάρκεια του πειράματος.

#### 4.2.6 Προσδιορισμός αντοχής πρόσδεσης φινιριστικού υλικού στην πλύση.

Για τον προσδιορισμό της αντοχής πρόσδεσης των φινιριστικών υλικών στο μάλλινο ύφασμα, τα δείγματα υποβάλλονται σε κατεργασίες πλύσης (*wash fastness*). Η εκτίμηση των αποτελεσμάτων εκφράζεται με την *αλλαγή χρωματισμού* του πλυμένου δείγματος ως προ το αρχικό <sup>6</sup>. Οι κατεργασίες πλύσης διεξάγονται σε εργαστηριακή συσκευή πλύσης-βαφής υφασμάτων Rotawash M228 – SDL International. Το αποτέλεσμα κάθε κατεργασίας είναι ο μέσος όρος των τιμών τριών πλυμένων δειγμάτων.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τρεις μέθοδοι πλύσης:

α. **Πλύση με πρότυπο απορρυπαντικό.** Τα μάλλινα δείγματα πλένονται με πρότυπο απορρυπαντικό  $5.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  στους  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  για  $30 \text{ min}$ . Ακολουθείται η διαδικασία που ορίζεται στο πρότυπο ISO 105-C10:2006 [253].

β. **Πλύση με τετραχλωροαιθυλένιο (ξηρά κάθαρση).** Τα μάλλινα δείγματα πλένονται με τετραχλωροαιθυλένιο στους  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  για  $30 \text{ min}$ . Ακολουθείται η διαδικασία που ορίζεται στο πρότυπο BS EN ISO 105-D01:1993 [254].

γ. **Πλύση με υγρό CO<sub>2</sub>.** Τα μάλλινα δείγματα μαζί με το ύφασμα-μάρτυρα τοποθετούνται σε μεταλλικό δοχείο πρωτότυπης συσκευής, με σύστημα συνεχούς ροής υγρού CO<sub>2</sub>. Η ροή του υγρού CO<sub>2</sub> είναι  $0.8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  και τα δοκίμια παραμένουν εμβαπτισμένα σε θερμοκρασία  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  για  $25 \text{ h}$ .

Η αποτίμηση των αποτελεσμάτων και για τις τρεις μεθόδους πλύσης γίνεται σε θάλαμο υγρομετρίας, χρησιμοποιώντας την εννιάβαθμη κλίμακα των γκρι για την αλλαγή χρωματισμού του δοκιμίου, ακολουθώντας το πρότυπο ISO 105-A02:1995 [255]. Η κλίμακα των γκρι είναι μία σειρά ζευγαριών από γκρι ή ημίλευκα κομμάτια, που έχουν αυξανόμενη οπτική διαφορά μεταξύ τους. Οι διαφορές αυτές είναι βαθμονομημένες από το 1 έως το 5, συμπεριλαμβανομένου και τα ενδιάμεσα στάδια, δηλαδή μεταξύ του 1 και 2 κ.ο.κ. Το ζεύγος που αντιστοιχεί στο βαθμό 5 αποτελείται από δύο όμοια κομμάτια γκρι μεσαίου βάθους. Όσο προχωρά κανείς προς το 1, το ένα από τα δύο κομμάτια του

---

<sup>6</sup> *Αλλαγή χρωματισμού* είναι η αλλαγή ως προς την απόχρωση, το βάθος και τη φωτεινότητα του χρώματος, που παρατηρείται σε ένα κλωστοϋφαντουργικό προϊόν όταν υπόκειται σε μία δοκιμασία αντοχής πρόσδεσης της χρωστικής σε αυτό.

ζεύγους παραμένει σταθερό - γκρι μεσαίου βάθους - ενώ το άλλο γίνεται διαδοχικά πιο ανοικτό γκρι. Η εκτίμηση της αντοχής χρωματισμού του δείγματος αντιστοιχεί στον αριθμό της κλίμακας των γκρι που έχει μία αντιληπτή διαφορά χρώματος πλησιέστερη σε μέγεθος με την αντιληπτή διαφορά χρώματος μεταξύ του αρχικού κομματιού και του δοκιμαζόμενου δείγματος. Βαθμός 5 στην κλίμακα των γκρι δίνεται μόνο όταν δεν υπάρχει αντιληπτή διαφορά μεταξύ του δοκιμαζόμενου δείγματος και του αρχικού υλικού. Οι συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας κατά τη διάρκεια της εκτίμησης των αποτελεσμάτων είναι αυτές που ορίζονται από το πρότυπο ISO 139:2005 ως κανονικές συνθήκες δοκιμής κλωστοϋφαντουργικών υλικών - θερμοκρασία  $20 \pm 2$  °C και σχετική υγρασία  $65 \pm 4\%$  [256].

#### **4.2.7 Προσδιορισμός αντοχής πρόσδεσης φινιριστικού υλικού στην τριβή.**

Προκειμένου να προσδιορισθεί η αντοχή της πρόσδεσης του φινιριστικού υλικού στο ύφασμα όταν έρχεται σε επαφή με άλλο υλικό χρησιμοποιούνται δύο πρότυπες μέθοδοι:

α. **Αντοχή χρωματισμού στην τριβή** (*colour fastness to rubbing*). Τα μάλλινα δείγματα τρίβονται με πρότυπο βαμβακερό ύφασμα σε κατάλληλη συσκευή για 10 κύκλους. Ακολουθείται η πρότυπη μέθοδος ISO 105-X12:2001 [257] που προβλέπει ξηρή και υγρή κατεργασία του δοκιμίου. Για την έκφραση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιείται η κλίμακα των γκρι για το *λέκιασμα*<sup>7</sup> του μάρτυρα, σύμφωνα με το πρότυπο ISO 105-A03:1995 [258].

β. **Αντίσταση στη φθορά** (*abrasion resistance*). Τα προς εξέταση δοκίμια τοποθετούνται σε ειδική συσκευή και έρχονται σε επαφή με πρότυπο μάλλινο ύφασμα. Η συσκευή εκτελεί καθορισμένες περιστροφικές κινήσεις (σχήμα Lissajous) που προσομοιάζουν τη φθορά που υφίσταται το ύφασμα όταν έρχεται σε επαφή με άλλα υλικά κατά τη χρήση του. Η διαδικασία σταματάει όταν σπάσουν δύο ξεχωριστές κλωστές του υπό εξέταση δοκιμίου και η αποτίμηση του αποτελέσματος γίνεται με την καταγραφή του αριθμού

---

<sup>7</sup> *Λέκιασμα* είναι η ακούσια μεταφορά χρώματος από ένα βαμμένο κλωστοϋφαντουργικό υλικό σε ένα άλλο.

των στροφών που έχει εκτελέσει το δοκίμιο. Για την συγκεκριμένη δοκιμή εφαρμόζεται η πρότυπη μέθοδος ISO 12947-2:1998-Part 2 [259].

Οι παραπάνω διαδικασίες εκτελούνται σε θάλαμο υγρασίας υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας [256]. Για κάθε δείγμα ελέγχονται συνολικά από τρία δοκίμια και ο μέσος όρος των τιμών των αποτελεσμάτων τους δίνει την αντοχή πρόσδεσης μετά από τριβή. Οι δοκιμές για την αντοχή χρωματισμού στην τριβή πραγματοποιούνται σε συσκευή Atlas CM-2480 ενώ για την αντίσταση στη φθορά χρησιμοποιείται συσκευή Martindale M235 – SDL International.

#### 4.2.8 Προσδιορισμός αντοχής στον εφελκυσμό.

Για τον προσδιορισμό της αντοχής στον εφελκυσμό πριν και μετά από τις διαδικασίες φινιρίσματος τα δείγματα εγκλιματίζονται για 24 h σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας. Εφαρμόζεται το πρότυπο ISO 13934-1:2013 [260]. Για κάθε δείγμα εκτελούνται τρεις δοκιμές για τη διεύθυνση του στημονιού και τρεις για τη διεύθυνση του υφαδιού. Τα αποτελέσματα εκφράζονται με το μέσο όρο των τριών δοκιμών της τάσης θραύσης και της % επιμήκυνσης κατά τη θραύση, τόσο για τη διεύθυνση του στημονιού όσο και για τη διεύθυνση του υφαδιού. Η % επιμήκυνση κατά τη θραύση ( $L$  %) δίνεται από την εξίσωση:

$$L (\%) = \frac{L_b}{L_0} \times 100 \quad \text{Εξ. 4.3}$$

όπου  $L_b$  η επιμήκυνση του δοκιμίου κατά τη θραύση, σε  $mm$ ,  $L_0$  το αρχικό μήκος του δοκιμίου, σε  $mm$ .

Η διαδικασία εκτελείται σε θάλαμο υγρασίας υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας [256]. Το δυναμόμετρο που χρησιμοποιείται είναι Thumler TH83 GmbH, με δυναμοκυψέλες PA 6110 Nordic.

#### 4.2.9 Προσδιορισμός χρωματομετρικών παραμέτρων.

Με τη μέθοδο της χρωματομετρίας προσδιορίζεται η δύναμη του χρώματος (*Colour Strength*) και οι χρωματικές συντεταγμένες ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) ενός

δείγματος καθώς και η Διαφορά Χρώματος (*Colour Difference, ΔE\**) που παρουσιάζει ένα δείγμα μετά από μία κατεργασία. Χρησιμοποιείται το πρότυπο ISO 11664-4:2008 [261].

Η δύναμη του χρώματος υπολογίζεται από την τιμή της ανάκλασης στο μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης ( $R_{\lambda_{\max}}$ ) που δίνει το φασματοφωτόμετρο σύμφωνα με την εξίσωση Kubelka-Munk (εξ. 2.8.). Η επί τοις εκατό μεταβολή της δύναμης χρώματος (*Relative Colour Strength, RCS %*) ενός δείγματος μετά από μία κατεργασία δίνεται από τη σχέση:

$$RCS (\%) = \frac{K/S_{\text{κατεργασμένου δείγματος}}}{K/S_{\text{ακατέργαστου δείγματος}}} \times 100 \quad \text{Εξ. 4.4}$$

Οι μετρήσεις γίνονται σε φασματοφωτόμετρο Datacolor SF600 Plus-CT, με πρότυπο φωτισμό D65 και γωνία πρότυπου παρατηρητή 10°, υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας [256].

#### 4.2.10 Προσδιορισμός αντιβακτηριακών ιδιοτήτων.

Ο προσδιορισμός των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων των μάλλινων δειγμάτων γίνεται με τρεις μεθόδους. Μία μέθοδο που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία και δύο πρότυπες μεθόδους, ISO 20645:2004 [262] και AATCC 100-2004 [263], που χρησιμοποιούνται για σύγκριση των αποτελεσμάτων της νέας μεθόδου. Για την εφαρμογή των πρότυπων μεθόδων χρησιμοποιείται το αρνητικό κατά Gram (*Gram-negative*) βακτήριο *E. coli*, ενώ για τη νέα μέθοδο κυανοβακτήρια *Synechococcus* sp. PCC 7942, ομοίως αρνητικά κατά Gram.

α. **ISO 20645:2004 (*Agar diffusion plate test*)**. Τα αποτελέσματα της μεθόδου είναι κυρίως ποιοτικά. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή δοκίμια διαμέτρου  $25 \pm 5 \text{ mm}$  τοποθετούνται σε αποστειρωμένα τριβλία που περιέχουν δύο στρώσεις θρεπτικού υλικού ανάπτυξης καλλιέργειας βακτηρίων. Το κάτω στρώμα είναι απαλλαγμένο από βακτήρια και η ανώτερη στιβάδα εμβολιάζεται με τα βακτήρια δοκιμής. Για το κάτω στρώμα τοποθετούνται σε αποστειρωμένα τριβλία  $10 \pm 0.1 \text{ mL}$  στείρο θρεπτικό υλικό LB (*Luria-Bertani*)<sup>8</sup> με  $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  άγαρ. Το άνω στρώμα, που αποτελείται από  $5 \pm 0.1 \text{ mL}$  θρεπτικό LB με 7.5

<sup>8</sup> Βλέπε παράρτημα I.

$g \cdot L^{-1}$  άγαρ (το οποίο έχει προ-ψυχθεί στους  $45 \pm 1 \text{ } ^\circ C$ ), πριν τοποθετηθεί στο τριβλίο εμβολιάζεται με καλλιέργεια βακτηρίων *E. coli* ως εξής: σε  $150 \text{ mL}$  θρεπτικού μέσου προστίθεται  $1 \text{ mL}$  καλλιέργειας βακτηρίων 24ωρης επώασης στους  $37 \pm 1 \text{ } ^\circ C$ , η οποία περιέχει  $1-5 \times 10^8 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ <sup>9</sup>, υπό έντονη ανάδευση για την ομοιόμορφη κατανομή των βακτηρίων. Τα υπό εξέταση δοκίμια τοποθετούνται στο εμβολιασμένο LB και πιέζονται στο θρεπτικό μέσο με στείρα λαβίδα μέχρι να διαβραχεί το ύφασμα ομοιόμορφα. Για να εξασφαλισθεί η συνεχής επαφή με το άγαρ τοποθετούνται γυάλινα δαχτυλίδια πάνω από τα δείγματα. Τα βακτήρια επωάζουν για  $18-24 \text{ h}$  στους  $37 \pm 1 \text{ } ^\circ C$ . Το επίπεδο της αντιβακτηριακής δράσης εκτιμάται με την εξέταση του βαθμού ανάπτυξης των βακτηρίων κάτω από το δείγμα αλλά και με τη ζώνη αναστολής που σχηματίζεται στην περίμετρο του δείγματος. Η ζώνη αναστολής  $H$  υπολογίζεται σε  $mm$  με την ακόλουθη εξίσωση:

$$H = \frac{D-d}{2} \quad \text{Εξ. 4.5}$$

όπου  $D$  η συνολική διάμετρος του δείγματος και της ζώνης αναστολής, σε  $mm$  και  $d$  η διάμετρος του δείγματος, σε  $mm$ .

β. **AATCC 100:2004.** Η μέθοδος δίνει ποσοτικά αποτελέσματα συγκρίνοντας το υπό εξέταση δείγμα με ένα δείγμα-μάρτυρα που δεν έχει υποστεί αντιβακτηριακή επεξεργασία. Σύμφωνα με τη μέθοδο, δύο δείγματα με αντιβακτηριακή ουσία, διαμέτρου  $48 \text{ mm}$ , τοποθετούνται σε δοχείο όγκου  $250 \text{ mL}$  και εμβολιάζονται με  $0.15 \text{ mL}$  υγρής καλλιέργειας βακτηρίων *E. coli* που περιέχει  $1-2 \times 10^5 \text{ CFU}$  βακτηρίων. Ακολουθείται το ίδιο για δύο δείγματα που χρησιμοποιούνται ως μάρτυρες.

Ένα από τα υπό εξέταση δείγματα και ένας εκ των μαρτύρων τοποθετούνται για επώαση των καλλιεργειών στους  $37 \pm 1 \text{ } ^\circ C$  για  $24 \text{ h}$ .

Τα δεύτερα δείγματα, μόλις απορροφήσουν την ποσότητα του εμβολιασμού, τοποθετούνται σε  $100 \text{ mL}$  διαλύματος εξουδετέρωσης (3.0 % Tween-80 και 0.3 % λεκιθίνη) και ανακινούνται για  $1 \text{ min}$  με  $220 \text{ rpm}$ , έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα βακτήρια από το ύφασμα. Μετά από διαδοχικές αραιώσεις του διαλύματος εξουδετέρωσης,  $0.1 \text{ mL}$  διαλύματος στρώνεται σε θρεπτικό LB με

<sup>9</sup> CFU: Colony-Forming Unit

15 g·L<sup>-1</sup> άγαρ και τα βακτήρια επωάζουν στους 37± 1 °C για 24 h. Ο αριθμός των αποικιών (CFU) που αναπτύσσονται στα δείγματα αντιστοιχεί σε χρόνο επαφής «μηδέν» των βακτηρίων με τα δοκίμια.

Η ίδια διαδικασία ακολουθείται για τα πρώτα δείγματα στα οποία τα βακτήρια έχουν επωάσει για 24 h. Ο αριθμός των αποικιών (CFU) που αναπτύσσονται σε αυτά τα δείγματα αντιστοιχεί σε χρόνο επαφής «24 h» των βακτηρίων με τα δοκίμια.

Η επί τοις εκατό βακτηριακή προστασία υπολογίζεται από τις εξισώσεις:

$$R_0 (\%) = \frac{C_{U_0} - C_{T_0}}{C_{U_0}} \times 100 \quad \text{Εξ. 4.6}$$

$$R_{24} (\%) = \frac{C_{U_{24}} - C_{T_{24}}}{C_{U_{24}}} \times 100 \quad \text{Εξ. 4.7}$$

$$K (\%) = \frac{C_{U_0} - C_{T_{24}}}{C_{U_0}} \times 100 \quad \text{Εξ. 4.8}$$

όπου  $C_{U_0}$  και  $C_{U_{24}}$  ο αριθμός των αποικιών των βακτηρίων (CFU) στο ανεπεξέργαστο δείγμα-μάρτυρα για χρόνο επαφής των βακτηρίων με το δείγμα «0 h» και «24 h» αντίστοιχα και  $C_{T_0}$  και  $C_{T_{24}}$  ο αριθμός των αποικιών των βακτηρίων (CFU) στο δείγμα με την αντιβακτηριακή ουσία για χρόνο επαφής των βακτηρίων με το δείγμα «0 h» και «24 h» αντίστοιχα.

Συνεπώς, το  $R_0$  (%) και το  $R_{24}$  (%) είναι το ποσοστό που αντιστοιχεί στην αναστολή της ανάπτυξης των βακτηρίων για χρόνο επαφής με το ύφασμα «0 h» και «24 h» αντίστοιχα και ονομάζεται *βακτηριοστατική αποτελεσματικότητα (bacteriostatic efficiency)* ενώ το  $K$  (%) αντιστοιχεί στο ποσοστό των μη επιζησάντων βακτηρίων και ονομάζεται *βακτηριοκτόνος αποτελεσματικότητα (bactericidal efficiency)* [264].

Η ανάπτυξη των βακτηρίων *E. coli* σε στερεά υποστρώματα (υφάσματα και θρεπτικό υλικό) γίνεται σε θάλαμο επώασης Gallenkamp IH-150.

γ. Μέθοδος προσδιορισμού βακτηριακής προστασίας κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων με τη χρήση κυανοβακτηρίων.

Η βακτηριακή προστασία των επεξεργασμένων μάλλινων δειγμάτων

προσδιορίστηκε με μία νέα μέθοδο η οποία συνδυάζει την τιμή του φθορισμού της Chl  $\alpha$  των κυανοβακτηρίων με την αυξομείωση του πληθυσμού τους.

Για την ανάπτυξη της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν κυανοβακτήρια *Synechococcus* sp. PCC7942. Κατάλληλη ποσότητα κυανοβακτηρίων συλλέγεται με φυγοκέντρηση - 5 000 *rpm* για 5 *min* - από καλλιέργεια που βρίσκεται στην εκθετική φάση ανάπτυξης (4<sup>η</sup> ημέρα, 3-4 διπλασιασμοί του πληθυσμού) και επαναδιαλύεται σε θρεπτικό υλικό BG11 έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση Chl  $\alpha$  της καλλιέργειας να είναι 52.0  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Σε κάθε μάλλινο δείγμα τοποθετείται μία σταγόνα από την τελική καλλιέργεια όγκου 0.05 *mL*, η οποία περιέχει 2.6  $\mu\text{g}$  Chl  $\alpha$ . Όταν η σταγόνα απορροφηθεί από το ύφασμα έχει διάμετρο μικρότερη από 3 *mm*. Με τη βοήθεια κατάλληλου κλείστρου διαμέτρου 3 *mm*, τα δείγματα αφήνονται για τουλάχιστον 15 *min* στο σκοτάδι.

Στη συνέχεια, με συσκευή συνεχής μέτρησης φθορισμού PEA-fluorometer (PEA, Hansatech Instruments LTD, Norfolk, UK), μετριέται ο φθορισμός της Chl  $\alpha$  των κυττάρων των κυανοβακτηρίων που βρίσκονται στα μάλλινα δείγματα. Η συσκευή παρέχει συνεχή διέγερση στα 650 *nm* (έως 3 500  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\Delta\lambda=22$  *nm*) με ακτινικό φως που προέρχεται από τρεις διόδους εκπομπής φωτός και εστιάζεται επί της επιφάνειας του δείγματος για την παροχή ομοιογενούς ακτινοβολίας στην εκτιθέμενη περιοχή. Η ανίχνευση του φθορισμού γίνεται σε μήκη κύματος άνω των 700 *nm*.

Για τη μελέτη μας χρησιμοποιήθηκε η πρώτη αξιόπιστη τιμή φθορισμού της αντίστοιχης καμπύλης που δίνει το PEA-fluorometer και αντιστοιχεί σε χρόνο 20  $\mu\text{s}$ . Η τιμή αυτή είναι η αρχική τιμή φθορισμού  $F_0$ , για δείγματα που έχουν παραμείνει στο σκοτάδι για 15 *min* τουλάχιστον.

Η τιμή φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  των δειγμάτων κυανοβακτηρίων που έχουν τοποθετηθεί στο ανεπεξέργαστο μάλλινο δείγμα και στα επεξεργασμένα δείγματα καταγράφεται κάθε 24 *h* για 7 συνεχόμενες ημέρες, όπου τα κυανοβακτήρια βρίσκονται στο μέγιστο της ανάπτυξής τους. Στη διάρκεια των 7 ημερών τα δείγματα βρίσκονται σε θάλαμο επώασης με λάμπες φθορισμού ψυχρού-λευκού φωτός ( $100 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) στους 31 °C.

Η μεταβολή  $M_i$  επί τοις εκατό της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  των κυανοβακτηρίων μετά από *i* ημέρες επώασης πάνω στο ύφασμα, δίνεται από



την εξίσωση:

$$M_i = \frac{F_{o_i} - F_{o_0}}{F_{o_0}} \times 100 \quad \text{Εξ. 4.9}$$

όπου  $F_{o_0}$  είναι η τιμή φθορισμού της Chl  $\alpha$  των κυανοβακτηρίων σε χρόνο επαφής «0 h» με το ύφασμα και  $F_{o_i}$  είναι η τιμή φθορισμού της Chl  $\alpha$  των κυανοβακτηρίων μετά από χρόνο επαφής με το ύφασμα 1, 2,...,  $i$  ημερών.

Η αντιβακτηριακή δράση των ουσιών εκφράζεται από το Δείκτη Βακτηριακής Προστασίας ( $\Delta B \Pi$ )  $\Pi_7$ , ο οποίος δίνεται από την εξίσωση:

$$\Pi_7 = \frac{M_{U_7} - M_{T_7}}{M_{U_7}} \times 100 \quad \text{Εξ. 4.10}$$

όπου  $M_{U_7}$  είναι η μεταβολή της τιμής φθορισμού  $F_o$  της Chl  $\alpha$  των κυανοβακτηρίων του ακατέργαστου δείγματος μετά από 7 ημέρες επώασης και  $M_{T_7}$  είναι η μεταβολή της τιμής φθορισμού  $F_o$  της Chl  $\alpha$  των κυανοβακτηρίων του κατεργασμένου δείγματος μετά από 7 ημέρες επώασης.

#### 4.2.11 Οξυγονομετρική μέθοδος μέτρησης δραστηριότητας ΦΣ II και I.

Η φωτοεπαγόμενη ροή ηλεκτρονίων κατά μήκος της φωτοσυνθετικής αλυσίδας μετρήθηκε οξυγονομετρικά σε περμεαπλάστες του κυανοβακτηρίου *Synechococcus* sp. PCC7942. Οι μετρήσεις έγιναν με τη χρήση οξυγονομέτρου Clark-type DW1 (Oxygraph, Hansatech, King's Lynn, U.K.) σε θερμοκρασία δωματίου. Η δραστηριότητα του ΦΣ II υπολογίστηκε μετρώντας το ρυθμό έκλυσης  $O_2$  όταν η αντίδραση περιείχε 1 mL υλικού ανάπτυξης (BG 11, pH 7.5), με δότη ηλεκτρονίων ( $e^-$ ) το νερό ( $H_2O$ ) και ως δέκτη ηλεκτρονίων ( $e^-$ ) μετά το ΦΣ II τη βενζοκινόνη (PBQ, 1 mM). Η δραστηριότητα του ΦΣ I υπολογίστηκε μετρώντας το ρυθμό κατανάλωσης  $O_2$  όταν η αντίδραση περιείχε 1 mL υλικού ανάπτυξης (BG 11, pH 7.5), με δότες ηλεκτρονίων ( $e^-$ ) Δι-αμινο-ντουρένιο (DAD, 1 mM) και Ασκορβικό Νάτριο (Na-ascorbate, 2 mM) και το Μεθύλ-βιολογόνο (methyl viologen, 0.15 mM) ως δέκτη ηλεκτρονίων ( $e^-$ ) μετά το ΦΣ I. Η αντίδραση περιέχει και αναστολέα της δραστηριότητας του ΦΣ II (3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1'-dimethylurea DCMU, 20 mM) [265]. Το μίγμα αντί-

δρασης και για τις δύο μελέτες περιέχει σταθερή συγκέντρωση περμεαπλαστών ( $10 \mu\text{g Chl } a$ ).

#### **4.2.12 Μέτρηση του φωτοοξειδούμενου κέντρου αντίδρασης του ΦΣ Ι (P700<sup>+</sup>).**

Το P700 όταν διεγείρεται με υπέρυθρο φως (μέγιστο εκπομπής στα  $735 \text{ nm}$ , έντασης  $75 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) οξειδώνεται σε P700<sup>+</sup>, το οποίο μετράται με τη μεταβολή της απορρόφησης ( $A_{820}$ ) ή ανάκλασης ( $R_{820}$ ) του δείγματος στα  $820 \text{ nm}$ . Για τη μέτρηση χρησιμοποιείται φθορισμόμετρο τροποποιημένου παλμού (PAM, Heinz Walz, Effeltrich, Germany), συνδεδεμένο με ED-800T διεγέρτη και φωτοδίοδο υπέρυθρου (FR-102), σύμφωνα με τον Schreiber και τους συνεργάτες του (1988), τους Klughammer και Schreiber (1991), τον Iwanon και τους συνεργάτες του (1998), καθώς και τους Wientjes και Croce (2012) [266, 267, 268, 269]. Στο εκάστοτε δείγμα εφαρμόζεται υπέρυθρο φως ( $75 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ), ικανής έντασης για την πλήρη φωτοοξείδωση του P700 ( $15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Η αύξηση της συγκέντρωσης του φωτοοξειδούμενου κέντρου αντίδρασης P700<sup>+</sup> οδηγεί σε αύξηση της απορρόφησης του δείγματος στα  $820 \text{ nm}$  και μείωση της ανάκλασης στο ίδιο μήκος κύματος, την οποία μετρά το όργανο. Η μεταβολή της ανάκλασης του δείγματος στα  $820 \text{ nm}$  όταν εφαρμόζεται υπέρυθρο φως, είναι το μέτρο της δραστηριότητας του κέντρου αντίδρασης του ΦΣ Ι (P700). Η δραστηριότητα αυτή υπολογίζεται από το λόγο  $\Delta R_{820}/R_{820}$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

##### 5.1 Προσδιορισμός κλωστοϋφαντουργικών χαρακτηριστικών του υφάσματος.

Το ύφασμα που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία είναι άβαφο και δεν έχει υποστεί καμία επεξεργασία φινιρίσματος. Η σύσταση του υφάσματος προσδιορίστηκε βάση του προτύπου ISO 5088:1975 [270], η μάζα του με το πρότυπο ISO 3801:1977 [271] και το σχέδιο της ύφανσης βάση του προτύπου ISO 7211-1:1984 [272]. Σε κάθε διεύθυνση - στημονιού και υφαδιού – προσδιορίστηκε ο αριθμός των νημάτων με βάση το πρότυπο ISO 7211-2:1984 [273] και η γραμμική τους πυκνότητα υπολογίστηκε με βάση το πρότυπο ISO 7211-5:1984 [274]. Τα αποτελέσματα των παραπάνω αναλύσεων φαίνονται στον πιν. 5.1.

Πίνακας 5.1: Κλωστοϋφαντουργικά χαρακτηριστικά υφάσματος.

<b>Σύσταση</b>	Μαλλί 100 %
<b>Μάζα</b>	155 $g \cdot m^{-2}$
<b>Ύφανση</b>	Απλή 1:1
<b>Αριθμός νημάτων στημονιού</b>	23 νήματα ανά <i>cm</i>
<b>Αριθμός νημάτων υφαδιού</b>	23 νήματα ανά <i>cm</i>
<b>Γραμμική πυκνότητα νημάτων</b>	32.5 <i>Tex</i>

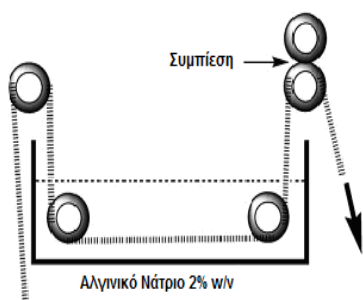
##### 5.2 Προετοιμασία δειγμάτων με όξινη πλύση

Τα μάλλινα δείγματα πριν από κάθε πειραματική διεργασία πρέπει να είναι απαλλαγμένα από διάφορα κατάλοιπα της παραγωγικής διαδικασίας και τυχόν προσμίξεις ή λεκέδες που απέκτησαν μέχρι τη χρησιμοποίησή τους. Για το λόγο αυτό υποβάλλονται σε όξινη πλύση με διάλυμα 1.0 % μη-ιονικού διαβρέκτη Levantin LNB, ακολουθώντας τη διαδικασία της παρ. 4.1.1.

### 5.3 Φινίρισμα μάλλινου υφάσματος με χαλκό και αλγινικό-χαλκό.

#### 5.3.1 Φινίρισμα μάλλινου υφάσματος με αλγινικό.

Για την επίστρωση και πρόσδεση του αλγινικού στο μάλλινο ύφασμα χρησιμοποιείται εργαστηριακή συσκευή εμβάπτισης-στύψης (εκθλιπτικό φουλάρι) και ακολουθείται η διαδικασία της παρ. 4.1.2. Προζυγισμένο επί ξηρού



Σχήμα 5.1. Διαδικασία φινιρίσματος εμβάπτισης-στύψης.

ύφασμα περνά από διάλυμα αλγινικού 2.0% w/v, θερμοκρασίας 25 °C, με κατάλληλη ταχύτητα έτσι ώστε να παραμένει σε αυτό για 15 min. Στη συνέχεια περνά από τους εκθλιπτικούς κυλίνδρους, υπό κατάλληλη πίεση, μέχρι διπλάσιου τελικού υγρού βάρους (pick-up 100%) και στεγνώνει σε θερμοκρασία 25 °C (σχήμα 5.1). Η ποσότητα του αλγινικού στο φινιρισμένο ύφασμα (WAF) υπολο-

γίσθηκε με την εξ. 4.1 και είναι  $\approx 2\%$  επί της ξηρής μάζας του υφάσματος.

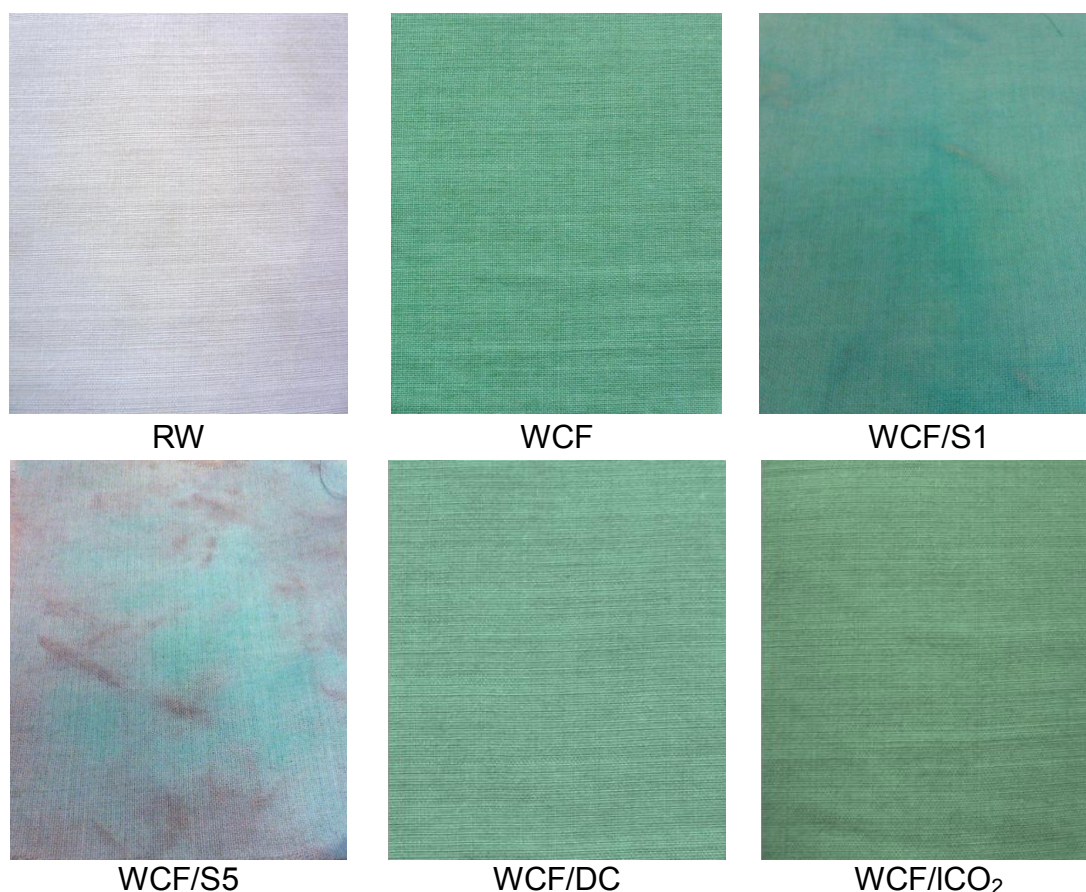
#### 5.3.2 Φινίρισμα χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό.

Προζυγισμένα μάλλινα δείγματα και μάλλινα δείγματα με αλγινικό εμβαπίζονται σε υδατικό διάλυμα  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  συγκέντρωσης  $5\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  και ακολουθείται η διαδικασία της παρ. 4.1.3. Η ποσότητα χαλκού που προσροφήθηκε στα υφάσματα υπολογίζεται με Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης του αρχικού διαλύματος και των υπερκείμενων διαλυμάτων μετά το τέλος της διαδικασίας, σύμφωνα με την εξ. 2.1. Σε κάθε γραμμάριο ξηρού μάλλινου δείγματος προσροφούνται  $\approx 6.0\text{ mg Cu}^{2+}$ , ενώ σε κάθε γραμμάριο ξηρού μάλλινου δείγματος με αλγινικό προσροφούνται  $\approx 10.0\text{ mg Cu}^{2+}$ .

Παρατηρείται μία σημαντική αύξηση της προσροφημένης ποσότητας ιόντων χαλκού ανά μονάδα μάζας υφάσματος, η οποία οφείλεται στην εξαιρετική ικανότητα προσρόφησης του αλγινικού. Η αύξηση αυτή είναι αναμενόμενη γνωρίζοντας ότι το αλγινικό μπορεί να κρατήσει έως  $172.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{ Cu}^{2+}$  [275].

### 5.3.3 Αντοχή πρόσδεσης ιόντων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό μετά από πλύση.

Τα μάλλινα δείγματα με χαλκό (WCF) και αλγινικό-χαλκό (WACF) πλένονται με πρότυπο απορρυπαντικό, τετραχλωροαιθυλένιο (ξηρά κάθαρση) και υγρό CO<sub>2</sub> για να προσδιορισθεί η αντοχή πρόσδεσης των φινιριστικών υλικών στο ύφασμα. Ακολουθούνται οι αντίστοιχες διαδικασίες (α), (β) και (γ) της παρ. 4.2.6. Η διαδικασία πλύσης με πρότυπο απορρυπαντικό εφαρμόστηκε στο WCF μία (WCF/S1) και πέντε (WCF/S5) φορές, όπως επίσης και στο WACF (WACF/S1 και WACF/S5). Η πλύση με ξηρά κάθαρση εφαρμόστηκε πέντε φορές (WCF/DC και WACF/DC). Τέλος, τα WCF και WACF πλύθηκαν με υγρό CO<sub>2</sub> για 25 h (WCF/ICO<sub>2</sub> και WACF/ICO<sub>2</sub>), που αντιστοιχεί σε πενήντα πλύσεις των 30 min.

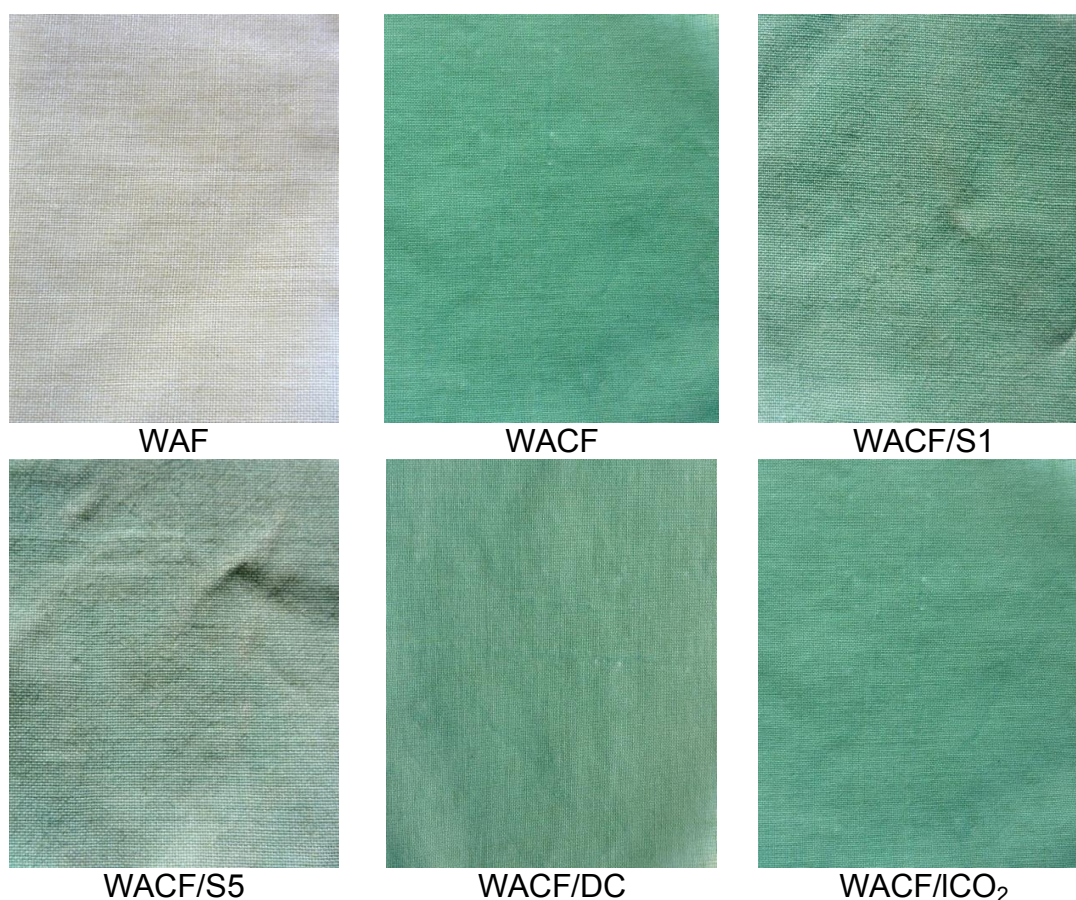


Εικόνα 5.1: Φωτογραφίες μάλλινων δειγμάτων: RW, WCF, WCF/S1, WCF/S5, WCF/DC και WCF/ICO<sub>2</sub>.

Όπως φαίνεται στις εικ. 5.1 και 5.2, τα μάλλινα δείγματα με χαλκό και αλγινικό-χαλκό που πλύθηκαν μία φορά με πρότυπο απορρυπαντικό - WCF/S1, WACF/S1 - όχι μόνο δε συγκρατούν τα ιόντα χαλκού αλλά η αποδέ-

σμευσή τους γίνεται ανομοιόμορφα. Η διαφορά στην αλλαγή χρωματισμού είναι πιο έντονη όταν η πλύση επαναλαμβάνεται πέντε φορές - WCF/S5 και WACF/S5. Για το λόγο αυτό δεν είναι δυνατόν να βγουν ποσοτικά συμπεράσματα και έτσι η διαδικασία αυτή δε θα χρησιμοποιηθεί περαιτέρω.

Τα WCF και WACF που πλύθηκαν με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub> (εικ. 5.1 και 5.2), έχουν μία μικρή μεταβολή χρωματισμού, αλλά παρουσιάζουν το ομοιόμορφο στρώσιμο του χαλκού που είχαν και πριν την πλύση. Είναι έτσι εφικτό να γίνει εκτίμηση των αποτελεσμάτων της πλύσης και να χρησιμοποιηθούν τα δείγματα για περαιτέρω πειράματα που θα δείξουν εάν διατηρούν ή όχι τις αρχικές τους ιδιότητες.



**Εικόνα 5.2: Φωτογραφίες μάλλινων δειγμάτων με αλγινικό: RW, WACF, WACF/S1, WACF/S5, WACF/DC και WACF/ICO<sub>2</sub>.**

Βάση του προτύπου ISO 105-A02:1995 [255] και με τη χρήση της κλίμακας των γκρι προσδιορίζεται η αντοχή πρόσδεσης του χαλκού στην πλύση για τα υπό εξέταση υφάσματα. Από τον πιν. 5.2 προκύπτει ότι η αντοχή στην πλύση με ξηρά κάθαρση για το μεν WCF είναι πολύ καλή, βαθμός 4-5,

ενώ για το WACF είναι άριστη, βαθμός 5. Στην πλύση με υγρό CO<sub>2</sub> η συμπεριφορά και των δύο δειγμάτων είναι άριστη, βαθμός 5.

**Πίνακας 5.2: Αντοχή πρόσδεσης ιόντων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα με/χωρίς αλγινικό μετά από πλύση.**

Δείγμα	Αντοχή στην πλύση	
	Ξηρά κάθαρση	Υγρό CO <sub>2</sub>
<b>WCF</b>	4-5	5
<b>WACF</b>	4-5	5

#### 5.3.4 Αντοχή πρόσδεσης ιόντων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό μετά από τριβή.

Η αντοχή πρόσδεσης του χαλκού στην τριβή στα δείγματα WCF και WCAF προσδιορίζεται με τις μεθόδους της παρ. 4.2.7.

Η αντοχή χρωματισμού στην τριβή (ISO 105-A03:1995) για την ξηρή διαδικασία είναι άριστη, βαθμός 5, τόσο για το WCF όσο και για το WACF. Ίδια συμπεριφορά έχουν και τα δύο δείγματα στην υγρή διαδικασία τριβής, κατά την οποία υπάρχει ένα ελαφρύ λέκκισμα του υγρού μάρτυρα, με αποτέλεσμα ο βαθμός και των δύο να είναι 4-5, δηλαδή πολύ καλός (πιν. 5.3).

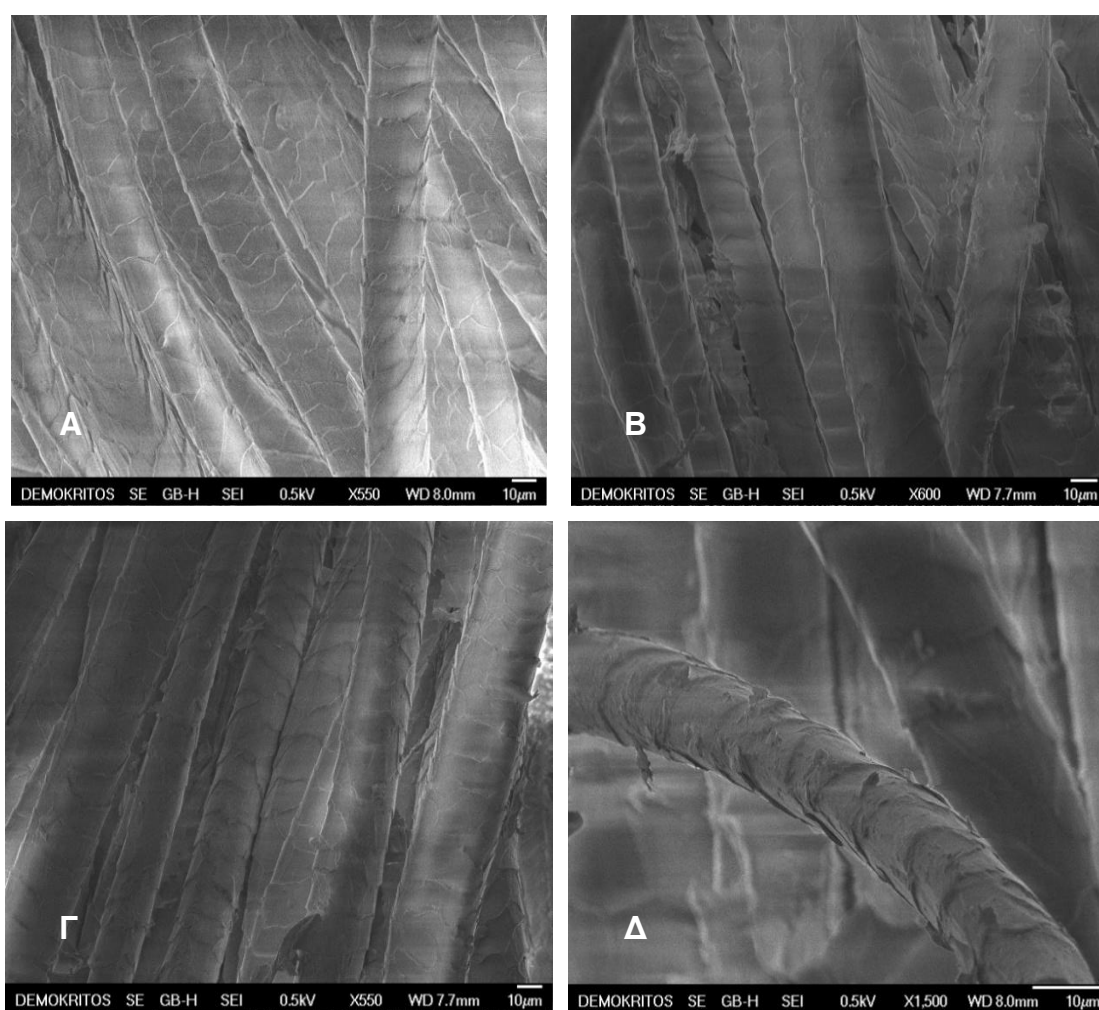
**Πίνακας 5.3: Αντοχή πρόσδεσης ιόντων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό μετά από τριβή.**

Δείγμα	Αντοχή χρωματισμού στην τριβή		Δείγμα	Αντίσταση στη φθορά (αριθμός στροφών)
	Ξηρή	Υγρή		
			<b>RW</b>	31100
<b>WCF</b>	5	4-5	<b>WCF</b>	31117
<b>WACF</b>	5	4-5	<b>WACF</b>	31400

Όσο αφορά την αντίσταση στη φθορά (ISO 12947-2:1998-Part 2), το δείγμα WCF παραμένει ανεπηρέαστο. Οι δύο κλωστές που απαιτούνται από τη δοκιμασία να σπάσουν, για το μεν ανεπεξέργαστο δείγμα σπάνε στις 31100 στροφές, ενώ για το WCF σπάνε στις 31117 στροφές. Ελαφρώς βελτιωμένη είναι η περίπτωση του δείγματος WACF με σπάσιμο των κλωστών στις 31400 στροφές (πιν. 5.3), διότι το αλγινικό σχηματίζει μια προστατευτική επικάλυψη επί των ινών του μαλλιού επιμηκύνοντας έτσι το χρόνο της φθοράς του.

### 5.3.5 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

Η επιφανειακή δομή των μάλλινων δειγμάτων μελετήθηκε με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Τα προς εξέταση δείγματα παρατηρήθηκαν ως έχει, χωρίς να επιχρυσωθούν. Στο μάλλινο δείγμα με αλγινικό - εικ. 5.3 (B) - παρατηρούνται κάποιες επιπλέον δομές σε σχέση με το ανεπεξέργαστο δείγμα - εικ. 5.3 (A). Οφείλονται πιθανώς στην κατά περιοχές αυξημένη συγκέντρωση του αλγινικού, που διαμορφώνει τοπικά κάποια λεπτά υμένα. Όπως αναμένεται αυτές οι δομές παραμένουν και μετά την προσρόφηση του χαλκού - εικ. 5.3 (Γ και Δ).



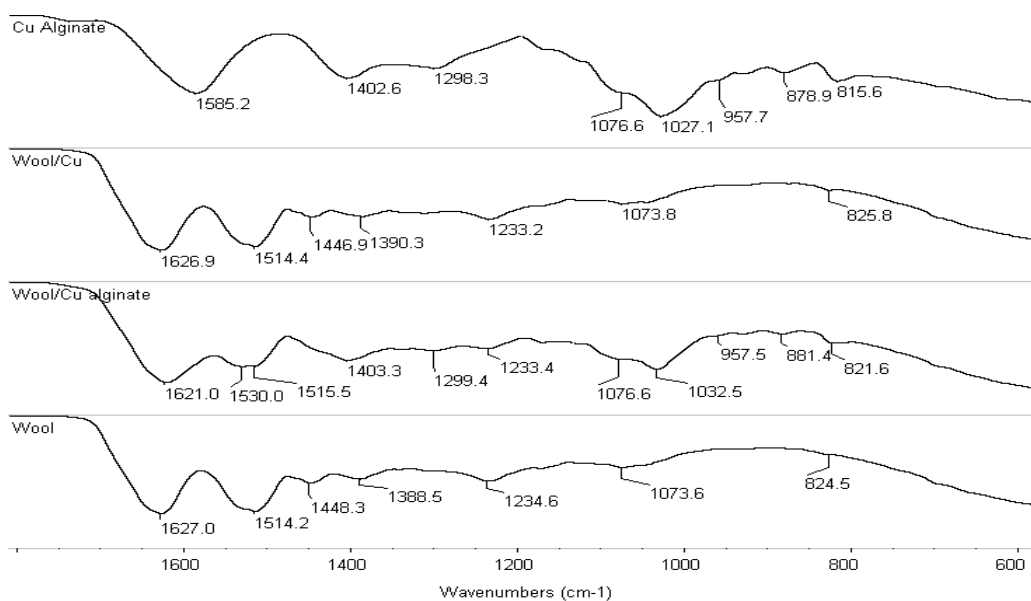
Εικόνα 5.3: Φωτογραφίες SEM: (A) RW, (B) WAF, (Γ) και (Δ) WACF.

### 5.3.6 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR).

Το σχ. 5.2 δείχνει τα φάσματα υπερύθρου από 1800 έως 600  $cm^{-1}$  των φινιρισμένων μάλλινων δειγμάτων με χαλκό και αλγινικό-χαλκό σε σύγκριση με



τα αντίστοιχα φάσματα ανεπεξέργαστου μαλλιού και αλγινικού-χαλκού. Η πρόσδεση του χαλκού στο μαλλί δεν αλλάζει σημαντικά τις κορυφές του μάλλινου δείγματος, όπως φαίνεται από τη σύγκριση των φασμάτων του ανεπεξέργαστου μαλλιού και του μάλλινου δείγματος με χαλκό. Ειδικότερα, οι χαρακτηριστικές κορυφές των πρωτεϊνών εμφανίζονται στα  $1627\text{ cm}^{-1}$  για το Αμίδιο I, ενδεικτικό των άλφα-ελικοειδών δομών που σχετίζονται με τη δόνηση έκτασης του C=O και δίνουν πληροφορίες για τον τρόπο που είναι δομημένος ο σκελετός του μορίου. Η κορυφή στα  $1515\text{ cm}^{-1}$  - Αμίδιο II - αντιστοιχεί σε δονήσεις κάμψης του N-H και δονήσεις έκτασης του C-N. Το Αμίδιο III στα  $1234\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στο συνδυασμό σύγχρονων δονήσεων έκτασης του C-N και κάμψης του N-H, με κάποια συνεισφορά από δονήσεις έκτασης του C-C και κάμψης του C=O. Παρά τις πολλές κοινές κορυφές με το φάσμα του μαλλιού, το φάσμα του χαλκού-αλγινικού έχει χαρακτηριστικές κορυφές που περιλαμβάνουν ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις COO<sup>-</sup> στα  $1585\text{ cm}^{-1}$  και  $1402\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα, δ(CCH)+δ(OCH) στα  $1298\text{ cm}^{-1}$ , έναν ώμο στα  $1027\text{ cm}^{-1}$  ο οποίος μπορεί να αποδοθεί στην κυκλική ομάδα O-C-O, δονήσεις έκτασης C-O του ουρονικού οξέος στα  $958\text{ cm}^{-1}$  και δόνηση παραμόρφωσης των C1-H των υπολειμμάτων β-μανουρονικού οξέως στα  $879\text{ cm}^{-1}$  [276].



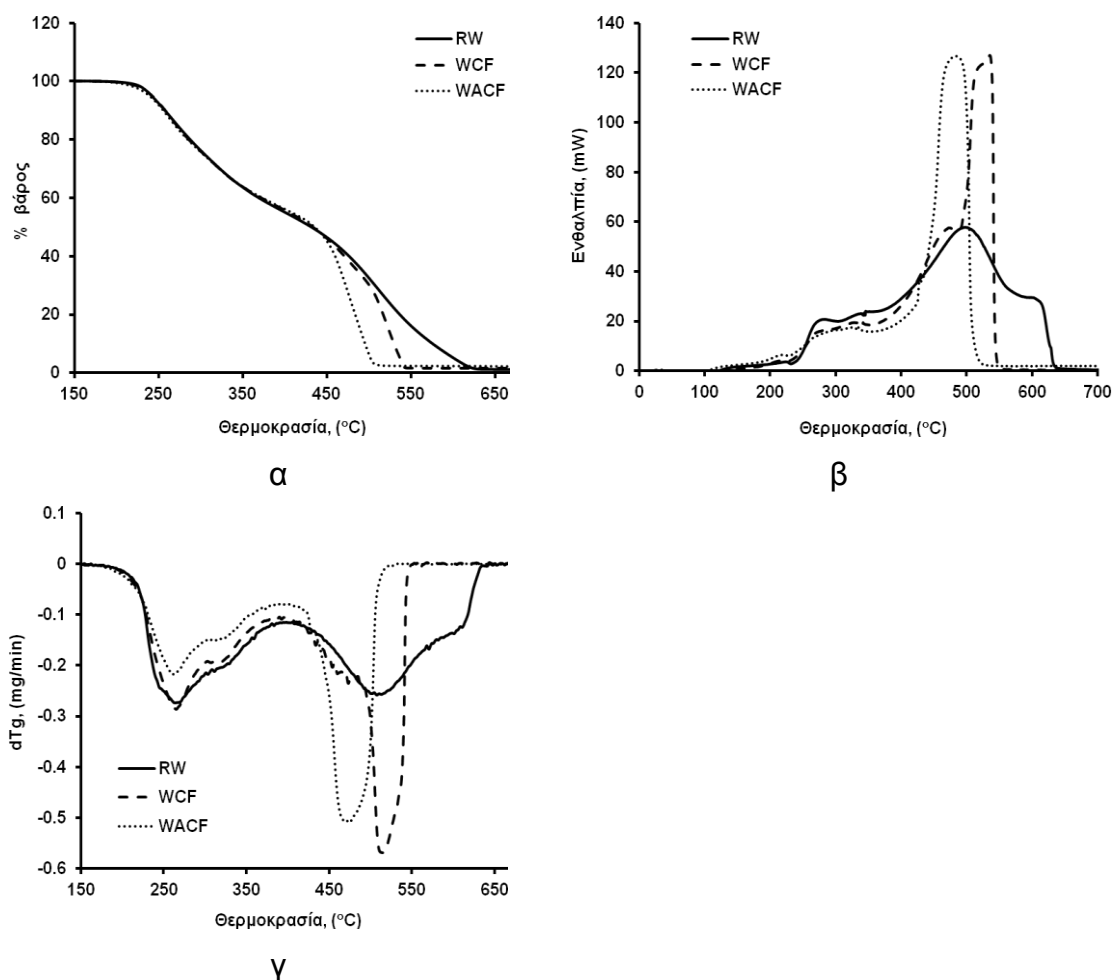
**Σχήμα 5.2. Φάσματα υπέρυθρου δειγμάτων RW, WCF, WACF και αλγινικού-χαλκού.**

Το φάσμα του μάλλινου δείγματος με αλγινικό-χαλκό είναι ένας συνδυασμός των παραπάνω, με χαρακτηριστικές κορυφές τόσο για το

ακατέργαστο μαλλί όσο και για το αλγινικό-χαλκό. Η χαρακτηριστική συμμετρική κορυφή του  $\text{COO}^-$  είναι εμφανής στα  $1403\text{ cm}^{-1}$  ενώ η συμμετρική κορυφή του  $\text{COO}^-$  δεν είναι ορατή λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε αλγινικό του WACF, καταλήγει όμως σε μία διεύρυνση της κορυφής του Αμιδίου Ι στα  $1621\text{ cm}^{-1}$ . Η παρουσία του αλγινικού είναι επίσης υπεύθυνη για τις κορυφές στα  $1299\text{ cm}^{-1}$ ,  $1032\text{ cm}^{-1}$ ,  $957\text{ cm}^{-1}$  και  $881\text{ cm}^{-1}$  που αποδίδονται στους πυρανοζικούς δακτυλίους και στα υπολείμματα του ουρονικού οξέος, τα οποία δεν υπάρχουν στο ανεπεξέργαστο μαλλί.

### 5.3.7 Θερμοσταθμική Ανάλυση και Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (TGA-DSC).

Στο σχ. 5.3 απεικονίζεται η σύγκριση των καμπυλών TGA και των αντίστοιχων μεταβολών ενθαλπίας των δειγμάτων RW, WAC και WACF.



Σχήμα 5.3. Διαγράμματα TGA-DSC δειγμάτων RW, WCF και WACF: (α) % βάρος, (β) ενθαλπία ( $\Delta H$ ), (γ)  $dTg$ .

Η καμπύλη TGA του ακατέργαστου μαλλιού είναι η χαρακτηριστική καμπύλη του υλικού, ενώ τα δείγματα με χαλκό δείχνουν το ίδιο θερμικό προφίλ μέχρι περίπου τους 450 °C. Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία τα δείγματα που περιέχουν χαλκό εμφανίζουν μειωμένη θερμική σταθερότητα, που πιθανόν να οφείλεται σε μία καταλυτική επίδραση των ιόντων του χαλκού ως αποτελέσματα της αύξησης της ποσότητας του χαλκού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αποσύνθεσης.

### 5.3.8 Μηχανικές ιδιότητες.

Στον πιν. 5.4 εμφανίζονται η τάση και η επιμήκυνση θραύσης των RW, WAC και WACF, στις διευθύνσεις του στημονιού και του υφάδιου. Γενικά, η επεξεργασία του μαλλιού με χαλκό και αλγινικό-χαλκό δε μεταβάλλει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες του υφάσματος. Συγκεκριμένα, όπως αναμενόταν, διαπιστώθηκε ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στις μηχανικές ιδιότητες μεταξύ RW και WCF. Η προσθήκη αλγινικού επιφέρει μία μικρή αύξηση επί της αντοχής στη θραύση του δείγματος WACF, 6.3 % για το στημόνι και 10.5 % για το υφάδι, σε σύγκριση με το ακατέργαστο μαλλί καθώς και μία μικρή μείωση της επιμήκυνσης στη θραύση, 2.5 % για το στημόνι και 3.2 % για το υφάδι.

Πίνακας 5.4: Μηχανικές ιδιότητες δειγμάτων RW, WCF και WACF.

Δείγμα		Τάση Θραύσης (MPa)		Επιμήκυνση Θραύσης (mm)	
		σ		σ	
RW	Στημόνι	20.82	0.14	56.7	1.23
	Υφάδι	18.56	0.12	43.7	1.74
WCF	Στημόνι	21.09	0.32	57.4	0.91
	Υφάδι	19.15	0.27	44.0	0.34
WACF	Στημόνι	22.14	0.43	55.3	1.23
	Υφάδι	20.52	0.25	42.3	0.51

### 5.3.9 Χρωματομετρία.

Με βάση τη διαδικασία της παρ. 4.2.9 χρωματομετρήθηκαν τα RW, WAC, WACF, καθώς και τα αντίστοιχα πλυμένα δείγματα με ξηρά κάθαρση

(WCF/DC, WACF/DC) και υγρό CO<sub>2</sub> (WCF/ICO<sub>2</sub>, WACF/ICO<sub>2</sub>).

Στην παρ. 5.3.2 αναφέρθηκε ότι η ποσότητα ιόντων χαλκού στο μάλλινο δείγμα με αλγινικό είναι μεγαλύτερη από αυτή του δείγματος χωρίς αλγινικό. Αυτό συμβαδίζει με τις τιμές της % Σχετικής Δύναμης του Χρώματος (*RCS*) που προκύπτουν από τη χρωματομέτρηση των αντίστοιχων δειγμάτων (εξ. 4.4). Το δείγμα WACF έχει *RCS* 253.2 % ενώ το WCF 249.5 % (πιν. 5.5). Επίσης, η μείωση του *RCS* των δειγμάτων που πλύθηκαν σε σχέση με τα αρχικά δείγματα συμβαδίζει με τη μικρή απώλεια ιόντων χαλκού που προκύπτει από τις δοκιμασίες αντοχής πρόσδεσης του χαλκού στην πλύση – παρ. 5.3.3.

Πίνακας 5.5: Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων RW, WCF, WACF και των αντίστοιχων πλυμένων δειγμάτων.

Δείγμα	K/S	RCS (%)	L*	a*	b*	ΔE* <sup>1</sup>
<b>RW</b>	0.323	100.0	85.56	-0.35	12.06	
<b>WCF</b>	0.806	249.5	72.79	-12.41	6.67	
<b>WCF/DC</b>	0.774	239.6	72.92	-11.93	6.56	0.51
<b>WCF/ICO<sub>2</sub></b>	0.779	241.3	72.97	-12.10	6.58	0.38
<b>WAF</b>	0.359	100.0	85.05	-0.47	12.72	
<b>WACF</b>	0.909	253.2	70.17	-14.83	5.01	
<b>WACF/DC</b>	0.887	247.1	70.56	-14.49	5.09	0.51
<b>WACF/ICO<sub>2</sub></b>	0.895	249.3	70.52	-14.82	5.13	0.37

<sup>1</sup> Η τιμή της Διαφοράς Χρώματος των πλυμένων δειγμάτων υπολογίζεται με δείγμα αναφοράς το αντίστοιχο μάλλινο δείγμα που δεν έχει πλυθεί – WCF και WACF.

Συγκεκριμένα, για τα δείγματα WCF παρατηρείται μείωση του *RCS* από 249.5 % για το δείγμα που δεν έχει πλυθεί σε 239.6 % και 241.3 % για τα δείγματα που πλύθηκαν με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub> αντίστοιχα. Για τα δείγματα WACF παρατηρείται μείωση του *RCS* από 253.2 % για το δείγμα που δεν έχει πλυθεί σε 247.1 % και 249.3 % για τα δείγματα που πλύθηκαν με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub> αντίστοιχα.

Η απώλεια των ιόντων χαλκού στα δείγματα που υποβάλλονται σε πλύση έχει ως αποτέλεσμα και τη μεταβολή της απόχρωσης των πλυμένων δειγμά-

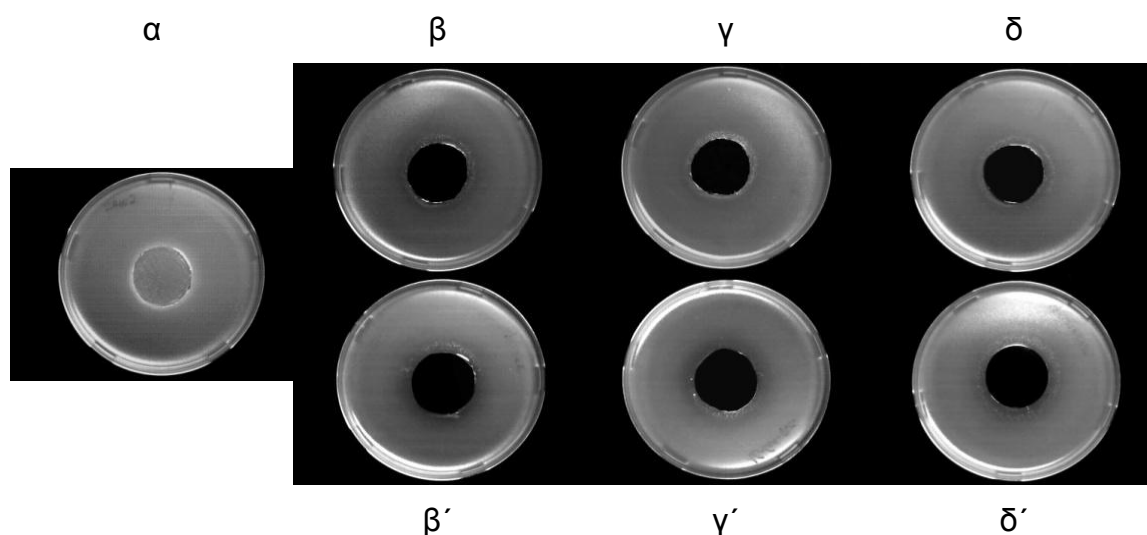
των, με τη μετατόπιση της χρωματικής συντεταγμένης  $a^*$  σε λιγότερο πράσινες περιοχές του χρωματικού χώρου CIEL\* $a^*b^*$  (πιν. 5.5). Για τα δείγματα WCF, από -12.41 για το δείγμα που δεν έχει πλυθεί μετατοπίζεται σε -11.93 και -12.10 για τα δείγματα που πλύθηκαν με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub>, αντίστοιχα, ενώ για τα δείγματα WACF, από -14.83 για το δείγμα που δεν έχει πλυθεί μετατοπίζεται σε -14.49 και -14.82 για τα δείγματα που πλύθηκαν με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub>, αντίστοιχα.

Παρατηρείται δε ότι η μετατόπιση της τιμής της χρωματικής συντεταγμένης  $a^*$  είναι μικρότερη για τα δείγματα που πλένονται με υγρό CO<sub>2</sub> έναντι αυτών που πλένονται με ξηρά κάθαρση, όπως αντίστοιχα μικρότερη είναι και η συνολική  $\Delta E^*$  των δειγμάτων αυτών σε σχέση με τα μη πλυμένα δείγματα. Συγκεκριμένα, για τα πλυμένα δείγματα με υγρό CO<sub>2</sub> η  $\Delta E^*$  είναι 0.38 και 0.37 για το WCF και WACF αντίστοιχα, ενώ για τα δείγματα που πλύθηκαν με ξηρά κάθαρση η  $\Delta E^*$  είναι 0.51 και για τα δύο δείγματα, λίγο μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των δειγμάτων που πλύθηκαν με υγρό CO<sub>2</sub>. Το αποτέλεσμα αυτό συμβαδίζει με αυτό του πιν. 5.2 της αντοχής πρόσδεσης του χαλκού στην πλύση, βάση του οποίου η πλύση με υγρό CO<sub>2</sub> δίνει καλύτερα αποτελέσματα από η πλύση με ξηρά κάθαρση.

### **5.3.10 Αντιβακτηριακές ιδιότητες κατά ISO 20645:2004 και AATCC 100-2004.**

Δείγματα WCF και WACF, καθώς και τα αντίστοιχα πλυμένα με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub>, υποβάλλονται σε πειράματα προσδιορισμού των αντιβακτηριακών τους ιδιοτήτων, χρησιμοποιώντας τις πρότυπες μεθόδους ISO 20645:2004 και AATCC 100-2004 (παρ. 4.2.10). Μάλλινα δείγματα (RW) τα οποία δεν έχουν χαλκό χρησιμοποιούνται ως δείγματα αναφοράς.

Στην εικ. 5.4 και στον πιν. 5.6 φαίνονται οι φωτογραφίες των τριβλίων και τα αποτελέσματα της μεθόδου ISO 20645:2004 αντιστοίχως. Στο κέντρο του κάθε τριβλίου τοποθετείται το προς εξέταση δείγμα, σε επαφή με το μέσο ανάπτυξης που περιέχει την καλλιέργεια των βακτηρίων *E. coli*. Στο τέλος της διαδικασίας εξετάζεται η ανάπτυξη ή όχι των βακτηρίων κάτω και περιμετρικά του δείγματος.



**Εικόνα 5.4:** Φωτογραφίες αποτελεσμάτων αντιβακτηριακής δράσης χαλκού σε μάλλινα υφάσματα σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 20645:2004: (α) RW, (β) WCF, (β') WACF, (γ) WCF/DC (γ') WACF/DC, (δ) WCF/CO<sub>2</sub> και (δ') WACF/CO<sub>2</sub>.

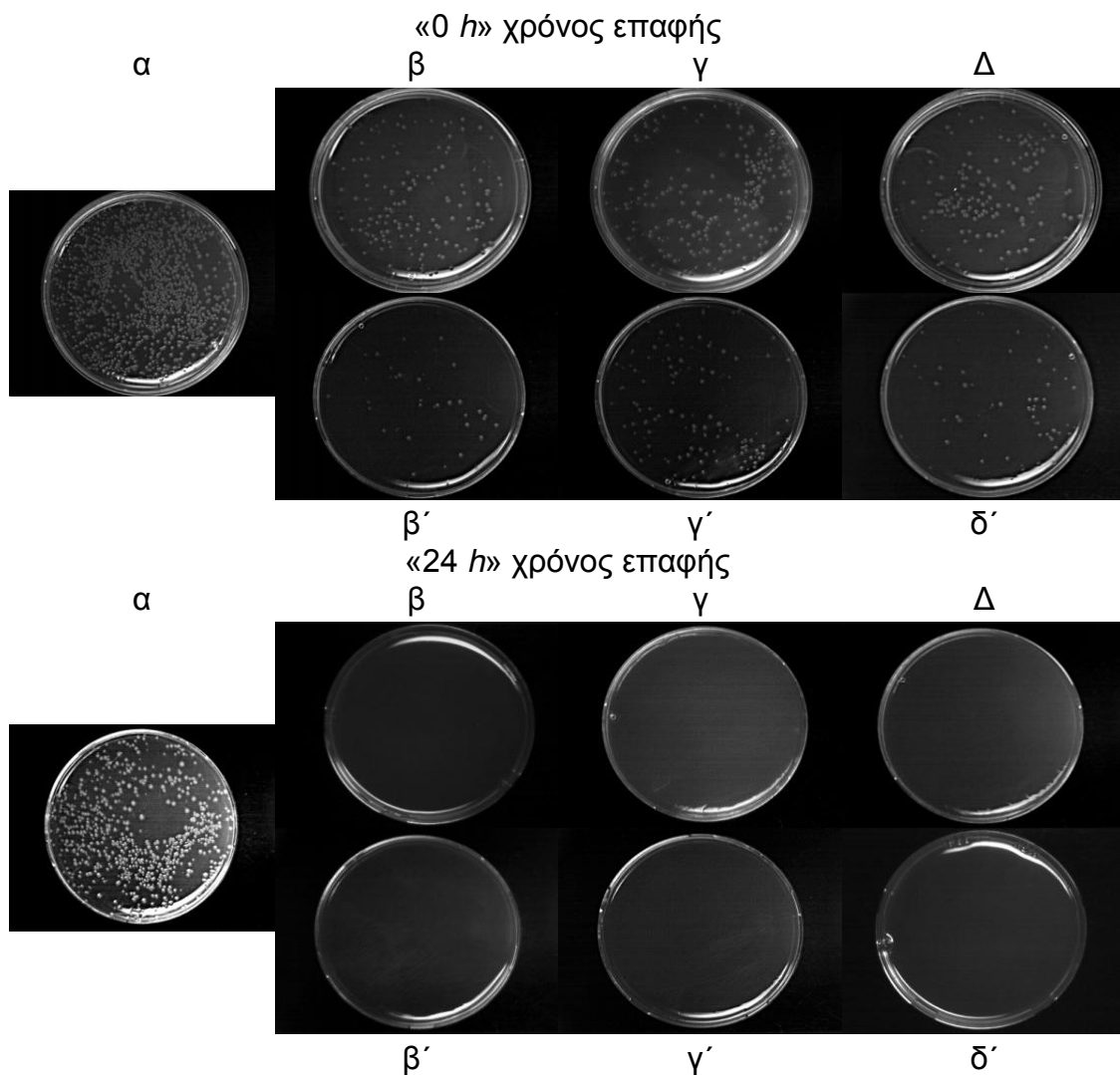
Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες των τριβλίων και αποτυπώνεται στον πιν. 5.6, κάτω από το δείγμα αναφοράς που δεν έχει χαλκό - εικ. 5.4 α - υπάρχει μέτρια ανάπτυξη των βακτηρίων, ενώ στα δείγματα που περιέχουν χαλκό - εικ. 5.4 β και β' - δεν υπάρχει ανάπτυξη των βακτηρίων υποδεικνύοντας την πολύ κα-λή αντιβακτηριακή του χαλκού. Η καλή αντιβακτηριακή δράση του χαλκού παραμένει και μετά τις κατεργασίες πλύσης που υποβάλλονται τα δείγματα, τόσο για την ξηρά κάθαρση - εικ. 5.4 γ και γ' - όσο και για το υγρό CO<sub>2</sub> - εικ. 5.4 δ και δ'.

**Πίνακας 5.6:** Αποτελέσματα αντιβακτηριακής δράσης χαλκού σε WCF, WACF και τα αντίστοιχα πλυμένα δείγματα, σύμφωνα με τη μέθοδο ISO 20645:2004.

Δείγμα	Ζώνη αναστολής (mm) Μέση τιμή	Ανάπτυξη	Εκτίμηση
RW	0	Μέτρια	Ανεπαρκές αποτέλεσμα
WCF	0-1	Καθόλου	Καλό αποτέλεσμα
WCF/DC	0-1	Καθόλου	Καλό αποτέλεσμα
WCF/CO <sub>2</sub>	0-1	Καθόλου	Καλό αποτέλεσμα
WACF	>1	Καθόλου	Καλό αποτέλεσμα
WACF/DC	>1	Καθόλου	Καλό αποτέλεσμα
WACF/CO <sub>2</sub>	>1	Καθόλου	Καλό αποτέλεσμα

Με βάση τη ζώνη αναστολής  $H$  που δημιουργείται περιμετρικά των εξεταζόμενων δειγμάτων προκύπτει ότι τα δείγματα με αλγινικό-χαλκό έχουν καλύτερη αντιβακτηριακή δράση από τα αντίστοιχα δείγματα που δεν έχουν αλγινικό, λόγω του μεγαλύτερου φορτίου ιόντων χαλκού. Στα δείγματα αλγινικού-χαλκού έχουμε ζώνη αναστολής  $>1\text{ mm}$  ενώ στα δείγματα χωρίς αλγινικό η ζώνη αναστολής είναι  $<1\text{ mm}$  (πιν. 5.6). Το παραπάνω αποτέλεσμα παραμένει και στα αντίστοιχα πλυμένα δείγματα.

Επειδή τα αποτελέσματα που δίνει η μέθοδος ISO 20645:2004 είναι ποιοτικά, τα ίδια δείγματα υποβλήθηκαν σε επιπλέον πειράματα προσδιορισμού της αντιβακτηριακής δράσης του χαλκού που περιέχουν με τη μέθοδο AATCC 100-2004.



**Εικόνα 5.5:** Φωτογραφίες αποτελεσμάτων αντιβακτηριακής δράσης χαλκού σε μάλλινα υφάσματα σύμφωνα με τη μέθοδο AATCC 100-2004 για «0 h» και «24 h» χρόνο επαφής: (α) RW, (β) WCF, (β') WACF, (γ) WCF/DC (γ') WACF/DC, (δ) WCF/ICO<sub>2</sub> και (δ') WACF/ICO<sub>2</sub>.

Στην εικ. 5.5 φαίνονται οι φωτογραφίες των τριβλίων και στον πιν. 5.7 τα ποσοτικά αποτελέσματα που δίνει η μέθοδος AATCC 100-2004. Από τις φωτογραφίες των τριβλίων της εικ. 5.5 είναι εμφανής η επίδραση του χαλκού, ακόμη και σε «0 h» χρόνο επαφής των βακτηρίων *E. coli* με το μάλλινο ύφασμα, είτε αυτό έχει επεξεργασθεί με αλγινικό είτε όχι. Στις φωτογραφίες των τριβλίων που αντιστοιχούν σε «24 h» χρόνο επαφής των βακτηρίων *E. coli* με το μάλλινο ύφασμα δεν υπάρχει καμία αποικία βακτηρίων, γεγονός που υποδηλώνει την άριστη αντιβακτηριακή δράση του χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό, ακόμη και μετά τις κατεργασίες πλύσης.

Στον πιν. 5.7 εμφανίζονται τα αριθμητικά αποτελέσματα της μεθόδου AATCC 100-2004. Οι τιμές των  $R_0$ ,  $R_{24}$  και  $K$  έχουν υπολογισθεί με δείγμα αναφοράς το ανεπεξεργαστο μάλλινο ύφασμα (RW).

Σε μηδενικό χρόνο επαφής η μείωση των αποικιών *E. coli* είναι 91.3 % και 97.7 % για το WCF και το WACF αντίστοιχα, ενώ σε «24 h» χρόνο επαφής η μείωση είναι 100 % και για τα δύο δείγματα.

**Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα αντιβακτηριακής δράσης χαλκού σε WCF, WACF και τα αντίστοιχα πλυμένα δείγματα, σύμφωνα με τη μέθοδο AATCC 100-2004.**

<b>Δείγμα</b>	<b>CFU στο ύφασμα σε «0 h» χρόνο επαφής</b>	<b><math>R_0</math> %</b>	<b>CFU στο ύφασμα σε «24 h» χρόνο επαφής</b>	<b><math>R_{24}</math> %</b>	<b><math>K</math> %</b>
<b>RW</b>	$1.502 \times 10^7$	-	$7.88 \times 10^5$	-	-
<b>WCF</b>	$1.3 \times 10^6$	91.3	0	100	100
<b>WCF/DC</b>	$2.09 \times 10^6$	86.1	0	100	100
<b>WCF/ICO<sub>2</sub></b>	$1.46 \times 10^6$	90.3	0	100	100
<b>WACF</b>	$3.4 \times 10^6$	97.7	0	100	100
<b>WACF/DC</b>	$1.05 \times 10^6$	93.0	0	100	100
<b>WACF/ICO<sub>2</sub></b>	$5.7 \times 10^6$	96.2	0	100	100

Ακόμη και μετά τις κατεργασίες πλύσης τα υλικά φαίνεται ότι διατηρούν τις αντιβακτηριακές τους ιδιότητες. Για «0 h» χρόνο επαφής υπάρχει μία μικρή μείωση της βακτηριοστατικής αποτελεσματικότητας  $R_0$  έπειτα από την πλύση με ξηρά κάθαρση, από 91.3 % σε 86.1 % για το WCF και από 97.7 % σε 93.0 % για το WACF, λόγω της αποδέσμευσης ιόντων χαλκού. Η πλύση με υγρό



CO<sub>2</sub> μειώνει ελάχιστα την τιμή του  $R_0$ , από 91.3 % σε 90.3% για το WCF και από 97.7 % σε 96.2 % για το WACF, κάτι που αναμένονταν λόγω της ελάχιστης διαφοράς που έχουν τα πλυμένα από τα αρχικά δείγματα όσο αφορά την ποσότητα ιόντων χαλκού που περιέχουν, όπως προκύπτει και από τα αποτελέσματα της αντοχής στην πλύση και της χρωματομέτρησης. Για «24 h» χρόνο επαφής η βακτηριοστατική αποτελεσματικότητα  $R_{24}$  όλων των πλυμένων δειγμάτων είναι άριστη -  $R_{24} = 100$  %.

Η ποσότητα ιόντων χαλκού στα μάλλινα δείγματα χωρία και με αλγινικό, ακόμη και στα αντίστοιχα πλυμένα δείγματα, αποδεικνύεται ικανή για να εξαφανίσει όλο τον πληθυσμό των βακτηρίων, όπως φαίνεται από την τιμή  $K$  % που αντιστοιχεί στη βακτηριοκτόνο αποτελεσματικότητα του χαλκού.

### 5.3.11 Συμπεράσματα.

Η αντιμικροβιακή δραστηριότητα διαφόρων ουσιών που ενσωματώνονται στα υφάσματα εκφράζεται με την επιβράδυνση του ρυθμού ανάπτυξης των βακτηρίων ή από το ποσοστό επιβίωσης των βακτηρίων με την πάροδο του χρόνου. Αξίζει να σημειωθεί ότι είναι λίγες οι ουσίες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε υφάσματα και έχουν την ικανότητα να μειώσουν σε μεγάλο ποσοστό τον πληθυσμό των βακτηρίων και μάλιστα σε μικρό χρόνο, κάτω των 10 λεπτών [21]. Προηγούμενες μελέτες σε μαλλί που επεξεργάστηκε με χιτοσάνη και χρωστική χένας έδειξαν 95 % μείωση του πληθυσμού των βακτηρίων *E. coli* [277], ενώ μαλλί που τροποποιήθηκε με επεξεργασία τανικού οξέος ή με ακετυλίωση με EDTA [278] και στη συνέχεια ενσωματώθηκαν ιόντα χαλκού και αργύρου δεν εμφάνισε καμία αντιβακτηριακή δραστηριότητα ενάντια σε *E. coli*. Σε άλλες μελέτες, μαλλί επεξεργασμένο με νανοσωματίδια αργύρου διάφορων σχημάτων έδειξε μείωση των αποικιών *E. coli* κατά 76.92 %, 98.46 % και 93.84 % ανάλογα με το σχήμα των νανοσωματιδίων [279], ενώ μαλλί με άργυρο ενσωματωμένο σε νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub> έδειξε μείωση των αποικιών *E. coli* κατά 90 %.

Στην παρούσα μελέτη, ιόντα χαλκού χρησιμοποιήθηκαν ως αντιβακτηριακή ουσία σε μάλλινο ύφασμα. Το υλικό που προέκυψε έχει πολύ καλές αντιβακτηριακές ιδιότητες, διατηρώντας παράλληλα τις υπόλοιπες κλωστού-

φαντουργικές του ιδιότητες. Για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του παραπάνω υλικού, το μάλλινο ύφασμα επεξεργάστηκε με αλγινικό, το οποίο αυξάνει περίπου 33 % τη ροφητική ικανότητα του μαλλιού σε ιόντα χαλκού και βελτιώνει τη σταθερότητα σύνδεσης του χαλκού στο ύφασμα, δυσκολεύοντας έτσι την απομάκρυνσή του κατά τις κατεργασίες πλύσης και τριβής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το μάλλινο ύφασμα με φινίρισμα αλγινικού-χαλκού να έχει άριστες αντιβακτηριακές ιδιότητες (βακτηριοστατική και βακτηριοκτόνο αποτελεσματικότητα), μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά και ελαφρώς αυξημένη μηχανική αντοχή σε σχέση με το μάλλινο ύφασμα με χαλκό.

#### **5.4 Ανάπτυξη πρότυπης μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού αντιβακτηριακών ιδιοτήτων με τη μέθοδο φθορισμού της Chl $\alpha$ των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942.**

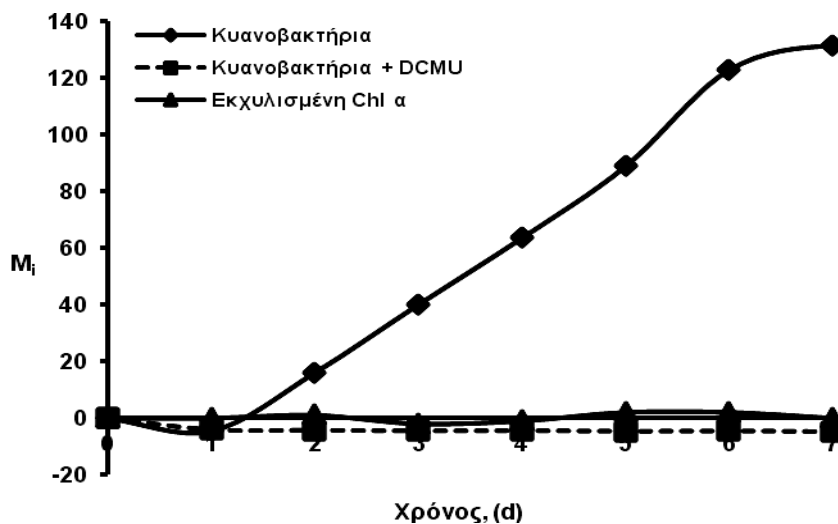
##### **5.4.1 Ανάπτυξη μεθόδου.**

Για την ανάπτυξη της μεθόδου χρησιμοποιούνται κυανοβακτήρια *Synechococcus* sp. PCC7942, η καλλιέργεια των οποίων αναπτύσσεται σύμφωνα με την παρ. 4.1.8. Αρχικά, για να αποδειχθεί ότι η αύξηση της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  που περιέχουν τα κυανοβακτήρια αντιστοιχεί σε παράλληλη αύξηση του πληθυσμού των ενεργών κυττάρων, τοποθετούνται δύο ποσότητες κυανοβακτηρίων πάνω σε μάλλινο ανεπεξέργαστο ύφασμα, οι οποίες περιέχουν από 2.6  $\mu\text{g}$  Chl  $\alpha$  (παρ. 4.2.10.γ). Στο δεύτερο δείγμα, πριν την τοποθέτηση των κυανοβακτηρίων στο ύφασμα, προστίθενται 20  $\mu\text{M}$  DCMU. Παράλληλα τοποθετείται σε ίδιο ύφασμα Chl  $\alpha$  εκχυλισμένη από κυανοβακτήρια [246], ποσότητας ίσης με την ποσότητα Chl  $\alpha$  που περιέχει το κάθε δείγμα κυανοβακτηρίων που έχει ήδη τοποθετηθεί στο ύφασμα, δηλ. 2.6  $\mu\text{g}$ . Ακολούθως, μετريέται η τιμή φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  των τριών παραπάνω δειγμάτων συναρτήσει του χρόνου.

Το DCMU είναι ένας ειδικός και ευαίσθητος αναστολέας της φωτοσυνθετικής ροής ηλεκτρονίων. Έχει την ιδιότητα να προσλαμβάνει τα ηλεκτρόνια που παράγονται κατά τη φωτόλυση του νερού από το ΦΣ II, κατά τη μεταφορά τους

από την πλαστοκινόνη A ( $Q_A$ ) στην πλαστοκινόνη B ( $Q_B$ ). Με αυτόν τον τρόπο διακόπτεται η αλυσίδα μεταφοράς των ηλεκτρονίων στη φωτοσύνθεση και εμποδίζεται η ικανότητα των κυττάρων να μετατρέψουν τη φωτεινή ενέργεια που προσλαμβάνουν σε χημική ενέργεια (ATP και αναγωγικό δυναμικό). Έτσι, τα κύτταρα σταματούν να λειτουργούν και να πολλαπλασιάζονται.

Στο σχ. 5.4 απεικονίζεται η ανά ημέρα μεταβολή της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$ , i) κυανοβακτηρίων-μαρτύρων - γραμμή με δείκτη  $\blacklozenge$ , ii) κυανοβακτηρίων των οποίων η φωτοσυνθετική τους λειτουργία έχει ανασταλλεί (κυανοβακτήρια + DCMU) - γραμμή με δείκτη  $\blacksquare$  και iii) απομονωμένης Chl  $\alpha$  (εκχύλιση Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων) - γραμμή με δείκτη  $\blacktriangle$ , που βρίσκονται σε μάλλινο ανεπεξέργαστο ύφασμα.



Σχήμα 5.4. Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού  $F_0$  Chl  $\alpha$ , σε μάλλινο ανεπεξέργαστο ύφασμα.

Τα κυανοβακτήρια που τοποθετήθηκαν στο ύφασμα χωρίς DCMU έδειξαν αύξηση της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  συναρτήσει του χρόνου, που προκύπτει από τον απρό-

σκοπτο πολλαπλασιασμό τους. Τα κυανοβακτήρια παρουσία DCMU, όπως ήδη αναφέρθηκε, αναστέλλουν τη φωτοσυνθετική τους λειτουργία, συνεπώς και την ικανότητα που έχουν να πολλαπλασιάζονται, γεγονός που αντανακλάται και στη μη μεταβολή της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  που περιέχουν. Επιπροσθέτως η εκχυλισμένη Chl  $\alpha$  διατηρεί σταθερή την τιμή φθορισμού  $F_0$  σε αυτό το διάστημα.

Από το σχ. 5.4 προκύπτει σαφώς ότι μόνο τα φωτοσυνθετικά ενεργά κυανοβακτήρια έχουν την ικανότητα να πολλαπλασιάζονται και να αυξάνουν

την τιμή φθορισμού τους  $F_0$  και όχι τα κυανοβακτήρια στα οποία έχουμε αναστείλει τη φωτοσυνθετική λειτουργία (κυανοβακτήρια + DCMU). Επιπροσθέτως, η τιμή φθορισμού  $F_0$  της εκχυλισμένης Chl  $\alpha$  (δηλ. νεκρά κύτταρα) παραμένει σταθερή. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι αύξηση του  $F_0$  παρατηρείται μόνο στα ενεργά κυανοβακτήρια και όχι σε οποιαδήποτε άλλη μορφή της Chl  $\alpha$ , δηλαδή φωτοσυνθετικά ανενεργά ή νεκρά κύτταρα.

Σημειώνεται, επίσης, ότι παρόλο που τα κυανοβακτήρια με DCMU αναστέλλουν τη φωτοσυνθετική τους λειτουργία και τελικά νεκρώνονται, η Chl  $\alpha$  που περιέχουν δεν καταστρέφεται αμέσως και γι' αυτό συνεχίζει να φθορίζει.

#### **5.4.2 Προσδιορισμός αντιβακτηριακών ιδιοτήτων με βάση τη μέθοδο φθορισμού της Chl $\alpha$ των κυανοβακτηρίων.**

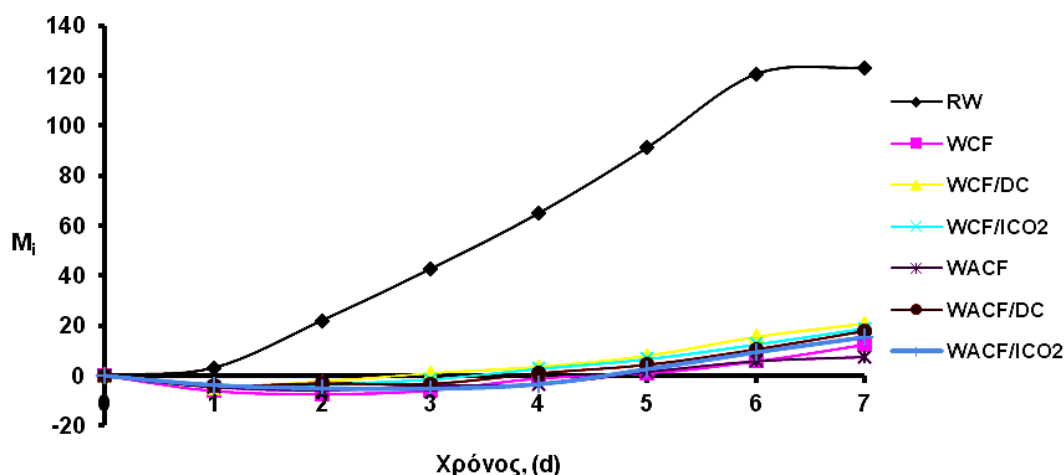
Έχοντας δείξει ότι η αύξηση της τιμή φθορισμού  $F_0$  αντιστοιχεί σε παράλληλη αύξηση του πληθυσμού των ενεργών βακτηρίων, οδηγούμαστε στη μελέτη των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων των μάλλινων υφασμάτων με χαλκό και αλγινικό-χαλκό χρησιμοποιώντας τη νέα μέθοδο φθορισμού της Chl  $\alpha$  των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC 7942 και στη σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των πρότυπων μεθόδων ISO 20645:2004 και AATCC 100-2004 (παρ. 5.3.10).

Έτσι, σε δείγματα WCF και WACF καθώς και στα αντίστοιχα δείγματα που έχουν πλυθεί με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub> τοποθετείται καλλιέργεια κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942, σύμφωνα με τη διαδικασία της παρ. 4.2.10.γ. Ανεπεξέργαστα μάλλινα δείγματα (RW) χρησιμοποιούνται ως δείγματα αναφοράς. Τα πειράματα επαναλαμβάνονται δέκα φορές και για καθένα χρησιμοποιείται νέα καλλιέργεια κυανοβακτηρίων.

Για χρόνο επαφής «0 h» της καλλιέργειας με το ύφασμα και εν συνεχεία κάθε 24 h μετρείται η τιμή φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  της αποικίας των κυανοβακτηρίων κάθε δείγματος και υπολογίζεται η εκάστοτε ημερήσια μεταβολή  $M_i$  της τιμής φθορισμού  $F_0$  για τα δέκα πειράματα, σύμφωνα με την εξ. 4.9.

Στο σχ. 5.5 απεικονίζονται γραφικά οι τιμές του μέσου όρου της ημερήσιας μεταβολής  $M_i$  της τιμής φθορισμού  $F_o$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων που βρίσκονται στα παραπάνω μάλλινα δείγματα συναρτήσει του χρόνου. Οι τιμές παρουσιάζονται αριθμητικά στον πιν. Π.ΙΙ.1.

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται μία συνεχής αύξηση της τιμής της ημερήσιας μεταβολή  $M_i$  της τιμής φθορισμού  $F_o$  των κυανοβακτηρίων που βρίσκονται στο ανεπεξέργαστο μάλλινο ύφασμα, η οποία οφείλεται στην αύξηση του πληθυσμού των κυανοβακτηρίων. Στα υπόλοιπα δείγματα παρατηρείται μία μικρή αύξηση της τιμής  $M_i$  έπειτα από επτά ημέρες, η οποία είναι ελάχιστα πιο αυξημένη στα δείγματα που έχουν πλυθεί.



Σχήμα 5.5. Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού  $F_o$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων σε: RW, WCF, WACF, WCF/DC, WACF/DC, WCF/ICO<sub>2</sub> και WACF/ICO<sub>2</sub>.

Τα παραπάνω αποτυπώνονται στις τιμές του Δείκτη Βακτηριακής Προστασίας (ΔΒΠ)  $\Pi_7$  του εκάστοτε δείγματος, ο οποίος υπολογίζεται σύμφωνα με την εξ. 4.10 (πιν. 5.8)

Πίνακας 5.8: Τιμές ΔΒΠ  $\Pi_7$  δειγμάτων WCF, WACF, WCF/DC, WACF/DC, WCF/ICO<sub>2</sub> και WACF/ICO<sub>2</sub>.

	WCF	WCF/DC	WCF/ICO <sub>2</sub>	WACF	WACF/DC	WACF/ICO <sub>2</sub>
$\Pi_7$	89.9	82.9	84.5	93.9	85.7	87.7

Το WACF που έχει τη μεγαλύτερη ποσότητα ιόντων χαλκού έχει τον καλύτερο ΔΒΠ -  $\Pi_7 = 93.9$  - και ακολουθεί το WCF -  $\Pi_7 = 89.9$ . Το αποτέλεσμα

αυτό συμβαδίζει με τα αποτελέσματα που έχουν δώσει οι δύο πρότυπες μέθοδοι προσδιορισμού της αντιβακτηριακής δράσης ISO 20645:2004 και AATCC 100-2004 (παρ. 5.3.10).

Όπως βρέθηκε από την αντοχή πρόσδεσης των ιόντων χαλκού στο WCF και στο WACF μετά από πλύση (παρ. 5.3.3) και από τη χρωματομέτρηση των αντίστοιχων δειγμάτων (παρ. 5.3.9), τα πλυμένα δείγματα χάνουν ιόντα χαλκού. Η απώλεια αυτή συμβαδίζει επίσης με τη μείωση του ΔΒΠ τους (πιν. 5.8). Μάλιστα, η μεγαλύτερη απώλεια ιόντων που έχουν τα δείγματα που πλένονται με ξηρά κάθαρση σε σχέση με αυτά που πλένονται με υγρό CO<sub>2</sub>, είναι αντίστοιχη και με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του ΔΒΠ τους.

Έτσι, ο ΔΒΠ του WCF μειώνεται από  $\Pi_7 = 89.9$  σε  $\Pi_7 = 82.9$  και  $\Pi_7 = 84.5$  όταν πλένεται με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub> αντίστοιχα, ενώ ο αντίστοιχος ΔΒΠ του WACF μειώνεται από  $\Pi_7 = 93.9$  σε  $\Pi_7 = 85.7$  και  $\Pi_7 = 87.7$ . Προκύπτει, λοιπόν, και με αυτή τη μέθοδο προσδιορισμού αντιβακτηριακής δράσης, ότι η πλύση με υγρό CO<sub>2</sub> δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με η πλύση με ξηρά κάθαρση.

#### **5.4.3 Συμπεράσματα.**

Αναπτύχθηκε μία νέα μέθοδο ποσοτικού προσδιορισμού της αντιβακτηριακής δράσης των ιόντων χαλκού που προσροφήθηκε σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό. Συγκεκριμένα, η μέθοδος αυτή συνδυάζει την τιμή φθορισμού βάσης  $F_0$  της χλωροφύλλης  $a$  που έχουν τα κυανοβακτήρια με την αύξηση του πληθυσμού τους.

Σε σχέση με τις μεθόδους που δίνουν ποσοτικά αποτελέσματα είναι εφαρμόσιμη για την ταυτόχρονη αξιολόγηση της αντιβακτηριακής δράσης σε πολλά δείγματα, δεν απαιτεί μεγάλο χρόνο για τη λήψη των αποτελεσμάτων και έχει χαμηλό κόστος εφαρμογής. Η κάθε μέτρηση διαρκεί λιγότερο από 10 sec και δεν επηρεάζεται από την υποκειμενικότητα του εκάστοτε αναλυτή. Συγκρινόμενη με τις ποιοτικές μεθόδους που βασίζονται στη διάχυση της ουσίας στο άγαρ, δεν υπάρχουν οι περιορισμοί i) της συμβατότητας της αντιβακτηριακής ουσίας με το άγαρ, μιας και δεν είναι απαραίτητη η χρήση

θρεπτικού υλικού και ii) του ειδικού βάρους του υπό εξέταση υλικού.

Η εν λόγω μέθοδος, παρ' όλο που απαιτούνται επτά ημέρες για τον υπολογισμό του Δείκτη Βακτηριακής Προστασίας, είναι σχετικά ταχύτερη από τις αντίστοιχες ποσοτικές μεθόδους διότι: i) με μία μόνο σειρά πειραμάτων προσδιορίζεται η τιμή του ΔΒΠ και δεν απαιτείται επανάληψη των πειραμάτων με κατάλληλες αραιώσεις για να αξιολογηθούν τα δείγματα και ii) είναι δυνατόν να εκτελεστούν ταυτόχρονα όμοιες σειρές πειραμάτων για καλύτερη επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Τα κυριότερα, όμως, πλεονεκτήματα της νέας μεθόδου είναι ότι: i) οι μετρήσεις καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων γίνονται με τα βακτήρια να είναι σε συνεχή επαφή με την επιφάνεια που έχει την αντιβακτηριακή ουσία, χωρίς να απαιτούνται ειδικές συνθήκες για την ανάπτυξη των βακτηρίων, ii) ο προσδιορισμός της βακτηριακής προστασίας μπορεί να γίνει σε συνθήκες οι οποίες προσομοιάζουν τις εκάστοτε συνθήκες χρήσης του προϊόντος και iii) ο ΔΒΠ είναι μοναδικός για κάθε αντιβακτηριακή ουσία σε συγκεκριμένο υλικό και αποτελεί μέτρο σύγκρισης.

Επιπλέον, είναι δυνατόν να εφαρμοστεί στον προσδιορισμό της βακτηριακής προστασίας οποιουδήποτε υλικού όπως μεταλλικού, ξύλινου, υάλινου, πλαστικού, κλωστοϋφαντουργικού (υφάνσιμου και μη υφάνσιμου) κ.α., καθώς και για οποιαδήποτε αντιβακτηριακή ουσία (οργανική, ανόργανη, φυσική ή συνθετική).

## **5.5 Ισόθερμες προσρόφησης χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό.**

### **5.5.1 Προσδιορισμός ποσότητας χαλκού στα μάλλινα υφάσματα.**

Προζυγισμένα μάλλινα δείγματα και μάλλινα δείγματα με αλγινικό εμβαπτίζονται σε διαλύματα ένυδρου άλατος  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  και ακολουθείται η διαδικασία της παρ. 4.1.4. Η αρχική συγκέντρωση των ιόντων χαλκού στα διαλύματα είναι 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 2000, 3000, 4000 και 5000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  για τα μάλλινα δείγματα, ενώ για τα δείγματα με αλγινικό είναι 500, 750, 1500,

3500 και 5000  $mg \cdot L^{-1}$ . Σε συγκεντρώσεις ιόντων χαλκού μικρότερες από 500  $mg \cdot L^{-1}$  το αλγινικό δε δημιουργεί σταθερές πηκτές και για το λόγο αυτό δε χρησιμοποιήθηκαν. Η συγκέντρωση των ιόντων χαλκού στα αρχικά και τελικά διαλύματα προσδιορίζεται με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης και οι ισόθερμες προσρόφησης υπολογίζονται σύμφωνα με την εξ. 4.2 (παρ. 4.2.4). Στους πιν. 5.9 και 5.10 φαίνονται οι ποσότητες ιόντων χαλκού που έχουν προσροφηθεί ανά  $g$  ξηρού μάλλινου υφάσματος χωρίς/με αλγινικό αντίστοιχα, σε συνθήκες ισορροπίας με θερμοκρασία 25 °C και pH 4.5, καθώς και η τελική συγκέντρωση των ιόντων χαλκού στο διάλυμα.

Πίνακας 5.9: Ποσότητα ιόντων χαλκού ανά  $g$  ξηρού μάλλινου υφάσματος.

Αρχική συγκέντρωση $Cu^{2+}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	Τελική συγκέντρωση $Cu^{2+}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	Συγκέντρωση $Cu^{2+}$ στο μάλλινο ύφασμα ( $mg \cdot g^{-1}$ )
50	57.1	1.92
100	141.1	2.66
250	222.2	3.21
500	410.0	3.94
750	660.7	4.45
1000	889.2	4.85
2000	1791.2	6.15
3000	2793.6	6.28
4000	3762.0	6.21
5000	4832.3	6.33

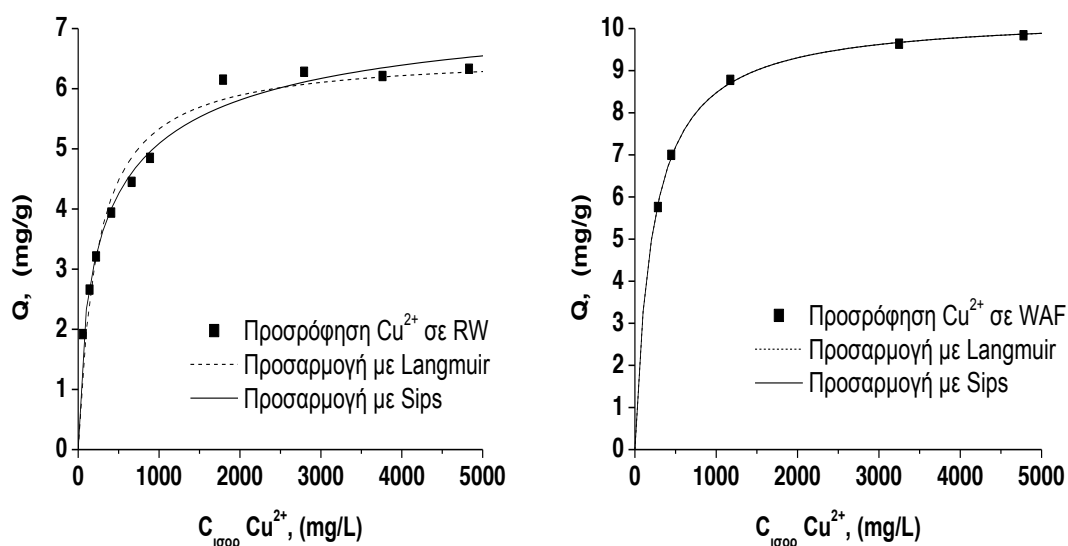
Πίνακας 5.10: Ποσότητα ιόντων χαλκού ανά  $g$  ξηρού μάλλινου υφάσματος με αλγινικό.

Αρχική συγκέντρωση $Cu^{2+}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	Τελική συγκέντρωση $Cu^{2+}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	Συγκέντρωση $Cu^{2+}$ στο μάλλινο ύφασμα με αλγινικό ( $mg \cdot g^{-1}$ )
500	282.99	5.76
750	446.85	7.00
1500	1173.90	8.78
3500	3248.32	9.64
5000	4778.10	9.84



Για την ανάλυση των δεδομένων της προσρόφησης και τη μαθηματική περιγραφή του φαινομένου εφαρμόστηκαν δύο ευρέως διαδεδομένα μαθηματικά μοντέλα, το μοντέλο Langmuir και το μοντέλο Sips. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων καθώς και η εκτίμηση της αποτελεσματικότητάς τους, έγινε με μη γραμμική προσαρμογή με τη βοήθεια του λογισμικού Microcal Origin<sup>®</sup> 7.5.

Στο σχ. 5.6 απεικονίζεται η σχέση μεταξύ της ποσότητας των ιόντων χαλκού που έχουν προσροφηθεί ανά μονάδα ξηρής μάζας μάλλινου υφάσματος χωρίς/με αλγινικό και της συγκέντρωσης των ιόντων χαλκού σε συνθήκες ισορροπίας με θερμοκρασία 25 °C και pH 4.5.



**Σχήμα 5.6.** Ισόθερμες προσρόφησης ιόντων χαλκού σε RW και WAF. Μη γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τα μαθηματικά μοντέλα Langmuir και Sips.

Στον πιν. 5.11 συνοψίζονται οι κινητικές παράμετροι, οι συντελεστές προσαρμογής των μοντέλων καθώς και οι υπολογισθείσες μέγιστες ποσότητες προσρόφησης για τα μοντέλα Langmuir και Sips.

**Πίνακας 5.11:** Τιμές παραμέτρων προσρόφησης ιόντων χαλκού σε RW και WAF, σύμφωνα με τα μαθηματικά μοντέλα Langmuir και Sips.

Δείγμα	Langmuir			Sips			
	R <sup>2</sup>	Q	b	R <sup>2</sup>	Q	b	n
WCF	0.9610	6.58	0.004	0.9858	7.74	0.003	1.54
WCAF	0.9987	10.32	0.005	0.9987	10.32	0.005	1.00

Από τον πιν. 5.11, με βάση τις τιμές των συντελεστών προσαρμογής ( $R^2$ ) παρατηρείται πως η προσρόφηση ιόντων χαλκού στο μάλλινο δείγμα περιγράφεται καλύτερα από το μαθηματικό μοντέλο Sips, ενώ για το μάλλινο δείγμα με αλγινικό τα μαθηματικά μοντέλα Langmuir και Sips δίνουν τις ίδιες τιμές παραμέτρων.

Από τις τιμές της παραμέτρου  $b$  προκύπτει ότι το δείγμα με αλγινικό έχει μεγαλύτερη συνάφεια με τα ιόντα χαλκού. Επίσης, προσροφά μεγαλύτερη ποσότητα ιόντων χαλκού, καθώς το αλγινικό μπορεί να προσροφήσει έως  $172.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  ιόντα χαλκού [275]. Όπως προκύπτει από τον πιν. 5.11 η μέγιστη ροφητική ικανότητα του μαλλιού είναι  $7.74 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , ενώ με την προσθήκη αλγινικού αυξάνει κατά 33.3 %, ήτοι σε  $10.32 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τον υπολογισμό της ποσότητας αλγινικού που έχει προστεθεί στο μάλλινο ύφασμα και είναι περίπου 2 % (παρ. 5.3.1).

### **5.5.2 Χρωματομέτρηση μάλλινων δειγμάτων χωρίς/με αλγινικό με αυξανόμενες συγκεντρώσεις χαλκού.**

Τα μάλλινα δείγματα χωρίς/με αλγινικό, τα οποία προήλθαν από τις αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης ιόντων χαλκού, χρωματομετρήθηκαν με τη μέθοδο της παρ. 4.2.9. Οι χρωματικές τους συντεταγμένες στο χρωματικό χώρο  $CIE L^*a^*b^*$ , η % Σχετική Δύναμη του Χρώματος και η Διαφορά Χρώματος που υπολογίζονται βάση των εξ. 4.4 και 2.11 αντίστοιχα, εμφανίζονται στον πιν. 5.12 για τα μάλλινα υφάσματα χωρίς αλγινικό και στον πιν. 5.13 για τα μάλλινα υφάσματα με αλγινικό.

Όσο αυξάνεται η ποσότητα των ιόντων χαλκού στα μάλλινα δείγματα χωρίς/με αλγινικό παρατηρείται αύξηση της % Σχετικής Δύναμης του Χρώματος  $RCS$  και της Διαφοράς Χρώματος  $\Delta E^*$  σε σχέση με το ακατέργαστο μάλλινο δείγμα. Παράλληλα, έχουμε μετατόπιση της χρωματικής συντεταγμένης  $a^*$  σε πιο πράσινες περιοχές του χρωματικού χώρου  $CIE L^*a^*b^*$ . Συγκεκριμένα, η τιμή  $a^*$  από -0.35 φθάνει στο -12.71 για τα μάλλινα δείγματα χωρίς αλγινικό και στο -13.59 για τα μάλλινα δείγματα με αλγινικό.

Πίνακας 5.12: Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά μάλλινων υφασμάτων ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού.

Αρχική συγκέντρωση Cu <sup>2+</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	Συγκέντρωση Cu <sup>2+</sup> στο ύφασμα (mg·g <sup>-1</sup> )	K/S	RCS (%)	L*	a*	b*	ΔΕ <sup>*1</sup>
0 (RW)	0.00	0.323	100.0	85.56	-0.35	12.06	-
100	1.92	0.428	132.4	80.36	-5.24	9.74	7.51
200	2.66	0.543	168.2	78.97	-6.68	9.21	9.58
300	3.21	0.600	185.7	77.44	-8.14	8.39	11.84
500	3.94	0.642	198.9	76.81	-8.51	8.20	12.57
750	4.45	0.694	215.0	75.61	-9.25	8.28	13.87
1000	4.85	0.724	224.3	74.12	-10.85	7.21	16.27
2000	6.15	0.761	235.6	73.28	-11.74	6.87	17.54
3000	6.28	0.774	239.6	72.91	-12.76	6.92	18.45
4000	6.21	0.781	241.8	73.18	-12.04	6.65	17.87
5000	6.33	0.786	243.3	72.73	-12.71	6.50	18.66

Πίνακας 5.13: Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά μάλλινων υφασμάτων με αλγινικό ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού.

Αρχική συγκέντρωση Cu <sup>2+</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	Συγκέντρωση Cu <sup>2+</sup> στο ύφασμα (mg·g <sup>-1</sup> )	K/S	RCS (%)	L*	a*	b*	ΔΕ <sup>*1</sup>
0 (RW)	0.00	0.323	100.0	85.56	-0.35	12.06	-
500	5.76	0.586	181.5	76.27	-9.82	6.69	14.31
750	7.00	0.637	197.3	75.18	-10.87	6.58	15.76
1500	8.78	0.723	224.0	73.51	-11.85	6.24	17.64
3500	9.64	0.803	248.7	71.74	-13.50	5.34	19.70
5000	9.84	0.810	250.8	72.38	-13.59	5.81	20.22

<sup>1</sup> Η τιμή της Διαφοράς Χρώματος κάθε δείγματος υπολογίζεται με δείγμα αναφοράς το ανεπεξέργαστο μάλλινο ύφασμα – RW.

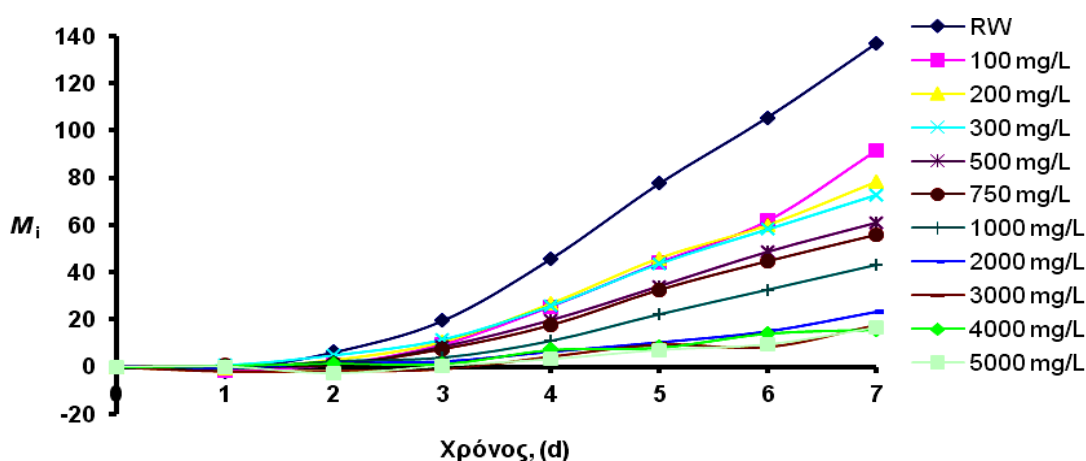
Η μεγαλύτερη ποσότητα ιόντων χαλκού που προσροφάται τελικά στο WACF, εκτός της μεγαλύτερης μετατόπισης της τιμής  $a^*$ , οδηγεί σε

μεγαλύτερες τελικές τιμές του  $RCS$  (250.8 % για το WACF έναντι 243.3 % για το WCF) και της  $\Delta E^*$  (20.22 για το WACF έναντι 18.66 για το WCF).

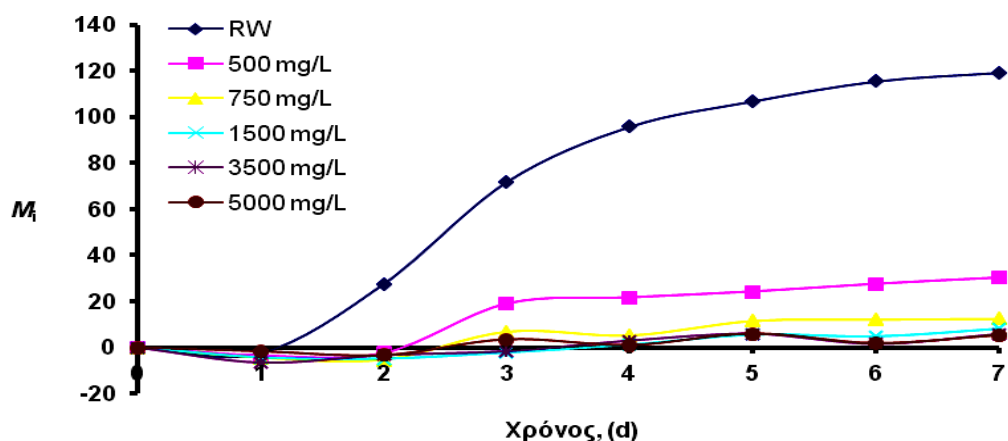
### 5.5.3 Αντιβακτηριακές ιδιότητες μάλλινων υφασμάτων χωρίς/με αλγινικό και αυξανόμενες συγκεντρώσεις ιόντων χαλκού.

Τα μάλλινα δείγματα χωρίς/με αλγινικό που προήλθαν από τις αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης ιόντων χαλκού χρησιμοποιήθηκαν για να προσδιορισθεί η αντιβακτηριακή δράση των ιόντων χαλκού σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους στο εκάστοτε δείγμα. Για το σκοπό αυτό τα δείγματα ελέγχονται με τη νέα μέθοδο φθορισμού της  $Chl\ a$  των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC 7942 (παρ. 4.2.10.γ). Μάλλινα δείγματα τα οποία δεν έχουν χαλκό (RW) χρησιμοποιούνται ως δείγματα αναφοράς. Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων, όπου στο καθένα χρησιμοποιείται νέα καλλιέργεια κυανοβακτηρίων.

Στα σχ. 5.7 και 5.8 απεικονίζονται γραφικά οι τιμές του μέσου όρου της ημερήσιας μεταβολής  $M_i$  της τιμής φθορισμού  $F_o$  της  $Chl\ a$  κυανοβακτηρίων που βρίσκονται στα δείγματα των ισόθερμων προσρόφησης ιόντων χαλκού σε μάλλινα υφάσματα χωρίς και με αλγινικό αντίστοιχα, συναρτήσει του χρόνου. Οι τιμές παρουσιάζονται αριθμητικά στους πιν. Π.ΙΙ.2 και Π.ΙΙ.3 αντίστοιχα.



Σχήμα 5.7. Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού  $F_o$  της  $Chl\ a$  κυανοβακτηρίων σε μάλλινα υφάσματα ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού.



Σχήμα 5.8. Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων σε μάλλινα υφάσματα με αλγινικό ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού.

Στους πιν. 5.14 και 5.15 εμφανίζονται οι τιμές του ΔΒΠ  $\Pi_7$  των WCF και WACF που προέρχονται από τις αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης ιόντων χαλκού.

Πίνακας 5.14: Τιμές ΔΒΠ  $\Pi_7$  μάλλινων υφασμάτων ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού .

Αρχική συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )										
100	200	300	500	750	1000	2000	3000	4000	5000	
Τελική συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+}$ επί του υφάσματος ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )										
1.92	2.66	3.21	3.94	4.45	4.85	6.15	6.28	6.21	6.33	
$\Pi_7$	33.0	42.8	46.9	55.5	59.3	68.6	83.1	87.0	88.4	87.9

Πίνακας 5.15: Τιμές ΔΒΠ  $\Pi_7$  μάλλινων υφασμάτων με αλγινικό ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού.

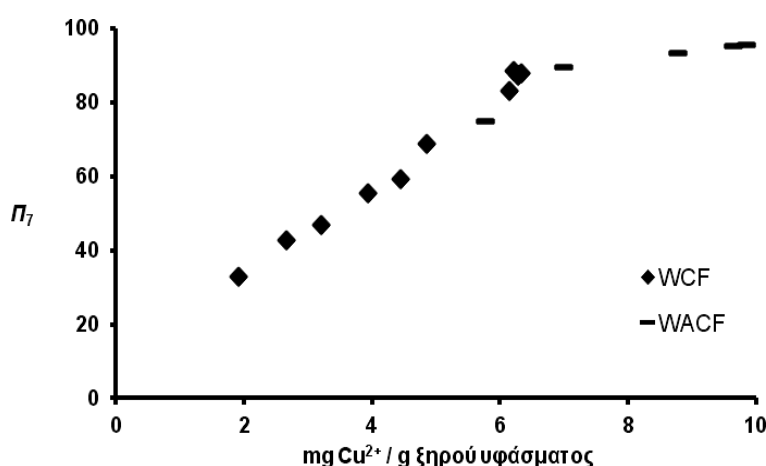
Αρχική συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )					
500	750	1000	3500	5000	
Τελική συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+}$ επί του υφάσματος ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )					
5.76	7.00	8.78	9.64	9.84	
$\Pi_7$	74.7	89.5	93.1	95.2	95.6

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι όσο αυξάνεται η

συγκέντρωση των ιόντων χαλκού στα προσροφητικά υλικά τόσο αυξάνεται η βακτηριακή προστασία που παρέχουν τα ιόντα χαλκού (αύξηση ΔΒΠ) έως το όριο κορεσμού του προσροφητή όπου από εκεί και πέρα ο ΔΒΠ παραμένει ουσιαστικά σταθερός.

Το WACF με τη μέγιστη συγκέντρωση ιόντων χαλκού έχει μεγαλύτερη βακτηριακή προστασία -  $\Pi_7 = 95.6$  - έναντι του αντίστοιχου WCF -  $\Pi_7 = 87.9$  - μιας και έχει  $\approx 55\%$  περισσότερη ποσότητα ιόντων χαλκού. Παρατηρείται, επίσης, ότι δείγματα WCF και WACF που έχουν παρόμοια συγκέντρωση ιόντων χαλκού ( $C_{Cu^{2+}}$ ) εμφανίζουν ανάλογους ΔΒΠ. Συγκεκριμένα, δείγμα WACF με  $C_{Cu^{2+}} = 5.76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  έχει  $\Pi_7 = 74.7$ , ο οποίος είναι ανάμεσα στους δείκτες  $\Pi_7 = 68.6$  και  $\Pi_7 = 83.1$  των δειγμάτων WCF με  $C_{Cu^{2+}} = 4.85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  και  $C_{Cu^{2+}} = 6.15 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  αντίστοιχα.

Τα παραπάνω απεικονίζονται στο διάγραμμα του δείκτη  $\Pi_7$  των WCF και WACF συναρτήσει της προσροφημένης ποσότητας ιόντων χαλκού σε αυτά (σχ. 5.9).



Σχήμα 5.9. Διάγραμμα ΔΒΠ  $\Pi_7$  δειγμάτων WCF και WACF ως προς τη συγκέντρωση ιόντων χαλκού σε αυτά.

Η αντιβακτηριακή δράση των ιόντων χαλκού στα μάλλινα δείγματα χωρίς αλγινικό της αντίστοιχης ισόθερμης προσρόφησης προσδιορίζεται και με την πρότυπη μέθοδο AATCC 100-2004, με σκοπό τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά της νέας μεθόδου. Στον πιν. 5.16 εμφανίζονται οι τιμές του  $R_{24}$  που έχουν υπολογισθεί με δείγμα αναφοράς το ανεπεξέργαστο μάλλινο ύφασμα - RW. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι με τη χρήση της μεθόδου AATCC 100-2004, δείγματα με συγκέντρωση ιόντων χαλκού μεγαλύτερη από  $\approx 4.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  κατατάσσονται ως πλήρης βακτηριακής προστασίας. Ο ΔΒΠ της νέας μεθόδου που αντιστοιχεί στο δείγμα πλήρους βακτηριακής προστασίας με

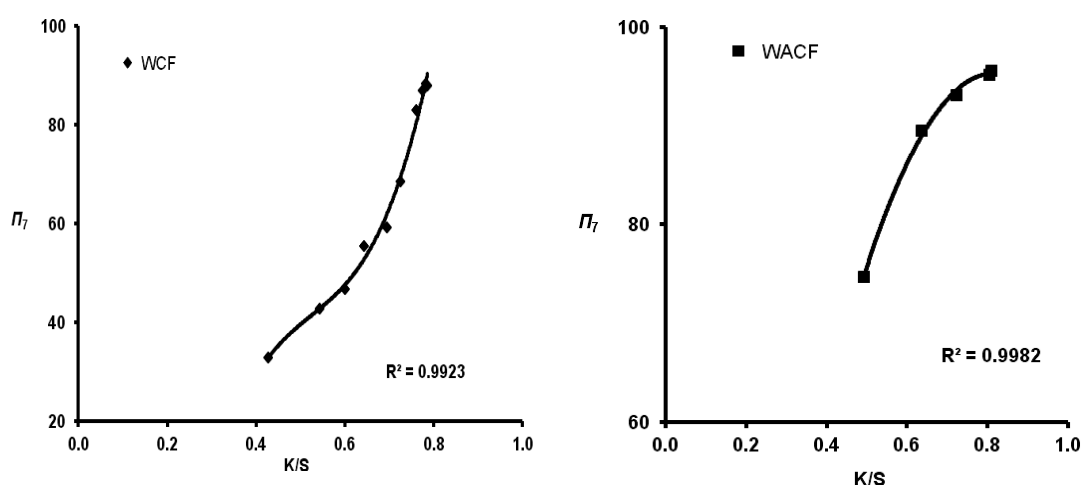
την πρότυπη μέθοδο με την χαμηλότερη συγκέντρωση ιόντων χαλκού είναι  $\approx 60$ . Προκύπτει, λοιπόν, ότι η διακριτική ικανότητα της προτεινόμενης μεθόδου είναι σημαντικά υψηλότερη της μεθόδου ATCCC 100-2004, δίνοντας πληροφορίες για τη βακτηριακή προστασία των υλικών πέρα από το όριο ανίχνευσης της πρότυπης μεθόδου.

Πίνακας 5.16: Τιμές  $R_{24}$  και  $\Pi_7$  μάλλινων υφασμάτων ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού .

	Αρχική συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )									
	100	200	300	500	750	1000	2000	3000	4000	5000
	Τελική συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+}$ επί του υφάσματος ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )									
	1.92	2.66	3.21	3.94	4.45	4.85	6.15	6.28	6.21	6.33
$R_{24}$	77.7	97.0	98.0	99.3	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
$\Pi_7$	33.0	42.8	46.9	55.5	59.3	68.6	83.1	87.0	88.4	87.9

#### 5.5.4 Προσδιορισμός αντιβακτηριακής προστασίας υφάσματος μέσω χρωματομετρίας.

Από το συνδυασμό των αποτελεσμάτων των πειραμάτων χρωματομέτρησης των δειγμάτων των ισοθέρμων προσρόφησης χαλκού στα WCF και WACF και προσδιορισμού των αντίστοιχων αντιβακτηριακών ιδιοτήτων τους, προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα που συνδέουν το  $K/S$  με το  $\Delta\text{B}\Pi$  (σχ. 5.10).



Σχήμα 5.10. Διαγράμματα  $\Delta\text{B}\Pi$   $\Pi_7$  δειγμάτων WCF και WACF συναρτήσει του αντίστοιχου  $K/S$ .

Η εξίσωση που συνδέει το  $K/S$  με το δείκτη  $\Pi_7$  του WCF είναι η:

$$\Pi_7 = 16681.4 \cdot (K/S)^3 + 2625.3 \cdot (K/S)^2 + 1449.5 \cdot (K/S) + 237.27 \quad \text{Εξ. 5.1}$$

ενώ η εξίσωση που συνδέει το  $K/S$  με το δείκτη  $\Pi_7$  του WACF είναι η:

$$\Pi_7 = -198.13 \cdot (K/S)^2 + 322.67 \cdot (K/S) - 36.073 \quad \text{Εξ. 5.2}$$

Έτσι, με μία απλή και σύντομη χρονικά χρωματομέτρηση του εκάστοτε δείγματος WCF και WACF και εύρεσης των αντίστοιχων  $K/S$ , προσδιορίζεται ο Δείκτης Βακτηριακής Προστασίας των εν λόγω υφασμάτων.

### 5.5.5 Συμπεράσματα.

Μάλλινα δείγματα τα οποία προήλθαν από πειράματα ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού σε μάλλινα υφάσματα χωρίς/με αλγινικό χρωματομετρήθηκαν και προσδιορίσθηκε η συγκέντρωση ιόντων χαλκού σε αυτά καθώς και οι αντιβακτηριακές τους ιδιότητες. Το μάλλινο ύφασμα με αλγινικό έχει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα ιόντων χαλκού, περίπου 33 %, σε σχέση με το ύφασμα που δεν έχει αλγινικό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το ύφασμα με αλγινικό να έχει μεγαλύτερο ΔΒΠ από το αντίστοιχο χωρίς αλγινικό,  $\Pi_7 = 95.6$  έναντι  $\Pi_7 = 87.9$ .

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα βακτηριακής προστασίας της νέας μεθόδου με αυτά της πρότυπης μεθόδου AATCC 100-2004 στα μάλλινα δείγματα της ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού, διαπιστώθηκε η μεγαλύτερη ευαισθησία της προτεινόμενης μεθόδου, μιας και τα υλικά που κατατάσσονται ως πλήρους βακτηριακής προστασίας με την πρότυπη μέθοδο αντιστοιχούν σε ΔΒΠ  $\Pi_7 = 60.0$  της νέας μεθόδου.

Εκμεταλλευόμενοι τη νέα μέθοδο προσδιορισμού των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων με τη μέτρηση φθορισμού της  $Chl \alpha$  των κυανοβακτηρίων και με μία απλή και σύντομη διαδικασία, αυτή της χρωματομέτρησης των δειγμάτων, προκύπτει η σχέση του  $K/S$  και του ΔΒΠ  $\Pi_7$  του εκάστοτε υλικού. Δίνεται έτσι η δυνατότητα σε βιομηχανικές, εμπορικές και ποιοτικές διεργασίες, με απλή χρωματομέτρηση του υλικού, να υπολογίζεται πολύ γρήγορα και αποτελεσματικά η βακτηριακή προστασία που προσδίδει σε αυτό ένα φινίρισμα.



## 5.6 Νανοσωματίδια χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό.

### 5.6.1 Παρασκευή και πρόσδεση νανοσωματιδίων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό.

Για την παρασκευή νανοσωματιδίων χαλκού χρησιμοποιούνται δείγματα WCF και WACF που έχουν ήδη προσροφήσει ιόντα χαλκού μέσω των αντίστοιχων πειραμάτων ισοθέρμων προσρόφησης. Κάθε δείγμα ζυγίζεται επί ξηρού και υπολογίζεται η ποσότητα ιόντων χαλκών που έχει προσροφήσει βάσει των πιν. 5.9 και 5.10. Για κάθε δείγμα ετοιμάζεται αντίστοιχο υδατικό διάλυμα  $\text{NaBH}_4$ , με αναλογία μάζας ιόντων χαλκού επί του μάλλινου δείγματος/μάζα του  $\text{NaBH}_4 = 1:8.2$  και ακολουθείται η διαδικασία της μεθόδου που περιγράφεται στην παρ. 4.1.5. Τα δείγματα παίρνουν χρώμα σκούρο γκρι/καφέ, το οποίο είναι πιο έντονο όσο μεγαλύτερη είναι η αρχική ποσότητα ιόντων χαλκού που περιέχουν, μία ένδειξη της αναγωγής των ιόντων χαλκού.

Στα διαλύματα των δειγμάτων που δεν έχουν αλγινικό παρατηρείται αλλαγή του χρώματος σε σκούρο γκρι/καφέ, λόγω αναγωγής ιόντων χαλκού που αποδεσμεύονται από το ύφασμα. Στα διαλύματα που περιέχουν δείγματα με αλγινικό δεν παρατηρείται ανάλογος χρωματισμός, μιας και όπως έχει αναφερθεί η πρόσδεση των ιόντων χαλκού στο μάλλινο δείγμα με αλγινικό είναι ισχυρή.



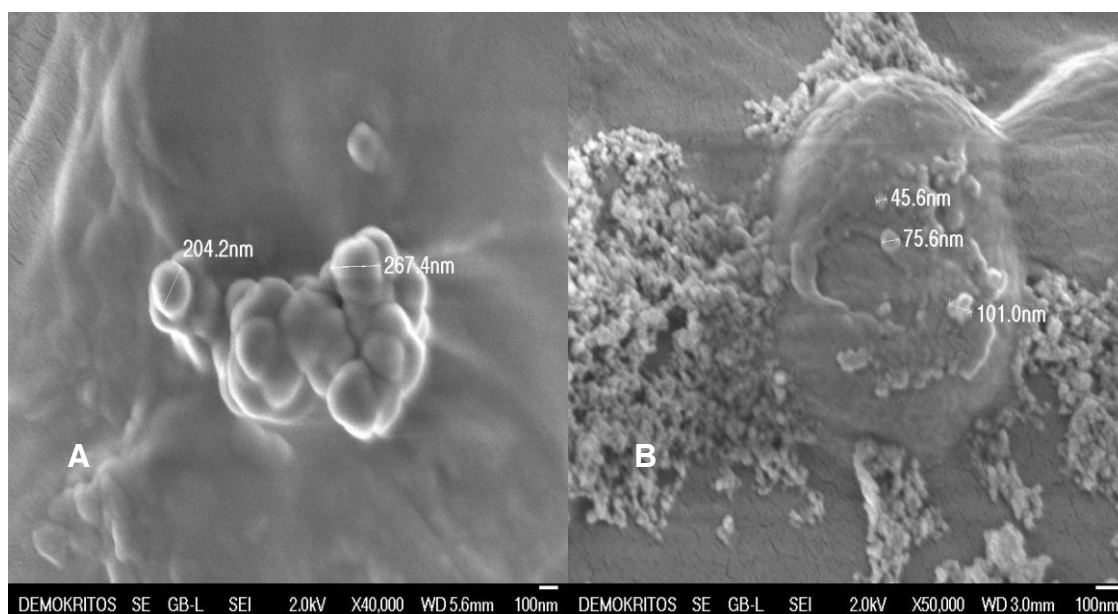
Εικόνα 5.6: Φωτογραφίες δειγμάτων με αυξανόμενες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων χαλκού: (A) WnanoCF, (B) WAnanoCF.

Η εν λόγω αποδέσμευση ιόντων χαλκού από τα μάλλινα δείγματα χωρίς αλγινικό έχει ως αποτέλεσμα τα παραχθέντα νανοσωματίδια να μην είναι ομοιόμορφα κατανομημένα στην επιφάνεια του υφάσματος, σε αντίθεση με τα δείγματα που έχουν αλγινικό τα οποία εμφανίζουν ομοιόμορφη κατανομή και αυξανόμενο βάθος χρωματισμού, ανάλογο της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων στο ύφασμα (εικ. 5.6).

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα μόνο τα μάλλινα δείγματα με αλγινικό που έχουν προσδεδμεμένα νανοσωματίδια χαλκού (WAnanoCF) θα χρησιμοποιηθούν περαιτέρω για προσδιορισμό των αντιβακτηριακών τους ιδιοτήτων.

### 5.6.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).

Δείγματα WAnanoCF χωρίς και με προσθήκη καλλιέργειας κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC 7942, επιχρυσώθηκαν και μελετήθηκαν με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (εικ. 5.7).



**Εικόνα 5.7:** Φωτογραφίες SEM δειγμάτων WAnanoCF χωρίς (A) και με (B) κυανοβακτήρια *Synechococcus* sp. PCC 7942.

Στην εικ. 5.7 (A) παρατηρείται συσσωμάτωμα σφαιρικών νανοσωματιδίων, ενώ στην εικ. 5.7 (B) φαίνονται νανοσωματίδια επάνω σε κυανοβακτήριο. Η διάμετρος των νανοσωματιδίων ποικίλλει από 45 έως 270 nm.

### 5.6.3 Αντοχή πρόσδεσης νανοσωματιδίων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα με αλγινικό μετά από πλύση.

Το WAnanoCF που προέρχεται από το δείγμα ισόθερμης προσρόφησης με τη μέγιστη συγκέντρωση ιόντων χαλκού πλένεται με πρότυπο απορρυπαντικό, τετραχλωροαιθυλένιο (ξηρά κάθαρση) και υγρό CO<sub>2</sub> για να προσδιορισθεί η αντοχή πρόσδεσης των νανοσωματιδίων στο ύφασμα. Εφαρμόζονται οι αντίστοιχες διαδικασίες (α), (β) και (γ) της παρ. 4.2.6. Η διαδικασία πλύσης με πρότυπο απορρυπαντικό και ξηρά κάθαρση εφαρμόστηκε στο WAnanoCF πέντε φορές (WAnanoCF/S5 και WAnanoCF/DC αντίστοιχα). Τέλος, το WAnanoCF πλύθηκε με υγρό CO<sub>2</sub> για 25 h (WAnanoCF/ICO<sub>2</sub>), που αντιστοιχεί σε πενήντα πλύσεις των 30 min.

Στα δείγματα που πλυθήκαν με πρότυπο απορρυπαντικό παρατηρείται ανομοιόμορφη αποδέσμευση του φινιριστικού υλικού, όπως και στα δείγματα που είχαν προσροφήσει ιόντα χαλκού. Για το λόγο αυτό δεν είναι δυνατόν να βγουν ποσοτικά συμπεράσματα και έτσι η διαδικασία αυτή δε θα χρησιμοποιηθεί περαιτέρω.

Βάση του προτύπου ISO 20105-A02:1995 [255] και με τη χρήση της κλίμακας των γκρι προσδιορίζεται η αντοχή πρόσδεσης των νανοσωματιδίων χαλκού στο μάλλινο ύφασμα με αλγινικό μετά από πλύση, για τα υπό εξέταση δείγματα. Από τον πίν. 5.17. προκύπτει ότι η αντοχή πρόσδεσης των νανοσωματιδίων στο ύφασμα με αλγινικό μετά από πλύση με ξηρά κάθαρση είναι πολύ καλή, βαθμός 4-5, ενώ μετά από πλύση με υγρό CO<sub>2</sub> είναι άριστη, βαθμός 5.

Πίνακας 5.17: Αντοχή πρόσδεσης νανοσωματιδίων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα με αλγινικό μετά από πλύση.

Αντοχή στην πλύση	
Ξηρά κάθαρση	Υγρό CO <sub>2</sub>
4-5	5

### 5.6.4 Χρωματομετρία μάλλινων υφασμάτων με αλγινικό και νανοσωματίδια χαλκού.

Με βάση τη διαδικασία της παρ. 4.2.9. χρωματομετρήθηκαν τα πέντε

μάλλινα δείγματα με αλγινικό και αυξανόμενη ποσότητα νανοσωματιδίων χαλκού (WAnanoCF) και τα αποτελέσματα εμφανίζονται στον πιν. 5.18.

Πίνακας 5.18: Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων WAnanoCF.

Δείγμα	K/S	RCS (%)	L*	a*	b*	$\Delta E^*$ <sup>1</sup>
RW	0.323	100.0	85.56	-0.35	12.06	-
WAnanoCF-1	1.135	351.3	70.08	-5.13	11.45	16.22
WAnanoCF-2	1.240	383.9	68.65	-5.90	11.22	17.82
WAnanoCF-3	1.635	506.3	64.43	-5.44	11.10	21.76
WAnanoCF-4	2.078	643.2	61.52	-6.95	11.31	24.94
WAnanoCF-5	2.133	660.2	60.73	-6.49	11.24	25.60

<sup>1</sup> Η τιμή της Διαφοράς Χρώματος κάθε δείγματος υπολογίζεται με δείγμα αναφοράς το ανεπεξέργαστο μάλλινο ύφασμα – RW.

Η παρουσία νανοσωματιδίων στο ύφασμα δίνει αυξημένη τιμή του  $K/S$  σε σχέση με το αντίστοιχο μάλλινο δείγμα με αλγινικό-χαλκό από το οποίο προήλθε (βλ. πιν. 5.13). Συγκεκριμένα, το δείγμα με τη μικρότερη συγκέντρωση ιόντων χαλκού (WACF με  $C_{Cu^{2+}} = 5.76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) έχει  $K/S = 0.586$  και το αντίστοιχο δείγμα με νανοσωματίδια έχει  $K/S = 1.135$ , μεγαλύτερη τιμή ακόμη και από το μάλλινο δείγμα με αλγινικό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων χαλκού (WACF με  $C_{Cu^{2+}} = 9.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), το οποίο έχει  $K/S = 0.810$ , ενώ το αντίστοιχό του με νανοσωματίδια φθάνει την τιμή  $K/S = 2.133$ .

Επίσης, μεγαλύτερη είναι και η Διαφορά Χρώματος των δειγμάτων με νανοσωματίδια από το ανεπεξέργαστο δείγμα σε σχέση με τα αντίστοιχα μάλλινα δείγματα με αλγινικό-χαλκό από τα οποία προήλθαν, κάτι το οποίο οφείλεται στην ολοένα αυξανόμενη γκρι απόχρωση που προσδίδουν τα νανοσωματίδια.

Στον πιν. 5.19 φαίνεται το ποσοστό αύξησης της Σχετικής Δύναμης Χρώματος -  $RCS$  - που δίνουν τα νανοσωματίδια χαλκού σε σχέση με τα δείγματα με ιόντα χαλκού από τα οποία προήλθαν. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το ποσοστό αύξησης της  $RCS$  φθάνει έως  $\approx 163 \%$ , στο WAnanoCF που προήλθε από το δείγμα WACF με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων χαλκού

(WACF με  $C_{Cu^{2+}} = 9.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Πίνακας 5.19: Διαφορά χρώματος και διαφορά χρωματικών συντεταγμένων μεταξύ δειγμάτων WAnanoCF και δειγμάτων WACF από τα οποία προήλθαν και σχετική αύξηση RCS.

Δείγμα	Αύξηση RCS (%)	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*^1$
WAnanoCF-1	93.7	-6.19	4.69	4.75	9.11
WAnanoCF-2	94.7	-6.53	4.97	4.64	9.43
WAnanoCF-3	126.1	-9.08	6.41	4.86	12.13
WAnanoCF-4	158.8	-10.86	6.65	5.50	13.87
WAnanoCF-5	163.3	-11.02	7.01	5.90	14.33

<sup>1</sup> Η τιμή της Διαφοράς Χρώματος του εκάστοτε δείγματος υπολογίζεται με δείγμα αναφοράς το αντίστοιχο δείγμα με αλγινικό-χαλκό από το οποίο προήλθε.

Η μείωση των ιόντων χαλκού στα δείγματα και η μετατροπή τους σε νανοσωματίδια προκύπτει και από τη μετατόπιση της χρωματικής συντεταγμένης  $a^*$  σε λιγότερο πράσινες περιοχές του χρωματικού χώρου  $CIE L^*a^*b^*$ . Συγκεκριμένα, η τιμή  $a^*$  από -9.82 για το δείγμα με αλγινικό-χαλκό με  $C_{Cu^{2+}} = 5.76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (πιν. 5.13) μετατοπίζεται προς την κόκκινη πλευρά του άξονα και παίρνει τιμή -5.13 (πιν. 5.18), δίνοντας  $\Delta a^* = 4.69$  (πιν. 5.19). Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση ιόντων χαλκού στα αρχικά δείγματα τόσο μεγαλύτερη είναι η μετατόπιση της χρωματικής συντεταγμένης  $a^*$  των αντίστοιχων δειγμάτων με νανοσωματίδια, άρα και αντίστοιχα μεγαλύτερη είναι η  $\Delta a^*$ , όπως φαίνεται στον πιν. 5.19.

Η πολύ καλή έως άριστη αντοχή πρόσδεσης των νανοσωματιδίων στο ύφασμα με αλγινικό μετά από πλύσεις φαίνεται επίσης από: i) τη Διαφορά Χρώματος που έχουν τα πλυμένα δείγματα ως προς το δείγμα που δεν έχει πλυθεί και ii) την ελάχιστη μείωση της τιμής του K/S των πλυμένων δειγμάτων έναντι του δείγματος που δεν έχει πλυθεί - βλ. πιν. 5.20. Το δείγμα που έχει πλυθεί με ξηρά κάθαρση - WAnanoCF/DC - έχει  $\Delta E^* = 0.50$ , ενώ το δείγμα που πλύθηκε με υγρό  $CO_2$  - WAnanoCF/ICO<sub>2</sub> - έχει  $\Delta E^* = 0.26$ . Η σχετική μείωση της τιμής K/S για το δείγμα που πλύθηκε με ξηρά κάθαρση είναι 4 ποσοστιαίες μονάδες, ενώ για το δείγμα που πλύθηκε με υγρό  $CO_2$  είναι 1.6

Ποσοστιαίες μονάδες.

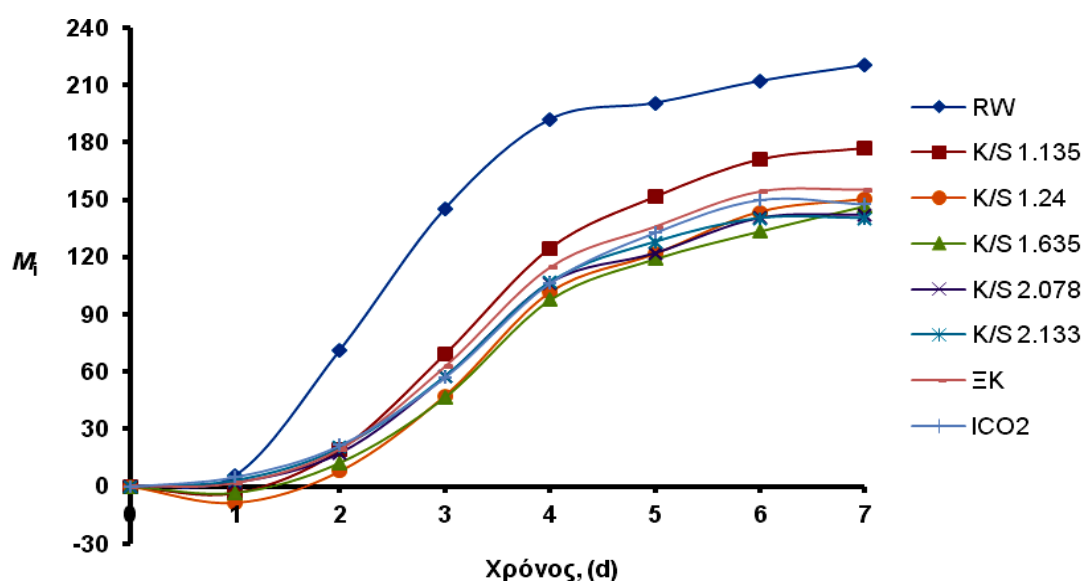
Πίνακας 5.20: Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων WAnanoCF μετά από πλύσεις.

Δείγμα	K/S	RCS (%)	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*^1$
WAnanoCF-5	2.133	100.0	-	-	-	-
WAnanoCF/DC	2.048	96.0	0.47	0.14	0.09	0.50
WAnanoCF/ICO <sub>2</sub>	2.099	98.4	0.25	0.07	0.04	0.26

<sup>1</sup> Η τιμή της Διαφοράς Χρώματος κάθε δείγματος υπολογίζεται με δείγμα αναφοράς το WAnanoCF που προέρχεται από το WACF με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων χαλκού – WAnanoCF-5.

### 5.6.5 Αντιβακτηριακές ιδιότητες μάλλινων δειγμάτων με αλγινικό και νανοσωματίδια χαλκού.

Τα δείγματα WAnanoCF καθώς και τα πλυμένα δείγματα με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub>, ελέγχονται με τη νέα μέθοδο ποσοτικού προσδιορισμού του ΔΒΠ τους (παρ. 4.2.10. γ). Μάλλινα δείγματα χωρίς καμία επεξεργασία (RW) χρησιμοποιούνται ως δείγματα αναφοράς. Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων, όπου στο καθένα χρησιμοποιείται νέα καλλιέργεια κυανοβακτηρίων



Σχήμα 5.11. Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $a$  κυανοβακτηρίων σε WAnanoCF και πλυμένα δείγματα.

Στο σχ. 5.11 απεικονίζονται γραφικά οι τιμές του μέσου όρου της ημερήσιας μεταβολής  $M_i$  της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων που βρίσκονται στα WAnanoCF καθώς και στα πλυμένα δείγματα, συναρτήσε του χρόνου. Οι τιμές παρουσιάζονται αριθμητικά στον πιν. Π.ΙΙ.4.

Στον πιν. 5.21 εμφανίζονται οι τιμές του ΔΒΠ  $\Pi_7$  των WAnanoCF καθώς και των πλυμένων δειγμάτων σε σχέση με την τιμή του  $K/S$ , η οποία είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων στο ύφασμα.

**Πίνακας 5.21: Τιμές ΔΒΠ  $\Pi_7$  δειγμάτων WAnanoCF και πλυμένων δειγμάτων.**

	K/S						
	1.135	1.240	1.635	2.078	2.133	ΞΚ	ICO <sub>2</sub>
$\Pi_7$	19.7	31.8	33.4	35.4	36.3	29.6	32.9

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι η αύξηση της τιμής του  $K/S$ , δηλαδή της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων στο ύφασμα, αυξάνει αισθητά τη βακτηριακή προστασία του υφάσματος. Συγκεκριμένα, ο ΔΒΠ για το δείγμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση νανοσωματιδίων στο ύφασμα αυξάνεται κατά 84.3 % σε σχέση με το ΔΒΠ του δείγματος με τη μικρότερη συγκέντρωση νανοσωματιδίων και φθάνει την τιμή  $\Pi_7 = 36.3$ . Με βάση τον πιν. 5.16 η βακτηριακή προστασία που παρέχουν τα νανοσωματίδια χαλκού αντιστοιχεί σε  $R_{24} \approx 80$  % με τη μέθοδο AATCC 100-2004. Μετά τις διαδικασίες πλύσης τα δείγματα χάνουν ένα μικρό μέρος της βακτηριακής τους προστασίας λόγω της σχετικής απομάκρυνσης νανοσωματιδίων από το υλικό. Η πλύση με υγρό CO<sub>2</sub> δίνει και σε αυτή τη διαδικασία φινιρίσματος καλύτερα αποτελέσματα από την πλύση με ξηρά κάθαρση -  $\Pi_7 \text{ ICO}_2 = 32.9$  έναντι  $\Pi_7 \text{ ΞΚ} = 29.6$ .

### 5.6.6 Συμπεράσματα.

Παρασκευάστηκε νανოსύνθετο κλωστοϋφαντουργικό υλικό - μάλλινο ύφασμα με αλγινικό και νανοσωματίδια χαλκού - με αναγωγή ιόντων χαλκού που ήταν ήδη προσροφημένα στο μάλλινο ύφασμα με αλγινικό. Εξετάστηκε η αντοχή πρόσδεσής τους στο ύφασμα μετά από πλύση καθώς και οι

αντιβακτηριακές τους ιδιότητες.

Η αντοχή πρόσδεσης στο ύφασμα μετά από πλύση με πρότυπο απορρυπαντικό δεν μπορεί να εκτιμηθεί, ενώ η αντοχή πρόσδεσης μετά από πλύση με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub> είναι πολύ καλή (βαθμός 4-5) και άριστη (βαθμός 5) αντίστοιχα. Η βακτηριακή προστασία που παρέχουν τα νανοσωματίδια χαλκού βελτιώνεται κατά  $\approx 85\%$  όσο αυξάνεται η συγκέντρωσή τους στο ύφασμα, δε φθάνει όμως σε ικανοποιητικά επίπεδα. Μετά τις διαδικασίες πλύσης, ουσιαστικά δεν υπάρχει μεταβολή της βακτηριακής προστασίας.

Οι τιμές του δείκτη  $\Pi_7$  των μάλλινων δειγμάτων με αλγινικό και αυξανόμενες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων χαλκού είναι κατά πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες τιμές των δειγμάτων της ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού, από τα οποία και προέρχονται. Για παράδειγμα, το μάλλινο ύφασμα με αλγινικό και τη μέγιστη συγκέντρωση ιόντων χαλκού έχει  $\Pi_7 = 95.6$ , ενώ το αντίστοιχο ύφασμα με τη μέγιστη συγκέντρωση νανοσωματιδίων χαλκού έχει  $\Pi_7 = 36.3$ . Συνεπώς, η βακτηριακή προστασία των νανοσωματιδίων χαλκού στο μάλλινο ύφασμα με αλγινικό είναι χειρότερη από την προστασία που παρέχουν τα ιόντα χαλκού στο ίδιο ύφασμα.

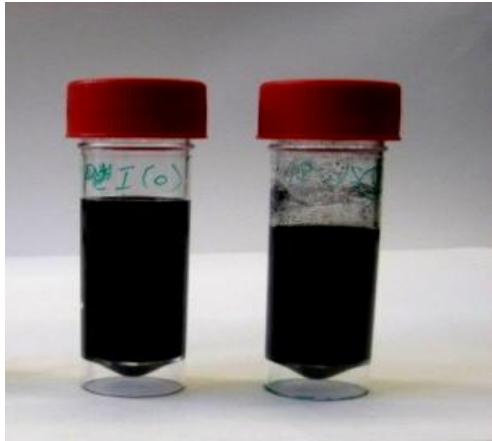
### **5.7 Παρασκευή νανოსύνθετων υβριδικών υλικών f-CNTs/G-PEI-5K, GO/G-PEI-5K και CNDs/G-PEI-5K.**

Παραλαμβάνονται νέα νανοςύνθετα υβριδικά υλικά που παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις διαδικασίες της παρ. 4.1.6. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίστηκαν με διάφορες φυσικοχημικές τεχνικές, όπως FTIR, XPS, RAMAN, περίθλαση ακτίνων-X, TGA, SEM, TEM κ.α. Η περιεκτικότητα των γουανιδινωμένων παραγώγων της πολυαιθυλενιμίνης στα υλικά με βάση τον άνθρακα βρέθηκε ότι είναι 15-20 % κατά βάρος.

Τα υλικά αυτά διασπείρονται εκ νέου με τη βοήθεια υπερήχων συχνότητας 200 Hz για 15 min και οι υδατικές διασπορές που προκύπτουν είναι σταθερές για τουλάχιστον ένα χρόνο στους 25 °C, ακόμα και όταν η συγκέντρωσή τους είναι 10 mg·mL<sup>-1</sup> (εικ. 5.8).



Στη συνέχεια, τα υλικά αυτά χαρακτηρίστηκαν ως προς τις αντιβακτηριακές τους ιδιότητες σε υγρές καλλιέργειες κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 και χλωροφυκών *Chlamydomonas reinhardtii*, προκειμένου αυτό που έχει την καλύτερη αντιβακτηριακή δράση να χρησιμοποιηθεί σε αντιβακτηριακό φινίρισμα του μάλλινου υφάσματος.



Εικόνα 5.8: Υδατικές διασπορές ( $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) των f-CNDs/G-PEI-5K (αριστερά), f-CNTs/G-PEI-5K (δεξιά), μετά από ένα χρόνο στους  $25^\circ\text{C}$ .

## 5.8 Αντιβακτηριακή δράση νέων νανοσύνθετων υλικών σε υγρές καλλιέργειες κυανοβακτηρίων και χλωροφυκών.

### 5.8.1 Μελέτη ανάπτυξης καλλιεργειών κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 .

Μελετήθηκε η ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 παρουσία G-PEI-5K, G-PEI-25K, f-CNTs/G-PEI-5K, f-CNTs, GO/G-PEI-5K, GO/G-PEI-25K, GO, f-CNDs/G-PEI-5K, f-CNDs/G-PEI-25K και f-CNDs, σύμφωνα με την παρ. 4.1.8.

Το σχ. Π2.1 απεικονίζει τις καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων συναρτήσει της συγκέντρωσης του G-PEI-5K. Παρατηρείται ότι το G-PEI-5K σε συγκεντρώσεις έως  $1.7 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  δεν επιδρά στην ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων. Σε συγκεντρώσεις όμως  $3.4 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  και άνω αναστέλλει πλήρως την ανάπτυξή τους.

Το σχ. Π2.2 απεικονίζει τις καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων συναρτήσει της συγκέντρωσης του G-PEI-25K. Σε συγκεντρώσεις έως  $5.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  δεν παρατηρείται επίδραση στην ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων. Από τα  $10.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  και πάνω υπάρχει αναστολή της ανάπτυξης, ενώ συγκε-

ντρώσεις μεγαλύτερες των  $35.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  είναι τοξικές.

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι το G-PEI-5K και το G-PEI-25K διαπερνούν το κυτταρικό τοίχωμα και την κυτταρική μεμβράνη των κυανοβακτηρίων αναστέλλοντας την ανάπτυξή τους σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των  $3.4$  και  $35.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  καλλιέργειας αντίστοιχα. Η δεκαπλάσια περίπου συγκέντρωση της G-PEI-25K σε σχέση με την G-PEI-5K που απαιτείται για την αναστολή της ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το κατά πέντε φορές μεγαλύτερο μοριακό βάρος της G-PEI-25K παρεμποδίζει την είσοδο της στο κύτταρο.

Το σχ. Π2.3 απεικονίζει τις καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων συναρτήσει της συγκέντρωσης του νανοσύνθετου f-CNTs/G-PEI-5K. Παρατηρείται ότι το νανοσύνθετο εισέρχεται στα κυανοβακτήρια και παρεμποδίζει την ανάπτυξή τους σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των  $22.68 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , ενώ σε συγκέντρωση  $11.34 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  υπάρχει υστέρηση ανάπτυξης μέχρι την 4<sup>η</sup> ημέρα.

Το ερώτημα που ευλόγως προκύπτει είναι αν η αναστολή της ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων που παρατηρείται στο σχ. Π2.3 οφείλεται μόνο στο G-PEI-5K ή και στα f-CNTs που δημιουργούν το νανοσύνθετο υλικό με το G-PEI-5K.

Το σχ. Π2.4 μελετά τη δράση των f-CNTs στην ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων. Φαίνεται καθαρά ότι τα f-CNTs δεν αναστέλλουν την ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων, γεγονός που υποδηλώνει είτε την αδυναμία τους να εισέλθουν στο κύτταρο, είτε τη μη αναστολή της φωτοσυνθετικής λειτουργίας των βακτηρίων.

Τα παραπάνω αποτελέσματα μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα G-PEI-5K, G-PEI-25K και το νανοσύνθετο f-CNTs/G-PEI-5K εμφανίζουν αντιβακτηριακή δράση. Η ταξινόμησή τους κατά φθίνουσα σειρά τοξικότητας είναι G-PEI-5K >> f-CNTs/G-PEI-5K >> G-PEI-25K.

Το σχ. Π2.5 και το σχ. Π2.6 απεικονίζει τις καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων συναρτήσει της συγκέντρωσης του νανοσύνθετου GO/G-PEI-5K και GO/G-PEI-25K αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι υπάρχει μερική αναστολή της ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων συναρτήσει της αύξησης της συγκέντρωσης των ουσιών, μείωση η οποία όμως δεν οδηγεί στην πλήρη αναστολή της

ανάπτυξης της καλλιέργειας των κυανοβακτηρίων.

Από το σχ. Π2.7 που αφορά τη διερεύνηση του ρόλου των GO στην ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων προκύπτει, όπως και στην περίπτωση των f-CNTs, ότι τα GO δεν επηρεάζουν την ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων.

Τα σχ. Π2.8, Π2.9 και Π2.10 απεικονίζουν τις καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων συναρτήσει της συγκέντρωσης των νανοσύνθετων f-CNDs/G-PEI-5K, f-CNDs/G-PEI-25K και των f-CNDs αντίστοιχα. Δεν παρατηρείται καμία ουσιαστική αναστολή της ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων συναρτήσει της αύξησης της συγκέντρωσης των ουσιών, παρά μόνο μία υστέρηση στις υψηλές συγκεντρώσεις των f-CNDs/G-PEI-5K και f-CNDs/G-PEI-25K την 4<sup>η</sup> ημέρα, ενώ από την 5<sup>η</sup> ημέρα και έπειτα συνεχίζεται η ανάπτυξή τους. Τέλος, τα f-CNDs, όπως τα f-CNTs και τα GO, δεν επηρεάζουν καθόλου την ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι τα GO/G-PEI-5K, GO/G-PEI-25K, GO, f-CNDs/G-PEI-5K, f-CNDs/G-PEI-25K και f-CNDs έχουν μικρή έως καθόλου επίδραση στην ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων.

Με βάση τα αποτελέσματα της δράσης όλων των ουσιών στην ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 προκύπτει ότι το G-PEI-5K και το νανοσύνθετο f-CNTs/G-PEI-5K εμφανίζουν την καλύτερη αντιβακτηριακή δράση. Η κατάταξη των ουσιών με βάση την τοξικότητά τους στην ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων, κατά φθίνουσα σειρά, είναι η ακόλουθη:

G-PEI-5K >> f-CNTs/G-PEI-5K >> G-PEI-25K.

Οι υπόλοιπες ουσίες δεν επηρεάζουν την ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων.

### **5.8.2 Μελέτη ανάπτυξης καλλιεργειών χλωροφυκών *Chlamydomonas reinhardtii*.**

Η εκτενής μελέτη της αντιβακτηριακής δράσης των νανοσύνθετων υβριδικών ουσιών στα κυανοβακτήρια οδήγησε στη μελέτη της επίδρασης των ανωτέρω ουσιών και στην ανάπτυξη των χλωροφυκών. Τα χλωροφύκη είναι ευκαρυωτικοί οργανισμοί με φωτοσυνθετική συσκευή που προσομοιάζει την

αντίστοιχη των ανώτερων φυτών. Μελετήθηκε η ανάπτυξη του χλωροφύκου *Chlamydomonas reinhardtii* σύμφωνα με την παρ. 4.1.9, παρουσία G-PEI-5K, G-PEI-25K, f-CNTs, GO, f-CNDs και των νανοσύνθετων υβριδικών f-CNTs/G-PEI-5K, GO/G-PEI-5K, GO/G-PEI-25K, f-CNDs/G-PEI-5K και f-CNDs/G-PEI-25K.

Το σχ. Π2.11 απεικονίζει την ανάπτυξη των χλωροφυκών σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις G-PEI-5K. Παρατηρείται ότι δεν επηρεάζεται η ανάπτυξή τους σε συγκεντρώσεις μικρότερες των  $0.85 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Η συγκέντρωση των  $1.7 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  αποτελεί κατώφλι, διότι εμφανίζει υστέρηση στην ανάπτυξη, ενώ συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από  $3.4 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  είναι τοξικές.

Το σχ. Π2.12 απεικονίζει την ανάπτυξη των χλωροφυκών σε αυξανόμενες συγκεντρώσεις G-PEI-25K. Συγκεντρώσεις μικρότερες των  $5.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  δεν επηρεάζουν την ανάπτυξη του χλωροφύκου, ενώ συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των  $25.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  είναι τοξικές. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση της G-PEI-25K σε σχέση με την G-PEI-5K (περίπου 7-8 φορές) που απαιτείται για την πλήρη αναστολή των χλωροφυκών *Chlamydomonas reinhardtii*, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η G-PEI-5K είναι πιο τοξική, όπως και στην περίπτωση των κυανοβακτηρίων.

Στο σχ. Π2.13 παρουσιάζεται η ανάπτυξη των χλωροφυκών παρουσία του νανοσύνθετου f-CNTs/G-PEI-5K και παρατηρείται αναστολή της ανάπτυξής τους από τα  $2.83 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Συγκεντρώσεις πέραν των  $5.67 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  είναι τοξικές.

Το σχ. Π2.14 αφορά τη διερεύνηση του ρόλου των f-CNTs στην ανάπτυξη των χλωροφυκών. Παρατηρείται, όπως και στα κυανοβακτήρια, ότι τα f-CNTs δεν επηρεάζουν την ανάπτυξη των χλωροφυκών.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνεται, όπως και στην ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων, ότι τα G-PEI-5K, G-PEI-25K και το νανοσύνθετο f-CNTs/G-PEI-5K αναστέλλουν πλήρως την ανάπτυξη των χλωροφυκών. Η ταξινόμησή τους κατά φθίνουσα σειρά τοξικότητας είναι G-PEI-5K >> f-CNTs/G-PEI-5K >> G-PEI-25K, όπως και στην περίπτωση των κυανοβακτηρίων, με τη διαφορά ότι για την πλήρη αναστολή της ανάπτυξης των χλωροφυκών απαιτούνται μικρότερες συγκεντρώσεις ουσιών, που οφείλεται

στη διαφορά της σύνθεσης του κυτταρικού τοιχώματος των δύο οργανισμών.

Ακολούθησε η μελέτη της επίδρασης του νανοσύνθετου GO/G-PEI-5K στην ανάπτυξη των χλωροφυκών (σχ. Π2.15). Παρατηρείται αναστολή της ανάπτυξης από τα  $20.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ . Η συγκέντρωση των  $80.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  αποτελεί κατώφλι, διότι εμφανίζει υστέρηση στην ανάπτυξη. Συγκεντρώσεις πέραν των  $100.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  είναι τοξικές.

Στο σχ. Π2.16 παρουσιάζεται η ανάπτυξη των χλωροφυκών παρουσία του νανοσύνθετου GO/G-PEI-25K. Εδώ φαίνεται ότι συγκεντρώσεις μέχρι  $35.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  επιβραδύνουν την ανάπτυξη των χλωροφυκών, τα  $50.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  αποτελούν κατώφλι, ενώ συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των  $80.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  είναι τοξικές.

Από το σχ. Π2.17 συμπεραίνεται ότι το GO δεν επηρεάζει την ανάπτυξη των χλωροφυκών, ακόμη και σε μεγάλες συγκεντρώσεις, όπως στην περίπτωση των κυανοβακτηρίων.

Στο σχ. Π2.18 παρουσιάζεται η ανάπτυξη των χλωροφυκών παρουσία του νανοσύνθετου f-CNDs/G-PEI-5K. Παρατηρείται ότι συγκεντρώσεις μέχρι  $35.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  αναστέλλουν μερικώς την ανάπτυξη των χλωροφυκών, ενώ συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των  $50.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  f-CNDs/G-PEI-5K είναι τοξικές.

Στο σχ. Π2.19 παρουσιάζεται η ανάπτυξη των χλωροφυκών παρουσία του νανοσύνθετου f-CNDs/G-PEI-25K, όπου φαίνεται ότι έχει την ίδια τοξικότητα με το f-CNDs/G-PEI-5K, είναι δηλαδή τοξικό σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των  $50.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ .

Από το σχ. Π2.20 προκύπτει ότι τα f-CNDs, όπως τα f-CNTs και το GO, δεν επιδρά στην ανάπτυξη των χλωροφυκών.

Από τα παραπάνω πειράματα ανάπτυξης των χλωροφυκών *Chlamydomonas reinhardtii* προκύπτει η κατάταξη των τοξικών ουσιών κατά φθίνουσα σειρά τοξικότητας ως εξής:

G-PEI-5K >> f-CNTs/G-PEI-5K >> G-PEI-25K >> f-CNDs/G-PEI-5K  $\approx$  f-CNDs/G-PEI-25K >> GO/G-PEI-25K >> GO/G-PEI-5K.

Τα f-CNTs, GO και f-CNDs δεν επηρεάζουν την ανάπτυξη των χλωροφυκών.

### 5.8.3 Συμπεράσματα.

Από τη μελέτη ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 και των χλωροφυκών *Chlamydomonas reinhardtii* παρουσία G-PEI-5K, G-PEI-25K, f-CNTs, GO, f-CNDs και των νανοσύνθετων υβριδικών ουσιών f-CNTs/G-PEI-5K, GO/G-PEI-5K, GO/G-PEI-25K, f-CNDs/G-PEI-5K, f-CNDs/G-PEI-25K συμπεραίνεται ότι:

α. Το G-PEI-5K είναι η τοξικότερη ουσία για τα κυανοβακτήρια και τα χλωροφύκη, με συγκέντρωση τοξικότητας  $3.4 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  και για τους δύο οργανισμούς. Ακολουθεί το νανοσύνθετο f-CNTs/G-PEI-5K, με συγκέντρωση τοξικότητας  $22.68 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  για τα κυανοβακτήρια και  $5.67 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  για τα χλωροφύκη και έπεται το G-PEI-25K, με συγκέντρωση τοξικότητας  $35.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  για τα κυανοβακτήρια και  $25.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  για τα χλωροφύκη.

β. Τα νανοσύνθετα GO/G-PEI-5K και GO/G-PEI-25K αναστέλλουν μερικώς την ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων, ενώ είναι τοξικά για τα χλωροφύκη σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των  $100.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  και  $80.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  αντίστοιχα.

γ. Τα νανοσύνθετα f-CNDs/G-PEI-5K και f-CNDs/G-PEI-25K δεν επηρεάζουν την ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων, ενώ για την πλήρη αναστολή της ανάπτυξης των χλωροφυκών απαιτούνται  $50.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  και για τις δύο ουσίες.

δ. Τα f-CNTs, GO, f-CNDs δεν επιδρούν καθόλου στην ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων και των χλωροφυκών.

ε. Όπως φαίνεται από τον πιν. 5.22, τα νανοσύνθετα υβριδικά υλικά καθώς και τα G-PEI-5K, G-PEI-25K αναστέλλουν πλήρως την ανάπτυξη των χλωροφυκών, ενώ απαιτούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ουσιών για την πλήρη αναστολή των κυανοβακτηρίων από αυτές που χρειάζονται για την πλήρη αναστολή των χλωροφυκών.

Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι οι ουσίες που αναστέλλουν την ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων και χλωροφυκών διαπερνούν πιο εύκολα στο εσωτερικό των χλωροφυκών και για το λόγο αυτό απαιτούνται μικρότερες συγκεντρώσεις για την αναστολή της ανάπτυξής τους σε σχέση με τα κυανοβακτήρια. Τα f-CNTs, GO, f-CNDs είτε δε μπορούν να εισχωρήσουν στο εσωτερικό των κυττάρων, είτε δεν επιδρούν στη φωτοσυνθετική τους λειτουργία.

Πίνακας 5.22: Συγκέντρωση τοξικότητας αντιβακτηριακών ουσιών για καλλιέργειες κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 και χλωροφύκους *Chlamydomonas reinhardtii*.

Ουσία	Συγκέντρωση ουσίας σε καλλιέργεια κυανοβακτηρίων ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	Συγκέντρωση ουσίας σε καλλιέργεια χλωροφυκών ( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )
G-PEI-5K	3.4	3.4
G-PEI-25K	35.0	25.0
f-CNTs/G-PEI-5K	22.68	5.67
f-CNTs	~	~
GO/G-PEI-5K	~	100.0
GO/G-PEI-25K	~	80.0
GO	~	~
f-CNDs/G-PEI-5K	~	50.0
f-CNDs/G-PEI-25K	~	50.0
f-CNDs	~	~

Η πολύ καλή αντιβακτηριακή δράση του τροποποιημένου δενδριτικού πολυμερούς G-PEI-5K και του νανοσύνθετου υβριδικού υλικού f-CNTs/G-PEI-5K κατά την ανάπτυξη υγρών καλλιεργειών κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 και χλωροφύκους *Chlamydomonas reinhardtii*, μας οδήγησε στη μελέτη εύρεσης του τρόπου με τον οποίο δρουν οι παραπάνω καινοτόμες ουσίες και αναστέλλουν την ανάπτυξη των οργανισμών.

### 5.9 Μελέτη φωτοσυνθετικής λειτουργίας κυανοβακτηρίων και ανώτερων φυτών.

Για να μελετηθεί ο τρόπος δράσης των G-PEI-5K και f-CNTs/G-PEI-5K εφόσον εισχωρήσουν στο εσωτερικό των κυττάρων, διερευνήθηκε η φωτοσυνθετική λειτουργία των κυανοβακτηρίων με τη μελέτη της δραστηριότητας των Φωτοσυστημάτων II και I.

#### 5.9.1 Μελέτη της δραστηριότητας των ΦΣ II και I των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942.

Για τη μελέτη της δραστηριότητας των ΦΣ II και I των κυανοβακτηρίων

*Synechococcus* sp. PCC7942 χρησιμοποιείται η οξυγονομετρική μέθοδος, όπως περιγράφεται στην παρ. 4.2.11. Για να είναι δυνατή η είσοδος του βασικού δέκτη ηλεκτρονίων του ΦΣ Ι του Μεθύλ-Βιολογόνου (Methyl-Viologen, MV) στα κυανοβακτήρια ακολουθείται η διαδικασία της παρ. 4.1.12., με την οποία παρασκευάζονται ιοντο-διαπερατά κυανοβακτηριακά κύτταρα (περμεαπλάστες), καθώς η επεξεργασία τους με λυσοζύμη επιφέρει μερική λύση της πεπτιδογλυκάνης του κυτταρικού τους τοιχώματος. Με τον τρόπο αυτό επιχειρείται, επίσης, να διερευνηθεί εάν είναι δυνατή η είσοδος των f-CNTs στο εσωτερικό των κυττάρων, η οποία δε γίνεται υπό κανονικές συνθήκες, όπως διαπιστώθηκε στην ανάπτυξη υγρής καλλιέργειας κυανοβακτηρίων παρουσία f-CNTs.

**Πίνακας 5.23: Δραστηριότητα του ΦΣ ΙΙ σε περμεαπλάστες κυανοβακτηρίων, μετρούμενη ως ρυθμός έκλυσης οξυγόνου, παρουσία G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K.**

Ουσία	Συγκέντρωση ουσίας ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )	Δραστηριότητα ΦΣ ΙΙ ( $R_{II}$ ) ( $\mu\text{mol O}_2 \cdot \text{mg Chl}a^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Μείωση δραστηριότητας ΦΣ ΙΙ ( $R_{II}$ %)
<b>BG-11</b>		119.88	-
<b>G-PEI-5K</b>	20	107.13	10.64
	40	71.42	40.43
	60	50.16	58.16
<b>f-CNTs</b>	25	119.03	0.71
	100	98.63	17.73
	250	74.82	37.59
<b>f-CNTs/G-PEI-5K</b>	25	44.02	63.28
	100	37.88	68.40
	250	35.83	70.11

Ο πιν. 5.23 παρουσιάζει τη δραστηριότητα του ΦΣ ΙΙ ( $R_{II}$ ) παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K η οποία μετράται ως ρυθμός έκλυσης οξυγόνου ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PBQ}$ ) σε  $\mu\text{mol O}_2 \cdot \text{mg Chl}a^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Παρατηρείται δόσο-εξαρτώμενη αναστολή της δραστηριότητας του ΦΣ ΙΙ η οποία παρουσία G-PEI-5K και f-CNTs φθάνει στο 58.16 % και 37.59 % αντίστοιχα, ενώ μεγιστοποιείται παρουσία του νανοσύνθετου f-CNTs/G-PEI-5K και φθάνει στο 70.11 %. Προκύπτει, έτσι, η ταξινόμηση κατά φθίνουσα σειρά των



ουσιών ως προς την επίδρασή τους στη δραστηριότητα του ΦΣ II των κυανοβακτηρίων, η οποία είναι: f-CNTs/G-PEI-5K >> G-PEI-5K >> f-CNTs.

Ταυτόχρονα ο πιν. 5.23 έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της επίδρασης του G-PEI-5K και του f-CNTs/G-PEI-5K στην ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων σε υγρή καλλιέργεια (σχ. Π2.1 και 2.3). Η μη επίδραση των f-CNTs στην ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων σε υγρή καλλιέργεια εξηγείται με τη μη είσοδό τους στα κυανοβακτήρια λόγω κυτταρικού τοιχώματος. Η δημιουργία περμεαπλαστών επιτρέπει την είσοδο των f-CNTs στα κυανοβακτήρια και οδηγεί στη μερική αναστολή της λειτουργίας του ΦΣ II. Το αποτέλεσμα αυτό δίνει απάντηση στο ερώτημα που είχε προκύψει μετά το αποτέλεσμα της μη επίδρασης των f-CNTs στην ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων σε υγρή καλλιέργεια (σχ. Π2.4). Διαπιστώνεται, έτσι, ότι τα f-CNTs δεν εισχωρούν στο εσωτερικό των κυανοβακτηρίων, αλλά όταν διαπεράσουν το κυτταρικό τους τοίχωμα, με τη χρήση περμεαπλαστών, αναστέλλουν μερικώς τη δραστηριότητα του ΦΣ II.

**Πίνακας 5.24: Δραστηριότητα του ΦΣ I σε περμεαπλάστες κυανοβακτηρίων, μετρούμενη ως ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου, παρουσία G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K.**

Ουσία	Συγκέντρωση ουσίας (μg· mL <sup>-1</sup> )	Δραστηριότητα ΦΣ I (R <sub>I</sub> ) (μmol O <sub>2</sub> ·mg Chl <sub>a</sub> <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Μείωση δραστηριότητας ΦΣ I (R <sub>I</sub> %)
<b>BG-11</b>		317.03	-
<b>G-PEI-5K</b>	20	280.92	11.39
	40	208.68	34.18
	60	120.39	62.03
<b>f-CNTs</b>	25	152.18	52.00
	100	88.76	72.00
	250	13.68	95.69
<b>f-CNTs/G-PEI-5K</b>	25	125.94	60.28
	100	16.79	94.70
	250	8.40	97.35

Η μελέτη της δράσης των παραπάνω ουσιών στο ΦΣ II μας οδήγησε και στην αντίστοιχη μελέτη της επίδρασής τους στο ΦΣ I. Ο πιν. 5.24 παρουσιάζει

τη δόσο-εξαρτώμενη επίδραση των G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K στη δραστηριότητα του ΦΣ I ( $R_I$ ), η οποία μετράται ως ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου ( $DAD \rightarrow MV$ ) σε  $\mu mol O_2 \cdot mg Chl a^{-1} \cdot h^{-1}$ .

Από τα αποτελέσματα του πιν. 5.24 συμπεραίνεται ότι η δραστηριότητα του ΦΣ I αναστέλλεται αποτελεσματικά, έως  $\approx 96\%$  και  $\approx 97\%$ , παρουσία των f-CNTs και του νανοσύνθετου f-CNTs/G-PEI-5K αντίστοιχα. Η δραστηριότητα του ΦΣ I εμφανίζει μικρότερη αναστολή, έως  $\approx 60\%$ , παρουσία του πολυμερούς G-PEI-5K. Η επίδραση των ουσιών στο ΦΣ I διαφοροποιείται σε σχέση με την επίδρασή τους στο ΦΣ II. Η ταξινόμησή τους κατά φθίνουσα σειρά ως προς την επίδραση που έχουν στη δραστηριότητα του ΦΣ I είναι: f-CNTs/G-PEI-5K  $\gg$  f-CNTs  $\gg$  G-PEI-5K.

Επιπλέον, η σύγκριση των συγκεντρώσεων που επιφέρουν αντίστοιχη αναστολή της δραστηριότητας μεταξύ των δύο ΦΣ μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το G-PEI-5K επιφέρει αντίστοιχες επιδράσεις στο ΦΣ II και I. Εντυπωσιακή αλλαγή παρατηρείται στη δράση των f-CNTs/G-PEI-5K και f-CNTs, τα οποία αναστέλλουν δραματικά τη δράση του ΦΣ I, εν συγκρίσει με την αναστολή που επιτυγχάνουν στο ΦΣ II οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους.

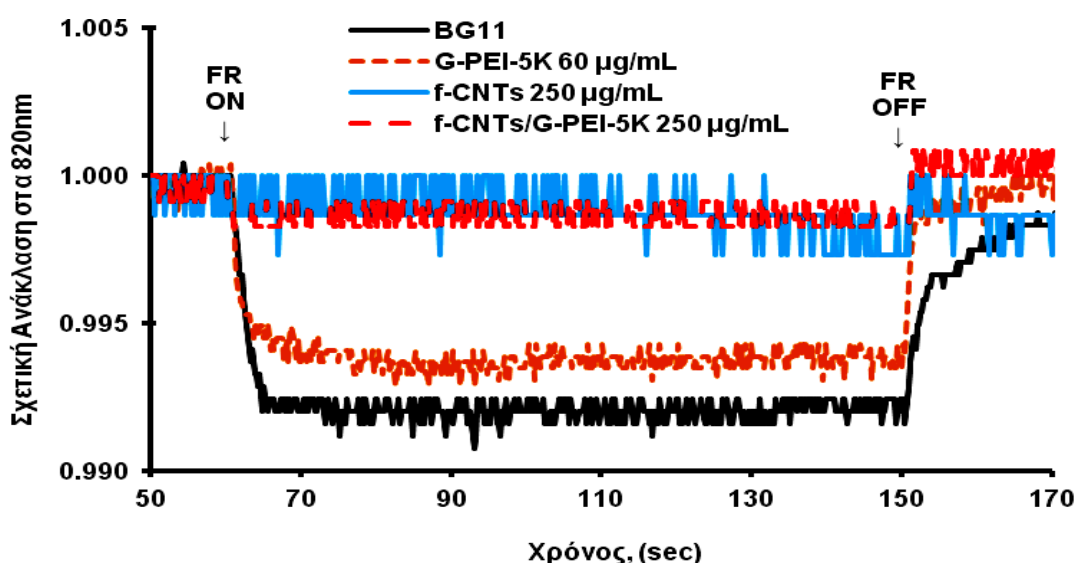
### **5.9.2 Φωτοοξείδωση του κέντρου αντίδρασης του ΦΣ I (P700) σε κυανοβακτήρια *Synechococcus* sp. PCC7942 και ανώτερα φυτά (*Spinacia oleracea*).**

Η επιλεκτική καθολική αναστολή της δραστηριότητας του ΦΣ I, που προέκυψε από τη μελέτη επίδρασης των G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K στη φωτοσυνθετική λειτουργία των κυανοβακτηρίων, μας οδήγησε στην περαιτέρω διερεύνηση του φαινομένου με τη μελέτη της επίδρασης των ουσιών στο κέντρο αντίδρασης του ΦΣ I, δηλ. στο P700. Λόγω της σημαντικότητας των αποτελεσμάτων μελετήθηκε η δράση των ουσιών σε περμεαπλάστες κυανοβακτηρίων αλλά και σε ανώτερα φυτά. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν απομονωμένες θυλακοειδείς μεμβράνες σπανακιού (*Spinacia oleracea*), οι οποίες παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της παρ. 4.1.11.

Για τον προσδιορισμό της δραστηριότητας του ΦΣ I ακολουθείται η

μέθοδος της παρ. 4.2.12, στην οποία μετράται η οξειδωμένη μορφή του P700 (P700<sup>+</sup>) όταν διεγείρεται με υπέρυθρο φως. Η δραστηριότητα του ΦΣ I υπολογίζεται από το λόγο  $\Delta R_{820}/R_{820}$ , που αντιστοιχεί στη μεταβολή της συγκέντρωσης του P700<sup>+</sup>. Για την αποτελεσματικότερη απεικόνιση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων κανονικοποιούνται οι τιμές ανάκλασης των δειγμάτων που δίνει το όργανο ως 1 όταν εφαρμόζεται στο δείγμα φως μέτρησης.

Στο σχ. 5.12 απεικονίζονται οι καμπύλες σχετικής ανάκλασης στα 820 nm κυανοβακτηρίων με διαπερατό κυτταρικό τοίχωμα παρουσία διαφορετικών αντιβακτηριακών ουσιών.



Σχήμα 5.12. Καμπύλες σχετικής ανάκλασης στα 820 nm περιεπαπλάστων κυανοβακτηρίων παρουσία G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K.

Παρατηρείται μείωση της σχετικής ανάκλασης στα 820 nm όταν έχουμε μόνο περιεπαπλάστες κυανοβακτηρίων (συνεχής γραμμή —) και περιεπαπλάστες κυανοβακτηρίων παρουσία πολυμερούς G-PEI-5K (διακεκομμένη γραμμή - - -). Η μείωση της σχετικής ανάκλασης στα 820 nm παρουσία νανοσύνθετου f-CNTs/G-PEI-5K (διακεκομμένη γραμμή - -) και νανοσωλήνων f-CNTs (συνεχής γραμμή —) είναι πολύ μικρή και υποδηλώνει την αυξημένη αναστολή της δραστηριότητας του ΦΣ I.

Ο πιν. 5.25 εμφανίζει τη δραστηριότητα του ΦΣ I σε περιεπαπλάστες κυανοβακτηρίων παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K.

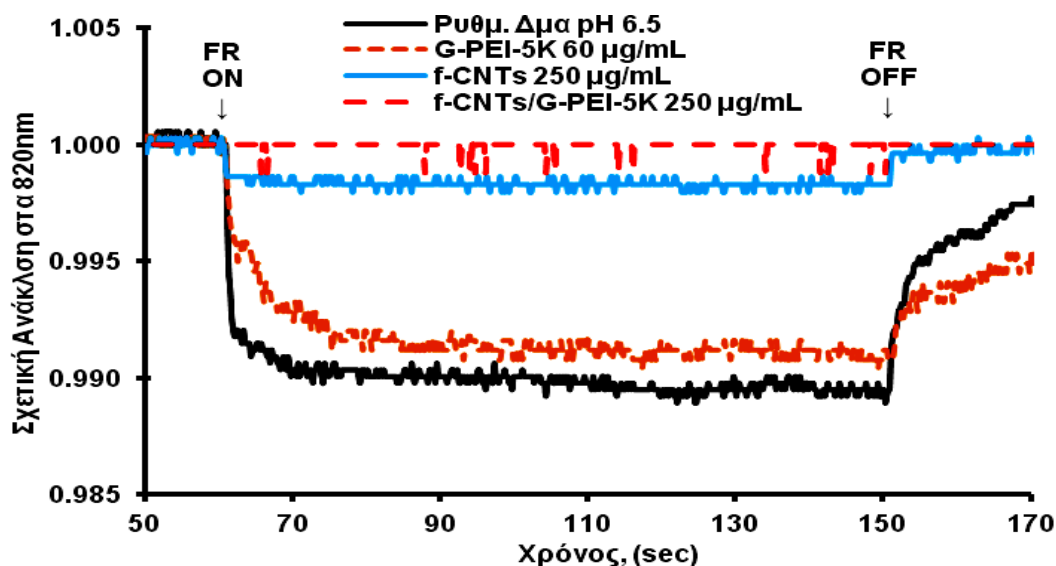
Πίνακας 5.25: Δραστηριότητα του ΦΣ Ι σε περμεαπλάστες κυανοβακτηρίων, μετρούμενη ως σχετική ανάκλαση στα 820 nm του φωτοοξειδομένου κέντρου αντίδρασης P700<sup>+</sup>.

Ουσία	Συγκέντρωση ουσίας (μg· mL <sup>-1</sup> )	Δραστηριότητα ΦΣ Ι (P700 <sup>+</sup> ) (ΔR <sub>820</sub> /R <sub>820</sub> )(x10 <sup>2</sup> )	Μείωση δραστηριότητας ΦΣ Ι (R <sub>i</sub> %)
<b>BG-11</b>		-4.23	
<b>G-PEI-5K</b>	20	-4.05	4.28
	40	-3.92	7.26
	60	-3.79	10.29
<b>f-CNTs</b>	50	-2.72	35.71
	100	-1.22	71.18
	250	-0.71	83.21
<b>f-CNTs/G-PEI-5K</b>	25	-1.14	72.93
	50	-0.57	86.47
	100	-0.68	83.96
	250	-0.25	94.11

Παρατηρείται δόσο-εξαρτώμενη αναστολή της δραστηριότητας του ΦΣ Ι η οποία μεγιστοποιείται παρουσία του νανοσύνθετου f-CNTs/G-PEI-5K έως ≈ 94 % και των f-CNTs έως ≈ 83 %. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η παρουσία του νανοσύνθετου f-CNTs/G-PEI-5K δίνει τη μεγαλύτερη αναστολή στη δραστηριότητα του ΦΣ Ι, ακολουθούν τα f-CNTs και τέλος το πολυμερές G-PEI-5K με πολύ μικρή ανασταλτική δράση ως προς τις άλλες δύο ουσίες. Παρατηρείται, επιπλέον, ότι το νανοσύνθετο f-CNTs/G-PEI-5K δίνει υψηλές τιμές αναστολής ήδη από τις χαμηλές συγκεντρώσεις.

Στο σχ. 5.13 απεικονίζονται οι καμπύλες σχετικής ανάκλασης στα 820 nm θυλακοειδών μεμβρανών σπανακιού παρουσία των διαφορετικών αντιβακτηριακών ουσιών. Από το σχήμα φαίνεται η μείωση της σχετικής ανάκλασης στα 820 nm όταν έχουμε μόνο θυλακοειδείς μεμβράνες σπανακιού (συνεχής γραμμή —) και θυλακοειδείς μεμβράνες σπανακιού παρουσία πολυμερούς G-PEI-5K (διακεκομμένη γραμμή .....). Η μείωση της σχετικής ανάκλασης στα 820 nm παρουσία νανοσωλήνων f-CNTs (συνεχής γραμμή —) είναι μικρή, ενώ η παρουσία του νανοσύνθετου f-CNTs/G-PEI-5K (διακεκομμένη

γραμμή - - ) δε μεταβάλλει τη σχετική ανάκλαση στα 820 nm των θυλακοειδών μεμβρανών, κάτι που υποδηλώνει την πλήρη αναστολή της δραστηριότητας του ΦΣ I.



Σχήμα 5.13. Καμπύλες σχετικής ανάκλασης στα 820 nm θυλακοειδών μεμβρανών σπανακιού παρουσία G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K.

Ο πιν. 5.26 εμφανίζει τη δραστηριότητα του ΦΣ I σε θυλακοειδείς μεμβράνες σπανακιού παρουσία αυξανόμενων συγκεντρώσεων G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K.

Όπως στην περίπτωση των κυανοβακτηρίων με περμεαπλάστες έτσι και με τις θυλακοειδείς μεμβράνες σπανακιού παρατηρείται δόσο-εξαρτώμενη αναστολή της δραστηριότητας του ΦΣ I, η οποία μεγιστοποιείται παρουσία του νανοςύνθετου f-CNTs/G-PEI-5K (έως 100 %), ακολουθεί η αναστολή που προκύπτει παρουσία των f-CNTs (έως  $\approx 84$  %) και η αναστολή που προκύπτει από το πολυμερές G-PEI-5K (έως  $\approx 19$  %).

Η ανασταλτική δράση του f-CNTs/G-PEI-5K στη δραστηριότητα του ΦΣ I των θυλακοειδών μεμβρανών σπανακιού είναι πλήρης. Τα f-CNTs έχουν παρόμοια ανασταλτική δράση στους περμεαπλάστες κυανοβακτηρίων και στις θυλακοειδείς μεμβράνες, ενώ η παρουσία του πολυμερούς G-PEI-5K στις θυλακοειδείς μεμβράνες σπανακιού αυξάνει την αναστολή της δραστηριότητας του ΦΣ I σε σχέση με την παρουσία του σε περμεαπλάστες κυανοβακτηρίων.

Πίνακας 5.26: Δραστηριότητα του ΦΣ Ι σε θυλακοειδείς μεμβράνες σπανακιού, μετρούμενη ως σχετική ανάκλαση στα 820 nm του φωτοοξειδομένου κέντρου αντίδρασης P700<sup>+</sup>.

Ουσία	Συγκέντρωση ουσίας (μg· mL <sup>-1</sup> )	Δραστηριότητα ΦΣ Ι (P700 <sup>+</sup> ) (ΔR <sub>820</sub> /R <sub>820</sub> )(x10 <sup>2</sup> )	Μείωση δραστηριότητας ΦΣ Ι (R <sub>i</sub> %)
<b>Ρυθμιστικό διάλυμα pH 6.5</b>		-3.22	
<b>G-PEI-5K</b>	20	-3.01	6.56
	40	-2.82	12.52
	60	-2.61	18.83
<b>f-CNTs</b>	10	-2.68	16.70
	25	-2.30	28.57
	50	-2.37	26.44
	100	-1.72	46.57
	150	-0.82	74.68
	250	-0.50	84.42
<b>f-CNTs/G-PEI-5K</b>	10	-1.64	48.98
	25	-1.45	55.01
	50	-0.76	76.44
	100	-0.53	83.40
	150	-0.20	91.28
	250	-0.00	100.0

Μελετήθηκε επίσης, ως πρώτο πείραμα αναφοράς, η δραστηριότητα του ΦΣ Ι θυλακοειδών μεμβρανών σπανακιού παρουσία μη τροποποιημένων CNTs (raw CNTs). Η αναστολή της δραστηριότητας του ΦΣ Ι των θυλακοειδών μεμβρανών σπανακιού που επιφέρουν οι μη τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα είναι περίπου 14 %. Επιπλέον, ως δεύτερο πείραμα αναφοράς, μελετήθηκε η δραστηριότητα του ΦΣ Ι κυανοβακτηρίων (μη περμεαπλαστών) παρουσία f-CNTs και βρέθηκε ότι δεν επιφέρουν καμία αναστολή της δραστηριότητας του ΦΣ Ι (πιν. 5.27).

Το πρώτο πείραμα αναφοράς υποδηλώνει ότι μόνο οι τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα αναστέλλουν τη δραστηριότητα του ΦΣ Ι. Το δεύτερο

πείραμα αναφοράς οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παρουσία των f-CNTs στο εξωτερικό περιβάλλον των κυττάρων δεν επηρεάζει τη δραστηριότητα του ΦΣ Ι, διότι δεν απορροφούν την ακτινοβολία διέγερσης του ΦΣ Ι (υπέρυθρο φως) και όπως έχει ήδη αναφερθεί δεν είναι δυνατή και η είσοδος τους στο κύτταρο (σχ. Π2.4).

Πίνακας 5.27: Δραστηριότητα του ΦΣ Ι σε κυανοβακτήρια και θυλακοειδείς μεμβράνες σπανακιού, μετρούμενη ως σχετική ανάκλαση στα 820 nm του φωτοοξειδομένου κέντρου αντίδρασης P700<sup>+</sup>.

Ουσία	Συγκέντρωση ουσίας (μg· mL <sup>-1</sup> )	Δραστηριότητα ΦΣ Ι (P700 <sup>+</sup> ) ( $\Delta R_{820}/R_{820}$ )(x10 <sup>2</sup> )	Μείωση δραστηριότητας ΦΣ Ι (R <sub>I</sub> %)
<b>Ρυθμιστικό διάλυμα pH 6.5</b>		-3.22	
<b>Raw CNTs</b>	250	-2.77	14.14
<b>BG-11</b>		-3.39	
<b>f-CNTs</b>	250	-3.38	0.30

Συμπερασματικά από τα δύο πειράματα αναφοράς, η παρουσία τροποποιημένων νανοσωλήνων στο περιβάλλον του ΦΣ Ι προκαλεί την αναστολή του.

### 5.9.3 Συμπεράσματα.

Η τοξικότητα σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις των G-PEI-5K και f-CNTs/G-PEI-5K κατά την ανάπτυξη υγρών καλλιεργειών κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 και χλωροφύκους *Chlamydomonas reinhardtii*, οδήγησε στη μελέτη του τρόπου δράσης των παραπάνω ουσιών. Αρχικά, με οξυγονομετρία, διαπιστώθηκε η δόσο-εξαρτώμενη αναστολή της λειτουργίας των ΦΣ II και I. Η χρήση της G-PEI-5K μειώνει τη δραστηριότητα των ΦΣ II και I κατά 58.2 και 62.0 %, ενώ το f-CNTs/G-PEI-5K κατά 70.1 και 97.4 % αντίστοιχα. Λόγω της επιπλέον μείωσης της λειτουργίας των ΦΣ που επιφέρει το νανοσύνθετο f-CNTs/G-PEI-5K δοκιμάστηκε και η επίδραση των f-CNTs. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα f-CNTs, όταν διαπεράσουν το κυτταρικό τοίχωμα των κυανοβακτηρίων με τη βοήθεια των περμεαπλαστών, αναστέλλουν τη δραστηριότητα των ΦΣ II και I κατά 37.6 και 95.7 % αντίστοιχα.

Λόγω της σημαντικότητας των αποτελεσμάτων, μελετήθηκε επιπλέον η δραστηριότητα του ΦΣ Ι με τη μέτρηση της οξειδωμένης μορφής του P700 (P700<sup>+</sup>) σε κυανοβακτήρια και σε ανώτερα φυτά (*Spinacia oleracea*). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα f-CNTs παίζουν σημαντικό ρόλο στην αναστολή του ΦΣ Ι. Στα κυανοβακτήρια μειώνουν τη δραστηριότητά του κατά 83.2 %, ενώ στις θυλακοειδείς μεμβράνες σπανακιού κατά 84.4 %. Την καλύτερη δράση έχει το f-CNTs/G-PEI-5K με 94.1 % αναστολή του ΦΣ Ι των κυανοβακτηρίων και 100 % αναστολή του ΦΣ Ι των θυλακοειδών μεμβρανών σπανακιού.

Η εφαρμογή της υπέρυθρης ακτινοβολίας οδηγεί στην μείωση του σήματος ανακλαστικότητας του δείγματος ενώ η παύση της εφαρμογής της οδηγεί σταδιακά στην επαναφορά του σήματος στην αρχική τιμή. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την ενεργότητα του δείγματος, καταδεικνύει δε ότι η παρουσία των ουσιών είναι υπαίτια για την αναστολή της δραστηριότητάς του.

Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι η επίδραση των νέων αντιβακτηριακών ουσιών στη φωτοσυνθετική λειτουργία κυανοβακτηρίων και θυλακοειδών μεμβρανών σπανακιού είναι μοναδική, εξαιτίας της εξειδίκευσης (διαφορετική αναστολή των δύο ΦΣ) καθώς και της καθολικής αναστολής του ΦΣ Ι. Η ολοκληρωτική αναστολή του ΦΣ Ι είναι μοναδική, αξίζει δε να σημειωθεί ότι δεν έχει αναφερθεί έως σήμερα στη βιβλιογραφία ανάλογη ανασταλτική δράση.

Λόγω της πολύ καλής αντιβακτηριακής δράσης που έχουν τα G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K θα χρησιμοποιηθούν ως φινιριστικά υλικά βακτηριακής προστασίας μάλλινου υφάσματος.

## **5.10 Βακτηριακή προστασία κλωστοϋφαντουργικού υλικού με νέα νανοσύνθετα υλικά.**

### **5.10.1 Προσρόφηση G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K σε μάλλινο ύφασμα.**

Προζυγισμένα επί ξηρού μάλλινα δείγματα εμβαπτίζονται σε υδατικές διασπορές G-PEI-5K, f-CNTs και f-CNTs/G-PEI-5K και ακολουθείται η διαδικασία της παρ. 4.1.7. Η αρχική συγκέντρωση του G-PEI-5K στις διασπορές είναι



60, 120, 360 και 720 mg ανά g ξηρού μάλλινου δείγματος (w.o.f.), ενώ του f-CNTs και του f-CNTs/G-PEI-5K είναι 60, 120, 360, 720 και 1080 mg ανά g ξηρού μάλλινου δείγματος.

Παρατηρείται ότι τα μάλλινα δείγματα με f-CNTs παρουσιάζουν ανομοιόμορφο στρώσιμο λόγω της μη καλής υδατικής διασποράς των f-CNTs και δεν είναι δυνατή η περαιτέρω μελέτη των ιδιοτήτων τους. Τα δείγματα με αυξανόμενη συγκέντρωση G-PEI-5K (W-G-PEI-5K-F) έχουν αποκτήσει μία κιτρινωπή απόχρωση, ενώ τα αντίστοιχα δείγματα με f-CNTs/G-PEI-5K (W-f-CNTs/G-PEI-5K-F) παρουσιάζουν, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του νανοσύνθετου, πιο έντονο γκρι χρώμα. Σημειώνεται το πολύ καλό ομοιόμορφο στρώσιμο του f-CNTs/G-PEI-5K που επιτυγχάνεται στο μάλλινο δείγμα, γεγονός το οποίο οφείλεται στην πολύ καλή και σταθερή διασπορά του f-CNTs/G-PEI-5K, σε αντίθεση με την κατά τόπους προσρόφηση των f-CNTs στο μάλλινο δείγμα (εικ. 5.9).



Εικόνα 5.9: (A) μάλλινο δείγμα με 120 mg f-CNTs ανά g ξηρού δείγματος, (B) μάλλινο δείγμα με 120 mg f-CNTs/G-PEI-5K ανά g ξηρού δείγματος.

#### 5.10.2 Χρωματομέτρηση μάλλινων δειγμάτων με G-PEI-5K και f-CNTs/G-PEI-5K.

Τα δείγματα W-G-PEI-5K-F και W-f-CNTs/G-PEI-5K-F χρωματομετρήθηκαν με τη μέθοδο της παρ. 4.2.9. Στον πιν. 5.28 εμφανίζονται οι τιμές του  $K/S$ , η % Σχετική Δύναμη του Χρώματος ( $RCS$ ) και ο Δείκτης Λευκότητας ( $Whiteness Index, WI$ ) των δειγμάτων W-G-PEI-5K-F, που υπολογίζονται βάση των εξ. 4.4 και 2.12 αντίστοιχα.

Πίνακας 5.28: Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων W-G-PEI-5K-F.

w.o.f. (mg G-PEI-5K ανά g υφάσματος)	K/S	RCS (%)	WI
0 (RW)	0.323	100.0	3.64
0.6	0.367	113.7	0.01
1.2	0.379	117.2	0.01
3.6	0.391	121.1	0.01
7.2	0.388	120.1	0.01

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 3.6 mg G-PEI-5K ανά g υφάσματος δε μεταβάλλουν την τιμή του *K/S*. Η τιμή δε του Δείκτη Λευκότητας, ο οποίος μειώνεται καθώς τα δείγματα παίρνουν μία κιτρινωπή απόχρωση, παραμένει σταθερή για όλες τις συγκεντρώσεις G-PEI-5K.

Στον πιν. 5.29 εμφανίζονται οι χρωματικές συντεταγμένες στο χρωματικό χώρο CIEL\*a\*b\*, το *K/S*, η % Σχετική Δύναμη του Χρώματος (*RCS*) και η Διαφορά Χρώματος των δειγμάτων με W-f-CNTs/G-PEI-5K-F, που υπολογίζονται βάση των εξ. 4.4 και 2.11 αντίστοιχα.

Πίνακας 5.29: Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F.

w.o.f. (mg f-CNTs/G-PEI-5K ανά g υφάσματος)	K/S	RCS (%)	L*	a*	b*	$\Delta E^{*1}$
0 (RW)	0.323	100.0	85.56	-0.35	12.06	-
0.6	0.569	176.1	70.62	-0.51	6.62	15.91
1.2	0.979	303.2	64.81	-0.36	5.40	21.79
3.6	2.923	904.9	44.97	0.10	2.34	41.75
7.2	5.290	1637.8	35.92	0.21	2.09	50.64
10.8	5.722	1771.5	34.51	0.12	1.75	52.09

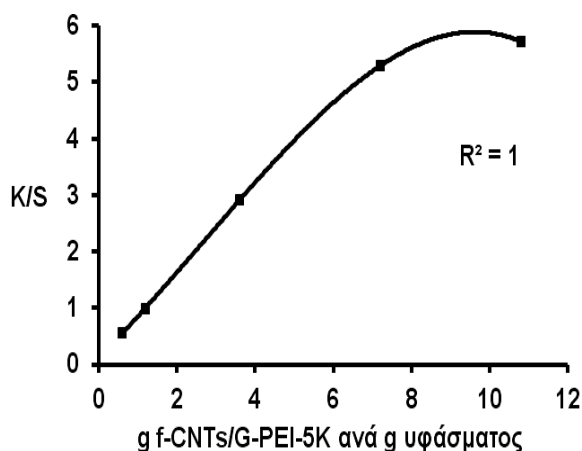
<sup>1</sup> Η τιμή της Διαφοράς Χρώματος κάθε δείγματος υπολογίζεται με δείγμα αναφοράς το ανεπεξέργαστο μάλλινο ύφασμα - RW.

Από το σχ. 5.14 προκύπτει ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του f-CNTs/G-PEI-5K στο αρχικό διάλυμα, αναλογικά αυξάνεται η τιμή του *K/S* που έχει το αντίστοιχο μάλλινο δείγμα έως τη συγκέντρωση των 7.2 mg f-CNTs/G-PEI-5K ανά g υφάσματος, όπου και αρχίζει ο κορεσμός. Στο συμπέρασμα αυτό συνά-

δουν και τα αποτελέσματα της Διαφοράς Χρώματος των δειγμάτων (πιν. 5.29).

Η  $\Delta E^*$  των δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F παίρνει μεγαλύτερες τιμές από αυτές που δίνουν τα δείγματα με ιόντα και νανοσωματίδια χαλκού, μιας και τα f-CNTs/G-PEI-5K δίνουν πιο σκούρα γκρι απόχρωση στο ύφασμα. Έτσι, δεν υπάρχει ιδιαίτερη μεταβολή της χρωματικής συντεταγμένης  $a^*$ ,

αλλά μείωση της χρωματικής συντεταγμένης  $b^*$  και κυρίως μεγάλη μείωση της φωτεινότητας  $L^*$ . Είναι χαρακτηριστικό ότι από την τιμή  $L^* = 85.56$  του ανεπεξέργαστου δείγματος φθάνουμε την τιμή  $L^* = 34.51$  για το δείγμα με  $7.2 \text{ mg}$  f-CNTs/G-PEI-5K ανά  $g$  υφάσματος, μείωση δηλαδή της φωτεινότητας  $L^* \approx 60 \%$ .



Σχήμα 5.14. Καμπύλη K/S δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F.

### 5.10.3 Αντοχή πρόσδεσης του f-CNTs/G-PEI-5K στο μάλλινο ύφασμα μετά από πλύση.

Το δείγμα W-f-CNTs/G-PEI-5K-F που προέρχεται από το διάλυμα με τη μέγιστη συγκέντρωση f-CNTs/G-PEI-5K, δηλ.  $10.8 \text{ mg}$  f-CNTs/G-PEI-5K ανά  $g$  υφάσματος, πλένεται με πρότυπο απορρυπαντικό, τετραχλωροαιθυλένιο (ξηρά κάθαρση) και υγρό  $\text{CO}_2$  για να προσδιορισθεί η αντοχή πρόσδεσης του f-CNTs/G-PEI-5K στο ύφασμα. Ακολουθούνται οι αντίστοιχες διαδικασίες (α), (β) και (γ) της παρ. 4.2.6. Η διαδικασία πλύσης με πρότυπο απορρυπαντικό και ξηρά κάθαρση εφαρμόστηκε στο δείγμα πέντε φορές (W-f-CNTs/G-PEI-5K-F/S5 και W-f-CNTs/G-PEI-5K-F/DC αντίστοιχα). Τέλος, το W-f-CNTs/G-PEI-5K-F πλύθηκε με υγρό  $\text{CO}_2$  για  $25 \text{ h}$  (W-f-CNTs/G-PEI-5K-F/ $\text{ICO}_2$ ), διεργασία που αντιστοιχεί σε πενήντα πλύσεις των  $30 \text{ min}$ .

Στα δείγματα που πλυθήκαν με πρότυπο απορρυπαντικό δεν παρατηρείται ανομοιόμορφη αποδέσμευση του νανοσύνθετου φινιριστικού υλικού, όπως παρατηρήθηκε στα μάλλινα δείγματα που είχαν προσροφήσει ιόντα

χαλκού και νανοσωματίδια χαλκού.

Βάση του προτύπου ISO 20105-A02:1995 [255] και με τη χρήση της κλίμακας των γκρι προσδιορίζεται η αντοχή πρόσδεσης του f-CNTs/G-PEI-5K στο μάλλινο ύφασμα μετά από πλύση, για τα υπό εξέταση υφάσματα. Από τον πιν. 5.30. προκύπτει ότι η αντοχή μετά τις διαδικασίες πλύσης είναι καλή (βαθμός 4) για την πλύση με πρότυπο απορρυπαντικό και άριστη (βαθμός 5) για την πλύση με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub>.

Πίνακας 5.30: Αντοχή πρόσδεσης f-CNTs/G-PEI-5K σε μάλλινο ύφασμα μετά από πλύση.

Πρότυπο απορρυπαντικό	Ξηρά κάθαρση	Υγρό CO <sub>2</sub>
4	5	5

Αυτό φαίνεται και από τα στοιχεία του πιν. 5.31, όπου εμφανίζονται οι τιμές του *K/S*, η % Σχετική Δύναμη του Χρώματος, η  $\Delta E^*$  και η Διαφορά των χρωματικών συντεταγμένων των πλυμένων δειγμάτων από το δείγμα που δεν έχει πλυθεί. Τα δείγματα χρωματομετρήθηκαν με τη μέθοδο της παρ. 4.2.9.

Πίνακας 5.31: Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F μετά από πλύση.

Δείγμα	<i>K/S</i>	RCS (%)	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^{*1}$
W-f-CNTs/G-PEI-5K-F	5.722	100.0	-	-	-	-
W-f-CNTs/G-PEI-5K-F/S5	5.010	87.6	1.98	-0.20	-0.11	1.99
W-f-CNTs/G-PEI-5K-F/DC	5.692	99.5	0.19	-0.01	0.08	0.21
W-f-CNTs/G-PEI-5K-F/CO <sub>2</sub>	5.711	99.8	0.12	-0.01	0.06	0.13

<sup>1</sup> Η τιμή της Διαφοράς Χρώματος κάθε δείγματος υπολογίζεται με δείγμα αναφοράς το μάλλινο δείγμα W-f-CNTs/G-PEI-5K-F, που προέρχεται από το διάλυμα με 10.8 mg f-CNTs/G-PEI-5K ανά g υφάσματος.

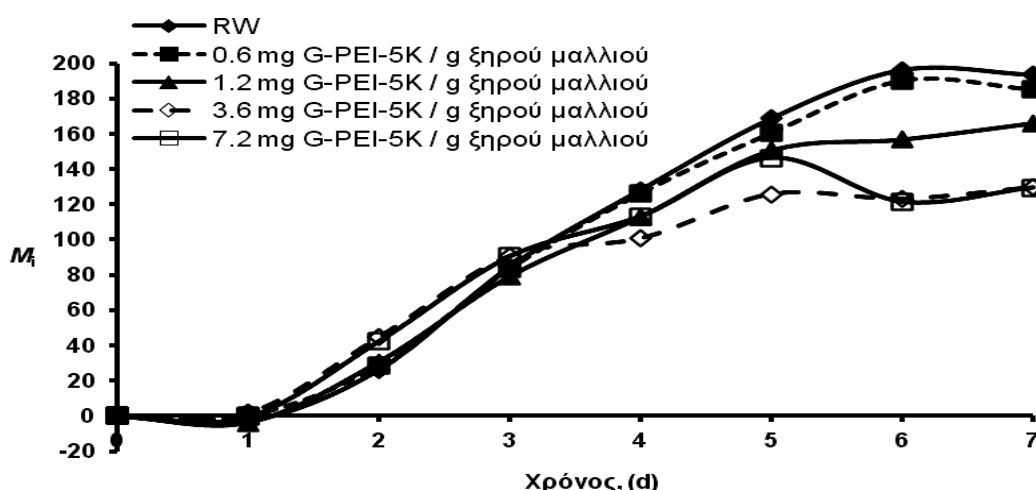
Η μεταβολή της *RCS* για τα δείγματα που έχουν πλυθεί με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub> είναι ελάχιστη. Αντίστοιχα μικρές είναι και οι Διαφορές Χρώματος των πλυμένων δειγμάτων από το δείγμα που δεν έχει πλυθεί –  $\Delta E^* = 0.21$  και  $\Delta E^* = 0.13$  για τα δείγματα που έχουν πλυθεί με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub> αντίστοιχα. Επιβεβαιώνεται, λοιπόν, ότι το f-CNTs/G-PEI-5K είναι πολύ καλά προσδεμένο στη μάλλινη ίνα και δεν αποδεσμεύεται εύκολα με τις παραπάνω

διαδικασίες πλύσης.

Ο χαρακτηρισμός, για πρώτη φορά στην παρούσα εργασία, δείγματος που έχει πλυθεί με πρότυπο απορρυπαντικό είναι από μόνος του σημαντικό αποτέλεσμα, παρ' όλο που δε δίνει τα ίδια καλά αποτελέσματα που δίνουν οι πλύσεις με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub>. Η απώλεια ποσότητας f-CNTs/G-PEI-5K από το ύφασμα, λόγω της πλύσης με πρότυπο απορρυπαντικό, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της Σχετικής Δύναμης Χρώματος και παράλληλα την αύξηση της φωτεινότητας  $L^*$  του δείγματος.

#### 5.10.4 Αντιβακτηριακές ιδιότητες μάλλινων δειγμάτων με G-PEI-5K και f-CNTs/G-PEI-5K.

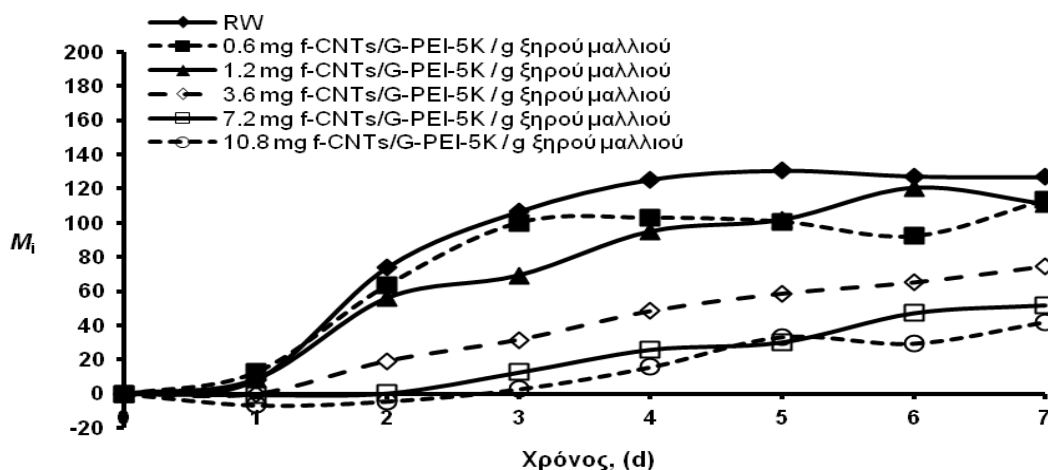
Τα δείγματα W-G-PEI-5K-F και W-f-CNTs/G-PEI-5K-F ελέγχονται με τη νέα μέθοδο φθορισμού της Chl  $\alpha$  των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 (παρ. 4.2.10.γ.), για να προσδιορισθεί η αντιβακτηριακή δράση των G-PEI-5K και f-CNTs/G-PEI-5K, καθώς και των δειγμάτων με f-CNTs/G-PEI-5K που έχουν πλυθεί. Μάλλινα δείγματα (RW) τα οποία δεν έχουν αντιβακτηριακές ουσίες χρησιμοποιούνται ως δείγματα αναφοράς. Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων, όπου στο καθένα χρησιμοποιείται νέα καλλιέργεια κυανοβακτηρίων.



Σχήμα 5.15. Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων σε δείγματα W-G-PEI-5K-F.

Στα σχ. 5.15 και 5.16 απεικονίζονται οι τιμές του μέσου όρου της ημερή-

σιας μεταβολής  $M_i$  της τιμής φθορισμού  $F_o$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων που βρίσκονται στα μάλλινα δείγματα με αυξανόμενες συγκεντρώσεις G-PEI-5K και f-CNTs/G-PEI-5K αντίστοιχα, συναρτήσεως του χρόνου. Οι τιμές παρουσιάζονται αριθμητικά στους πιν. Π.ΙΙ.5 και Π.ΙΙ.6 αντίστοιχα.



Σχήμα 5.16. Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού  $F_o$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων σε δείγματα W-f-CNTs/G-PEI-5K-F.

Στους πιν. 5.32 και 5.33 εμφανίζονται οι τιμές του ΔΒΠ  $\Pi_7$  των μάλλινων δειγμάτων με G-PEI-5K και f-CNTs/G-PEI-5K, αντίστοιχα.

Πίνακας 5.32: Τιμές ΔΒΠ  $\Pi_7$  δειγμάτων W-G-PEI-5K-F.

	w.o.f. (mg G-PEI-5K ανά g ξηρής μάζας υφάσματος)			
	0.6	1.2	3.6	7.2
$\Pi_7$	4.3	14.1	33.0	33.1

Πίνακας 5.33: Τιμές ΔΒΠ  $\Pi_7$  δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F.

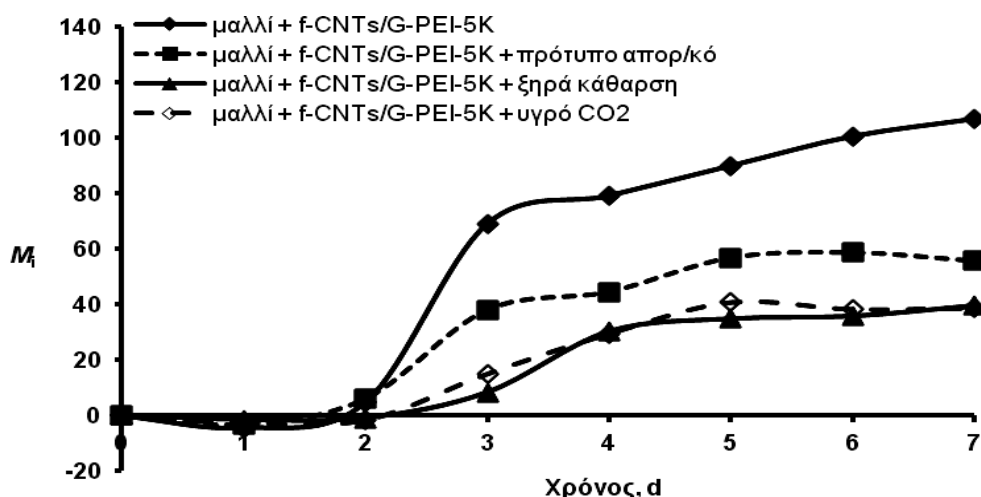
	w.o.f. (mg f-CNTs/G-PEI-5K ανά g υφάσματος)				
	0.6	1.2	3.6	7.2	10.8
$\Pi_7$	10.7	12.6	41.2	59.1	66.9

Το G-PEI-5K φαίνεται ότι δεν προσδίδει στο μάλλινο ύφασμα πολύ καλή βακτηριακή προστασία μιας και ο ΔΒΠ των δύο δειγμάτων με τη μεγαλύτερη

συγκέντρωση G-PEI-5K επί του υφάσματος φθάνει μέχρι την τιμή  $\Pi_7 = 33.1$ . Η προστασία που επιτυγχάνεται είναι παρόμοια με αυτή που προσδίδουν τα νανοσωματίδια χαλκού (βλ. πιν. 5.21).

Από τον πιν. 5.33 παρατηρείται η αύξηση της βακτηριακής προστασίας που προσδίδει το f-CNTs/G-PEI-5K στο μάλλινο ύφασμα όσο αυξάνεται η συγκέντρωσή του επί του υφάσματος. Το νανოსύνθετο f-CNTs/G-PEI-5K αυξάνει 103.03 % τη βακτηριακή προστασία του υφάσματος σε σχέση με το G-PEI-5K, αλλά δε φθάνει στο επίπεδο της προστασίας που παρέχουν τα ιόντα χαλκού. Σύμφωνα όμως με τον πιν. 5.16, η τιμή του ΔΒΠ του W-f-CNTs/G-PEI-5K-F ( $\Pi_7 = 66.9$ ) αντιστοιχεί σε πλήρη βακτηριακή προστασία ως προς την πρότυπη μέθοδο AATCC100-2004.

Στο σχ. 5.17 απεικονίζονται γραφικά οι τιμές του μέσου όρου της ημερήσιας μεταβολής  $M_i$  της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων που βρίσκονται στα μάλλινα δείγματα με f-CNTs/G-PEI-5K τα οποία πλύθηκαν με πρότυπο απορρυπαντικό, τετραχλωροαιθυλένιο (ξηρά κάθαρση) και υγρό CO<sub>2</sub>, συναρτήσει του χρόνου. Οι τιμές παρουσιάζονται αριθμητικά στον πιν. Π.ΙΙ.7.



Σχήμα 5.17. Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων σε δείγματα W-f-CNTs/G-PEI-5K-F μετά από πλύση.

Είναι πολύ σημαντικό, όπως προκύπτει από τον πιν. 5.34 που εμφανίζονται οι τιμές του ΔΒΠ  $\Pi_7$  των μάλλινων δειγμάτων με f-CNTs/G-PEI-5K μετά από πλύση, ότι η προστασία έναντι των βακτηρίων που προσδίδει το f-

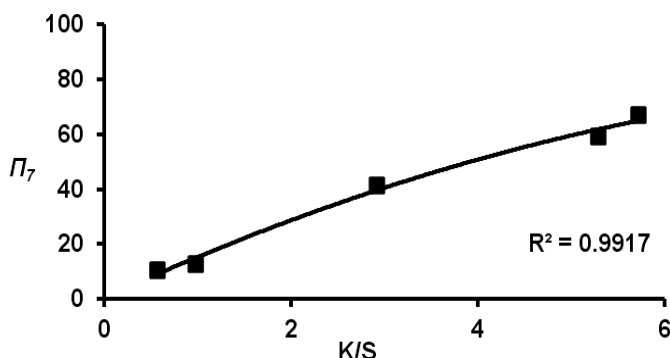
CNTs/G-PEI-5K μειώνεται ελάχιστα μετά από την πλύση με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub>. Ο ΔΒΠ Π<sub>7</sub> του δείγματος που δεν έχει πλυθεί, από 66.9 μεταβάλλεται σε 62.9 και 63.7 για την πλύση με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub> αντίστοιχα. Επιπλέον, για πρώτη φορά επιτυγχάνεται βακτηριακή προστασία μετά από πλύση με πρότυπο απορρυπαντικό, με Π<sub>7</sub> = 47.8, αρκετά μειωμένη από εκείνη του δείγματος που δεν έχει πλυθεί, καλύτερη όμως από την προστασία που παρέχουν τα νανοσωματίδια χαλκού και το G-PEI-5K.

Πίνακας 5.34: Τιμές ΔΒΠ Π<sub>7</sub> πλυμένων δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F.

W-f-CNTs/G-PEI-5K-F μετά από πλύση			
	Πρότυπο απορρυπαντικό	Ξηρά κάθαρση	Υγρό CO <sub>2</sub>
Π <sub>7</sub>	47.8	62.9	63.7

#### 5.10.5 Προσδιορισμός αντιβακτηριακής προστασίας υφάσματος μέσω χρωματομετρίας.

Από το συνδυασμό των αποτελεσμάτων των πειραμάτων χρωματομέτρησης των μάλλινων δειγμάτων με αυξανόμενη συγκέντρωση f-CNTs/G-PEI-5K ανά g υφάσματος και προσδιορισμού των αντίστοιχων



Σχήμα 5.18. Διάγραμμα ΔΒΠ Π<sub>7</sub> δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F συναρτήσεως του K/S.

αντιβακτηριακών ιδιοτήτων τους, προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα που συνδέει το K/S με το ΔΒΠ Π<sub>7</sub> (σχ. 5.18).

Η εξίσωση που συνδέει το K/S με το δείκτη Π<sub>7</sub> του W-f-CNTs/G-PEI-5K-F είναι η:

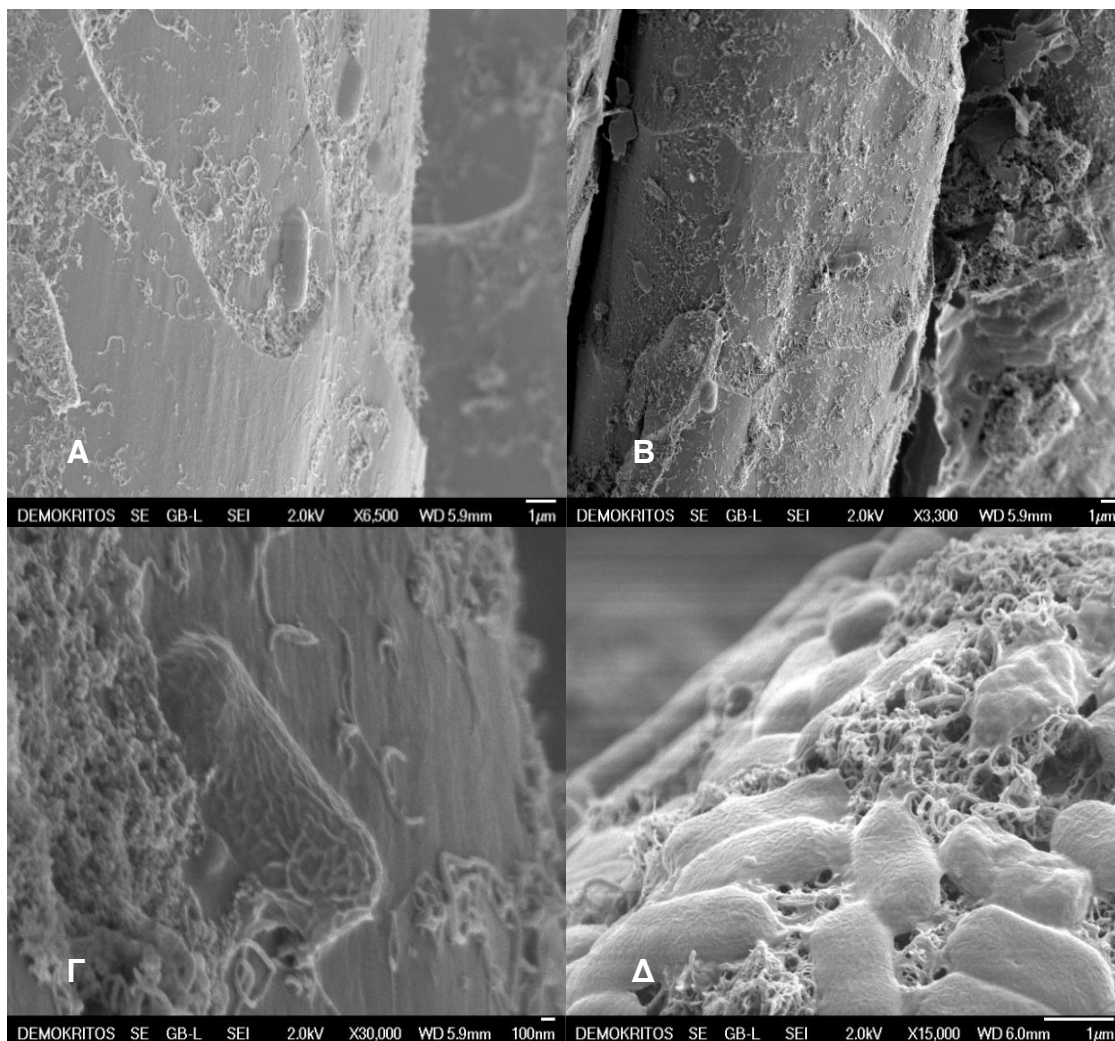
$$\Pi_7 = -0.766 \cdot (K/S)^2 + 15.656 \cdot (K/S) + 0.4274 \quad \text{Εξ. 5.3}$$

Έτσι, είναι δυνατόν και για αυτό το υλικό, με μία απλή και σύντομη χρονικά χρωματομέτρηση του εκάστοτε δείγματος να προσδιορίζεται ο ΔΒΠ.



### 5.10.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F με κυανοβακτήρια.

Μάλλινα δείγματα με νανοςύνθετο f-CNTs/G-PEI-5K και με προσθήκη καλλιέργειας κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC 7942, μετά από επιχρύσωση, μελετήθηκαν με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.



**Εικόνα 5.10: Φωτογραφίες SEM μάλλινων ινών με f-CNTs/G-PEI-5K και κυανοβακτήρια *Synechococcus* sp. PCC 7942.**

Στις εικ. 5.10. (A) και (B) φαίνονται ίνες μαλλιού με κυανοβακτήρια και νανοςύνθετο f-CNTs/G-PEI-5K. Παρατηρείται η πολύ καλή διασπορά του νανοςύνθετου στην επιφάνεια των ινών, έως τέτοια ευκρίνεια που διακρίνονται μεμονωμένοι νανοςωλήνες άνθρακα. Στις εικ. 5.10. (Γ) και (Δ) φαίνονται κυανοβακτήρια στην επιφάνεια των ινών. Ορισμένα έχουν ήδη καταστραφεί και άλλα είναι σε επαφή με νανοςωλήνες, οι οποίοι είναι προσκολλημένοι στο εξωτερικό των κυττάρων ή έχουν διαπεράσει το κυτταρικό τους τοίχωμα.

### 5.10.7 Συμπεράσματα.

Από την προσρόφηση των G-PEI-5K και f-CNTs/G-PEI-5K στο μάλλινο ύφασμα προκύπτουν νέα νανοσύνθετα κλωστοϋφαντουργικά υλικά με ιδιαίτερες αντιβακτηριακές ιδιότητες. Λόγω της μη σταθερής υδατικής διασποράς των f-CNTs η προσρόφησή τους στο μάλλινο ύφασμα δεν έδωσε ομοιόμορφο στρώσιμο και δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ο ΔΒΠ του υφάσματος.

Το μάλλινο ύφασμα δεν είναι δυνατόν να προσροφήσει μεγάλη ποσότητα G-PEI-5K, με αποτέλεσμα η βακτηριακή του προστασία να είναι μέτρια -  $\Pi_7 = 33.1$ , αντίστοιχη της προστασίας που παρέχουν τα νανοσωματίδια χαλκού στο μάλλινο ύφασμα με αλγινικό -  $\Pi_7 = 36.3$ .

Η πολύ καλή υδατική διασπορά του f-CNTs/G-PEI-5K επιφέρει ομοιόμορφο στρώσιμο στις ίνες του μαλλιού. Είναι χαρακτηριστικές οι εικόνες από τα πειράματα Ηλεκτρονιακής Μικροσκοπίας Σάρωσης, όπου εμφανίζονται μεμονωμένοι τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα προσδεδεμένοι στην επιφάνεια των ινών. Η βακτηριακή προστασία που προσφέρει το f-CNTs/G-PEI-5K στο μάλλινο ύφασμα -  $\Pi_7 = 66.9$  - είναι βελτιωμένη κατά  $\approx 103\%$  σε σχέση με αυτή που προσφέρει το G-PEI-5K και κατά  $\approx 97\%$  σε σχέση με αυτή του φινιρίσματος με αλγινικό και νανοσωματίδια χαλκού. Αντιστοιχεί δε, σε πλήρη βακτηριακή προστασία σύμφωνα με τη μέθοδο AATCC 100-2004.

Η αντοχή πρόσδεσης του f-CNTs/G-PEI-5K στο μάλλινο ύφασμα μετά από πλύση με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub> είναι άριστη (βαθμός 5). Το f-CNTs/G-PEI-5K, ακόμη και όταν το δείγμα πλένεται με πρότυπο απορρυπαντικό, δεν απομακρύνεται τμηματικά από το ύφασμα και δε μεταναστεύει από τη μάλλινη ίνα, όπως συμβαίνει με τα ιόντα χαλκού και τα νανοσωματίδια χαλκού, δημιουργώντας ανομοιόμορφη κατανομή του φινιριστικού υλικού. Η αντοχή πρόσδεσής του στην ίνα μετά από πλύση με πρότυπο απορρυπαντικό χαρακτηρίζεται ως πολύ καλή (βαθμός 4).

Έτσι, η βακτηριακή προστασία που προσδίδει το νανοσύνθετο f-CNTs/G-PEI-5K στο μάλλινο ύφασμα παραμένει ακόμη και μετά την πλύση του δείγματος με πρότυπο απορρυπαντικό, έστω και εάν έχει μειωθεί κατά  $\approx 22\%$ . Τέλος, η αντιβακτηριακή δράση του f-CNTs/G-PEI-5K μεταβάλλεται ελάχιστα μετά από πλύση του υφάσματος με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub>.

### **5.11 Βακτηριακή προστασία κλωστοϋφαντουργικού υλικού με f-CNTs/G-PEI-5K και ιόντα χαλκού.**

Από τα μέχρι τώρα αποτελέσματα βακτηριακής προστασίας του μάλλινου υφάσματος με διάφορες φινιριστικές διαδικασίες, προκύπτει ότι την καλύτερη αντιβακτηριακή δράση έχει το φινίρισμα με αλγινικό-ιόντα χαλκού, ακολουθεί εκείνο με ιόντα χαλκού και το φινίρισμα με το νανοσύνθετο f-CNTs/G-PEI-5K. Για τους λόγους αυτούς αποφασίζεται να ερευνηθεί επιπλέον η κοινή δράση των ιόντων χαλκού και του f-CNTs/G-PEI-5K ενάντια στα βακτήρια.

#### **5.11.1 Ισόθερμη προσρόφησης ιόντων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα με f-CNTs/G-PEI-5K.**

Προζυγισμένα επί ξηρού μάλλινα δείγματα εμβαπτίζονται σε νερό που περιέχει διεσπαρμένο το νανοσύνθετο f-CNTs/G-PEI-5K και ακολουθείται η διαδικασία της παρ. 4.1.7. Χρησιμοποιείται συγκέντρωση f-CNTs/G-PEI-5K ίση με 1.2 mg ανά g ξηρού μάλλινου δείγματος, η οποία δεν έχει καλή βακτηριακή προστασία ( $\Pi_7 = 14.1$ ), έτσι ώστε να είναι διακριτή η επίδραση των ιόντων χαλκού. Μετά το τέλος της προσρόφησης υπολογίζεται η ποσότητα του f-CNTs/G-PEI-5K που έχει προσροφηθεί στο μαλλί, με λυοφιλίωση του υπερκείμενου διαλύματος, η οποία είναι 35.0 mg ανά g ξηρού μάλλινου δείγματος.

Έπειτα από την προσρόφηση του f-CNTs/G-PEI-5K, προζυγισμένα νανοσύνθετα μάλλινα δείγματα (W-f-CNTs/G-PEI-5K-F) εμβαπτίζονται σε διαλύματα ένυδρου άλατος  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  και ακολουθείται η διαδικασία της παρ. 4.1.4. Η αρχική συγκέντρωση των ιόντων χαλκού στα διαλύματα είναι 500, 1000, 2000, 3500 και 5000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Η συγκέντρωση των ιόντων μετάλλου στα αρχικά και τελικά διαλύματα προσδιορίζεται με Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης και η ισόθερμη προσρόφησης υπολογίζονται σύμφωνα με την εξ. 4.2.

Στον πιν. 5.35 εμφανίζονται οι ποσότητες ιόντων χαλκού που έχουν προσροφηθεί ανά g ξηρού μάλλινου υφάσματος με f-CNTs/G-PEI-5K, σε συνθήκες ισορροπίας με θερμοκρασία 25 °C και pH 4.5, καθώς και η συγκέντρωση των ιόντων χαλκού στην ισορροπία.

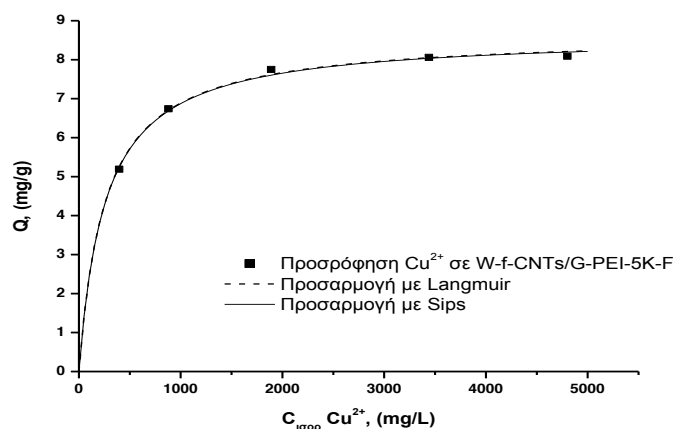
Για την ανάλυση των δεδομένων της προσρόφησης και τη μαθηματική

περιγραφή του φαινομένου εφαρμόστηκαν τα μαθηματικά μοντέλα Langmuir και Sips. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων και η εκτίμηση της αποτελεσματικότητάς τους, έγινε με μη γραμμική προσαρμογή με τη βοήθεια του λογισμικού Microcal Origin® 7.5.

Πίνακας 5.35: Ποσότητα ιόντων χαλκού ανά g ξηρού δείγματος W-f-CNTs/G-PEI-5K-F.

Αρχική συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Τελική συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+}$ στο W-f-CNTs/G-PEI-5K-F ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
500	395.5	5.19
1000	880.1	6.74
2000	1890.0	7.75
3500	3440.1	8.06
5000	4801.2	8.09

Στο σχήμα 5.19 απεικονίζεται η σχέση μεταξύ της ποσότητας των ιόντων χαλκού που έχουν προσροφηθεί ανά μονάδα ξηρής μάζας μάλλινου υφάσματος με f-CNTs/G-PEI-5K σε συνθήκες ισορροπίας, σε θερμοκρασία 25 °C και pH 4.5.



Σχήμα 5.19. Προσρόφηση ιόντων χαλκού σε W-f-CNTs/G-PEI-5K-F. Μη γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με τα μαθηματικά μοντέλα Langmuir και Sips.

Πίνακας 5.36: Τιμές παραμέτρων προσρόφησης ιόντων χαλκού σε W-f-CNTs/G-PEI-5K-F, σύμφωνα με τα μαθηματικά μοντέλα Langmuir και Sips.

Langmuir			Sips			
$R^2$	Q	b	$R^2$	Q	b	n
0.9938	8.65	0.004	0.9936	8.63	0.004	1.00

Στον πιν. 5.36 συνοψίζονται οι κινητικές παράμετροι, οι συντελεστές

προσαρμογής των μοντέλων καθώς και οι υπολογισθείσες μέγιστες ποσότητες προσρόφησης για τα μοντέλα Langmuir και Sips. Από τα αποτελέσματα των ισόθερμων προσρόφησης ιόντων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα (πιν. 5.11) και μάλλινο ύφασμα με νανοσύνθετο f-CNTs/G-PEI-5K, παρατηρείται ότι με την παρουσία του νανοσύνθετου αυξάνεται κατά 11.8 % η προσροφητική ικανότητα του W- f-CNTs/G-PEI-5K-F. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην επιπλέον ικανότητα προσρόφησης ιόντων χαλκού του γουανι-δινομένου παράγωγου της πολυαιθυλενιμίνης. Συγκεκριμένα, προσροφούνται 7.74 mg ιόντων χαλκού ανά g ξηρού μάλλινου υφάσματος, ενώ με την προς-θήκη f-CNTs/G-PEI-5K προσροφούνται 8.65 mg ιόντων χαλκού.

#### 5.11.2 Χρωματομέτρηση μάλλινων δειγμάτων με f-CNTs/G-PEI-5K και αυξανόμενες συγκεντρώσεις ιόντων χαλκού.

Τα μάλλινα δείγματα με f-CNTs/G-PEI-5K και ιόντα χαλκού (W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F), τα οποία προήλθαν από τις αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης, χρωματομετρήθηκαν με τη μέθοδο της παρ. 4.2.9. Οι χρωματικές τους συντεταγμένες στο χρωματικό χώρο CIE  $L^*a^*b^*$ , η % Σχετική Δύναμη του Χρώματος (RCS) και η Διαφορά Χρώματος που υπολογίζονται βάση των εξ. 4.4 και 2.11 αντίστοιχα, εμφανίζονται στον πιν. 5.37.

Πίνακας 5.37: Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού.

Αρχική συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+}$ στο ύφασμα ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	K/S	RCS (%)	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^{*1}$
0 (RW)	0.00	0.323	100.0	85.56	-0.35	12.06	-
500	5.19	0.984	304.5	68.07	-4.67	7.05	18.70
1000	6.74	1.060	328.2	67.49	-6.30	7.08	19.67
2000	7.75	1.263	391.1	65.40	-8.34	6.99	22.28
3500	8.06	1.295	401.0	63.74	-9.72	5.22	24.72
5000	7.95	1.351	418.2	63.57	-9.76	5.74	24.74

<sup>1</sup> Η τιμή της Διαφοράς Χρώματος κάθε δείγματος υπολογίζεται με δείγμα αναφοράς το ανεπεξέργαστο μάλλινο ύφασμα - RW.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η Διαφορά Χρώματος των δειγμάτων ως προς το ανεπεξέργαστο δείγμα οφείλεται κατά κύριο λόγο στη μείωση της φωτεινότητας  $L^*$  που προκύπτει από την πρόσδεση στις ίνες του f-CNTs/G-PEI-5K. Η προσρόφηση των ιόντων χαλκού μετατοπίζει τη χρωματική συντεταγμένη  $a^*$  σε πιο πράσινες περιοχές του χρωματικού χώρου  $CIEL^*a^*b^*$ .

Από τον πιν. 5.38 φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα των ιόντων χαλκού στο μάλλινο ύφασμα με f-CNTs/G-PEI-5K, αυξάνεται και η διαφορά  $\Delta a^*$  του αντίστοιχου δείγματος με το αρχικό δείγμα αναφοράς.

Πίνακας 5.38: Διαφορά χρωματομετρικών χαρακτηριστικών δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K-F ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού.

Συγκέντρωση $Cu^{2+}$ στα αρχικά διαλύματα ( $mg \cdot L^{-1}$ )	Συγκέντρωση $Cu^{2+}$ στο δείγμα ( $mg \cdot g^{-1}$ )	K/S	RCS (%)	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^{*1}$
0 (RW)	0.00	0.979	100.0	-	-	-	-
500	5.19	0.984	100.5	3.26	-4.31	1.64	5.65
1000	6.74	1.060	108.3	2.68	-5.94	1.67	6.73
2000	7.75	1.263	129.0	0.59	-7.98	1.58	8.16
3500	8.06	1.295	132.3	-1.07	-9.37	-0.19	9.43
5000	7.95	1.351	138.0	-1.24	-9.40	0.33	9.49

<sup>1</sup> Η τιμή της Διαφοράς Χρώματος και της διαφοράς χρωματικών συντεταγμένων κάθε δείγματος υπολογίζεται με δείγμα αναφοράς το μάλλινο δείγμα W-f-CNTs/G-PEI-5K-F με 1.2 mg f-CNTs/G-PEI-5K ανά g υφάσματος.

### 5.11.3 Αντοχή πρόσδεσης f-CNTs/G-PEI-5K και ιόντων χαλκού στο μάλλινο ύφασμα μετά από πλύση.

Το μάλλινο δείγμα με f-CNTs/G-PEI-5K και ιόντα χαλκού (W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F) που προέρχεται από το δείγμα ισόθερμης προσρόφησης με τη μέγιστη συγκέντρωση ιόντων χαλκού πλένεται με πρότυπο απορρυπαντικό, τετραχλωροαιθυλένιο (ξηρά κάθαρση) και υγρό  $CO_2$  για να προσδιορισθεί η αντοχή πρόσδεσης των φινιριστικών υλικών στο ύφασμα. Ακολουθούνται οι αντίστοιχες διαδικασίες (α), (β) και (γ) της παρ. 4.2.6. Η διαδικασία πλύσης με πρότυπο απορρυπαντικό και ξηρά κάθαρση εφαρμόστηκε στο W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F πέντε φορές (W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F/S5 και W-f-CNTs/G-PEI-

5K/Cu-F/DC αντίστοιχα). Τέλος, το W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F πλύθηκε με υγρό CO<sub>2</sub> για 25 h (W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F/ICO<sub>2</sub>), που αντιστοιχεί σε πενήντα πλύσεις των 30 min.

Στα δείγματα που πλυθήκαν με πρότυπο απορρυπαντικό παρατηρείται ανομοιόμορφη αποδέσμευση του φινιριστικού υλικού, όπως και στα δείγματα που είχαν προσροφήσει ιόντα χαλκού. Για το λόγο αυτό δεν είναι δυνατόν να βγουν ποσοτικά συμπεράσματα και έτσι η διαδικασία αυτή δε θα χρησιμοποιηθεί περαιτέρω.

Βάση του προτύπου ISO 20105-A02:1995 [255] και με τη χρήση της κλίμακας των γκρι προσδιορίζεται η αντοχή πρόσδεσης των φινιριστικών υλικών στο μάλλινο ύφασμα μετά από πλύση, για τα υπό εξέταση υφάσματα. Από τον πιν. 5.39. προκύπτει ότι η αντοχή των φινιριστικών υλικών μετά από πλύση με ξηρά κάθαρση είναι πολύ καλή (βαθμός 4-5), ενώ μετά από πλύσιμο με υγρό CO<sub>2</sub> είναι άριστη (βαθμός 5).

**Πίνακας 5.39: Αντοχή πρόσδεσης f-CNTs/G-PEI-5K και ιόντων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα μετά από πλύση.**

<b>Αντοχή στην πλύση</b>	
<b>Ξηρά κάθαρση</b>	<b>Υγρό CO<sub>2</sub></b>
4-5	5

Στον πιν. 5.40 εμφανίζονται οι τιμές του K/S, η % Σχετική Δύναμη του Χρώματος, η Διαφορά Χρώματος και η διαφορά των χρωματικών συντεταγμένων των πλυμένων δειγμάτων από το δείγμα που δεν έχει πλυθεί. Τα δείγματα χρωματομετρήθηκαν με τη μέθοδο της παρ. 4.2.9.

**Πίνακας 5.40: Χρωματομετρικά χαρακτηριστικά δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F μετά από πλύση.**

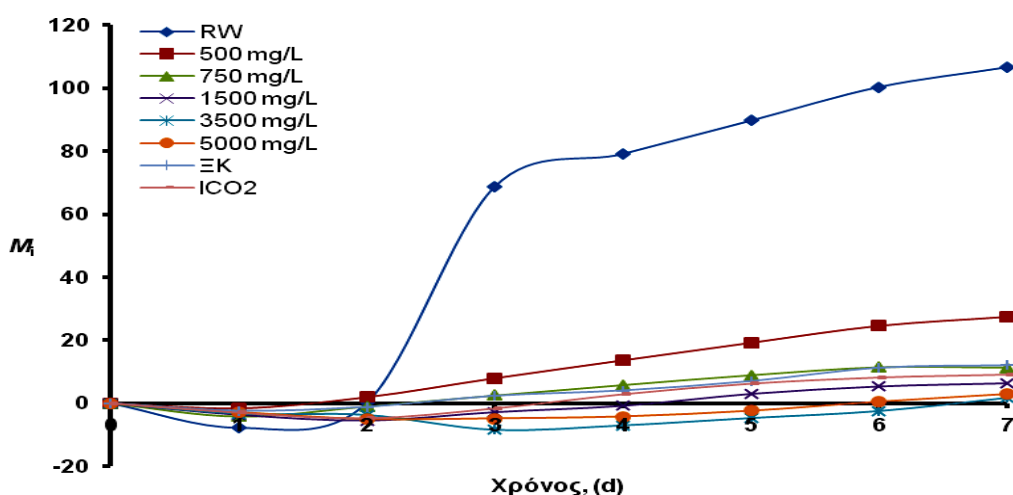
<b>Δείγμα</b>	<b>K/S</b>	<b>RCS (%)</b>	<b>ΔL*</b>	<b>Δa*</b>	<b>Δb*</b>	<b>ΔE*<sup>1</sup></b>
<b>W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F</b>	1.351	100.0	-	-	-	-
<b>W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F/DC</b>	1.297	96.1	0.13	0.49	-0.12	0.52
<b>W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F/ICO<sub>2</sub></b>	1.325	98.1	0.11	0.32	-0.08	0.35

<sup>1</sup> Η τιμή της Διαφοράς Χρώματος κάθε δείγματος υπολογίζεται με δείγμα αναφοράς το μάλλινο δείγμα W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F με 1.2 mg f-CNTs/G-PEI-5K ανά g υφάσματος και τη μέγιστη συγκέντρωση ιόντων χαλκού στο αρχικό διάλυμα.

Η Σχετική Δύναμη Χρώματος των δειγμάτων που πλύθηκαν με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub> μειώνεται περίπου κατά 4 και 2 ποσοστιαίες μονάδες αντίστοιχα. Η απώλεια του φινιριστικού υλικού που προκύπτει από τη μείωση της Δύναμης του Χρώματος οφείλεται κυρίως στη μείωση των ιόντων χαλκού. Για το λόγο αυτό έχουμε θετική διαφορά της χρωματικής συντεταγμένης  $a^*$ , μιας και μετατοπίζεται σε λιγότερο πράσινες περιοχές του χρωματικού χώρου CIEL\*a\*b\* (πιν. 5.40).

#### 5.11.4 Αντιβακτηριακές ιδιότητες μάλλινων δειγμάτων με f-CNTs/G-PEI-5K και αυξανόμενες συγκεντρώσεις ιόντων χαλκού.

Τα μάλλινα δείγματα με f-CNTs/G-PEI-5K και αυξανόμενες συγκεντρώσεις ιόντων χαλκού που προήλθαν από τις αντίστοιχες ισόθερμες προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκαν για να προσδιορισθεί η αντιβακτηριακή δράση των πληρωτικών υλικών. Τα δείγματα ελέγχονται με τη νέα μέθοδο φθορισμού της *Chl a* των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC 7942 (παρ. 4.2.10.γ.). Μάλλινα ανεπεξέργαστα δείγματα (RW) χρησιμοποιούνται ως δείγματα αναφοράς. Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων, όπου στο καθένα χρησιμοποιείται νέα καλλιέργεια κυανοβακτηρίων.



Σχήμα 5.20. Καμπύλες ημερήσιας μεταβολής της τιμής φθορισμού  $F_0$  της *Chl a* κυανοβακτηρίων σε W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού και πλυμένων δειγμάτων.

Στο σχ. 5.20 απεικονίζονται γραφικά οι τιμές του μέσου όρου της ημερή-



σιας μεταβολής  $M_i$  της τιμής φθορισμού  $F_o$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων που βρίσκονται στα μάλλινα δείγματα με f-CNTs/G-PEI-5K και αυξανόμενες συγκεντρώσεις ιόντων χαλκού, καθώς και στα πλυμένα δείγματα, συναρτήσει του χρόνου. Οι τιμές παρουσιάζονται αριθμητικά στον πιν. Π.ΙΙ.8.

Στον πιν. 5.41 εμφανίζονται οι τιμές του ΔΒΠ  $\Pi_7$  των W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F καθώς και των πλυμένων δειγμάτων.

Πίνακας 5.41: Τιμές ΔΒΠ  $\Pi_7$  δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού και πλυμένων δειγμάτων.

	Αρχική συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )						
	500	1000	2000	3500	5000	ΞΚ	ICO <sub>2</sub>
	Τελική συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+}$ επί του υφάσματος ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )						
	5.19	6.74	7.74	8.06	8.09	ΞΚ	ICO <sub>2</sub>
$\Pi_7$	74.2	89.4	93.9	98.4	97.1	88.7	91.5

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων χαλκού στα μάλλινα δείγματα με f-CNTs/G-PEI-5K, τόσο αυξάνεται η βακτηριακή προστασία που παρέχουν - αύξηση ΔΒΠ  $\Pi_7$  - έως τον κορεσμό του προσροφητή, όπου από εκεί και πέρα ο δείκτης  $\Pi_7$  παραμένει ουσιαστικά σταθερός.

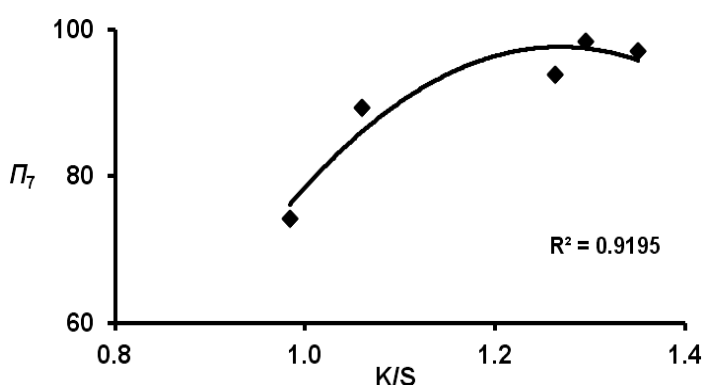
Η βακτηριακή προστασία που επιτυγχάνεται -  $\Pi_7 = 98.4$  - είναι ανάλογη με την προστασία που δίνουν τα ιόντα χαλκού σε ύφασμα με αλγινικό -  $\Pi_7 = 95.6$  (βλ. πιν. 5.15). Η προστασία του υφάσματος με αλγινικό επιτυγχάνεται με  $9.84 \text{ mg}$  ιόντων χαλκού ανά  $\text{g}$  υφάσματος, τα οποία προέρχονται από διάλυμα ιόντων χαλκού με αρχική συγκέντρωση  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 5000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Στην περίπτωση του δείγματος με f-CNTs/G-PEI-5K αρκεί αρχική συγκέντρωση  $C_{\text{Cu}^{2+}} = 3500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  για να δώσει  $8.06 \text{ mg}$  ιόντων χαλκού ανά  $\text{g}$  υφάσματος και ομοίως άριστη βακτηριακή προστασία -  $\Pi_7 = 98.4$ .

Μετά τις διαδικασίες πλύσης με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub>, όπως έχει διαπιστωθεί και στις περιπτώσεις των μεμονωμένων φινιρισμάτων ιόντων χαλκού και f-CNTs/G-PEI-5K, η βακτηριακή προστασία του μάλλινου υφάσματος παραμένει χωρίς να μειώνεται ιδιαίτερα (πιν. 5.41). Ο ΔΒΠ  $\Pi_7$  του δείγμα-

τος που δεν έχει πλυθεί μειώνεται από 97.1 σε 88.7 και 91.5 για την πλύση με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub> αντίστοιχα. Οι παραπάνω μειώσεις του δείκτη  $\Pi_7$  είναι αντίστοιχες των μειώσεων που επιφέρουν οι πλύσεις στο μάλλινο ύφασμα με ιόντα χαλκού (βλ. πιν. 5.8) και συμφωνούν με τα αποτελέσματα της χρωματομέτρησης των πλυμένων δειγμάτων (πιν. 5.40), όπου διαπιστώθηκε η απώλεια ιόντων χαλκού από το μάλλινο ύφασμα με f-CNTs/G-PEI-5K και ιόντα χαλκού.

### 5.11.5 Προσδιορισμός αντιβακτηριακής προστασίας υφάσματος μέσω χρωματομετρίας.

Από το συνδυασμό των αποτελεσμάτων των πειραμάτων χρωματομέτρησης μάλλινων δειγμάτων με f-CNTs/G-PEI-5K και αυξανόμενη συγκέντρωση ιόντων χαλκού και προσδιο-



Σχήμα 5.21. Διάγραμμα ΔΒΠ  $\Pi_7$  δειγμάτων W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F ως προς το αντίστοιχο K/S.

ρισμού των αντίστοιχων αντιβακτηριακών ιδιοτήτων τους, προκύπτει το διάγραμμα που συνδέει το K/S με το ΔΒΠ  $\Pi_7$  (σχ. 5.21).

Η εξίσωση που συνδέει το K/S με το δείκτη  $\Pi_7$  του W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F είναι η:

$$\Pi_7 = -265.6 \cdot (K/S)^2 + 673.73 \cdot (K/S) - 329.64 \quad \text{Εξ. 5.4}$$

### 5.11.6 Συμπεράσματα.

Από την προσρόφηση ιόντων χαλκού σε μάλλινο δείγμα που έχει ήδη προσδεδμεμένο το f-CNTs/G-PEI-5K προκύπτει νέο νανοσύνθετο κλωστοϋφαντουργικό υλικό με άριστες αντιβακτηριακές ιδιότητες.

Η τελική ποσότητα προσρόφησης ιόντων χαλκού ανά g υφάσματος (8.65

$mg\ Cu^{2+}$ ) είναι μεγαλύτερη από την ποσότητα που προσροφάται σε μάλλινο ύφασμα χωρίς f-CNTs/G-PEI-5K ( $7.74\ mg\ Cu^{2+}\cdot g^{-1}$ ) λόγω της επιπλέον ροφητικής ικανότητας που προσδίδει η G-PEI-5K. Η βακτηριακή προστασία που αποκτά το μάλλινο ύφασμα -  $\Pi_7 = 98.4$  - είναι αντίστοιχη της προστασίας που παρέχουν τα ιόντα χαλκού με αλγινικό στο μάλλινο ύφασμα, με τη διαφορά ότι απαιτείται λιγότερη ποσότητα ιόντων χαλκού στο αρχικό διάλυμα για να επιτευχθεί. Αρκούν  $3500\ mg\cdot L^{-1}$  ιόντων χαλκού στο αρχικό διάλυμα για να δώσουν  $8.06\ mg$  ιόντων χαλκού ανά  $g$  υφάσματος, τα οποία με τη συνεισφορά των  $35.0\ mg$  f-CNTs/G-PEI-5K προσδίδουν τη βακτηριακή προστασία που δίνει στο μάλλινο ύφασμα το φινίρισμα με αλγινικό και ιόντων χαλκού με  $C_{Cu^{2+}} = 5000\ mg\cdot L^{-1}$  στο αρχικό διάλυμα.

Η αντοχή πρόσδεσης του f-CNTs/G-PEI-5K και των ιόντων χαλκού στο μάλλινο ύφασμα μετά από πλύση με ξηρά κάθαρση είναι πολύ καλή (βαθμός 4-5), ενώ μετά από πλύση με υγρό  $CO_2$  είναι άριστη (βαθμός 5). Μετά από πλύση με πρότυπο απορρυπαντικό, όπως και στην περίπτωση των μάλλινων δειγμάτων με ιόντα χαλκού και νανοσωματίδια χαλκού, έχουμε ανομοιόμορφη απομάκρυνση του φινιριστικού υλικού και δεν είναι δυνατό να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα. Η βακτηριακή προστασία των φινιριστικών υλικών στο ύφασμα μειώνεται ελάχιστα μετά την πλύση. Ο ΔΒΠ  $\Pi_7$  από 97.1 μειώνεται σε 88.7 για το δείγμα που πλύθηκε με ξηρά κάθαρση και σε 91.5 για το δείγμα που πλύθηκε με υγρό  $CO_2$ .

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο κλάδος της κλωστοϋφαντουργίας ανήκει στους μεγαλύτερους βιομηχανικούς κλάδους παγκοσμίως και τα προϊόντα του χρησιμοποιούνται σε πάρα πολλές εφαρμογές. Οδήγησε τον κόσμο στη βιομηχανική επανάσταση, αλλά ακόμη και σήμερα εφαρμόζονται σε αυτόν τεχνολογίες αιχμής για την παραγωγή προϊόντων με ξεχωριστές ιδιότητες. Αξίζει δε να σημειωθεί ότι ο κλάδος της κλωστοϋφαντουργίας αποτελεί ξεχωριστή θεματική ενότητα, με ιδιαίτερα μεγάλα ποσοστά της συνολικής χρηματοδότησης σε όλα τα πλαίσια στήριξης της έρευνας από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή Έρευνας (π.χ. FP6, FP7, HORIZON 2020). Τα τελευταία χρόνια πραγματοποιούνται μελέτες για την εφαρμογή ουσιών στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα που θα τους προσδίδουν προστασία από βλαβερούς μικροοργανισμούς.

Στο πλαίσιο αυτό, στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν φινιρίσματα μάλλινου υφάσματος με χρήση νανοπληρωτικών υλικών, για τη μελέτη των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων του. Επιπλέον, αναπτύχθηκε μία νέα μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού της αντιβακτηριακής δράσης ουσιών, η οποία συνδυάζει την τιμή φθορισμού βάσης  $F_0$  της χλωροφύλλης  $a$  που έχουν τα κυανοβακτήρια με την αύξηση ή μη του πληθυσμού τους. Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση ορισμένων νανოსύνθετων υβριδικών υλικών στη φωτοσυνθετική λειτουργία κυανοβακτηρίων και ανώτερων φυτών, για να προσδιορισθεί ο τρόπος δράσης τους.

Η πορεία και τα συμπεράσματα που εξάγονται από κάθε στάδιο της εργασίας έχουν ως εξής:

**1. Φινίρισμα μάλλινου υφάσματος με χαλκό και αλγινικό-χαλκό.** Μάλλινα υφάσματα χωρίς και με επικάλυψη αλγινικού εμβαπτίζονται σε υδατικό διάλυμα  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Σε κάθε γραμμάριο ξηρού μάλλινου δείγματος προσροφούνται  $\approx 6.0 \text{ mg Cu}^{2+}$ , ενώ σε κάθε γραμμάριο ξηρού μάλλινου δείγματος με αλγινικό προσροφούνται  $\approx 10.0 \text{ mg Cu}^{2+}$ . Τα φινιρισμένα υφάσματα χαρακτηρίστηκαν με FTIR, SEM, TGA-DSC, χρωματομετρία, ως προς την

αντοχή του φινιριστικής ουσίας στην πλύση και την τριβή, τις μηχανικές τους ιδιότητες και τη βακτηριακή τους προστασία. Το φινιρισμένο ύφασμα με ιόντα χαλκού έχει πολύ καλή βακτηριακή προστασία, διατηρώντας τις υπόλοιπες κλωστοϋφαντουργικές του ιδιότητες. Η επεξεργασία του μάλλινου υφάσματος με αλγινικό (2 % w.o.f.) αυξάνει τη ροφητική ικανότητα του μαλλιού σε ιόντα χαλκού και βελτιώνει τη σταθερότητα σύνδεσης του χαλκού στο ύφασμα, δυσκολεύοντας την απομάκρυνσή του κατά τις κατεργασίες πλύσης και τριβής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το μάλλινο ύφασμα με φινίρισμα αλγινικού-χαλκού να έχει άριστες αντιβακτηριακές ιδιότητες (βακτηριοστατική και βακτη-ριοκτόνο αποτελεσματικότητα), μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά και ελαφρώς αυξημένη μηχανική αντοχή σε σχέση με το μάλλινο ύφασμα με χαλκό.

**2. Ανάπτυξη νέας μεθόδου ποσοτικού προσδιορισμού της αντιβακτηριακής δράσης ουσιών.** Αναπτύχθηκε καινοτόμος μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού της δράσης διαφόρων ουσιών ενάντια σε παθογόνους οργανισμούς. Η μέθοδος συσχετίζει την τιμή φθορισμού βάσης  $F_0$  της χλωροφύλλης  $a$  που έχουν τα κυανοβακτήρια με την αύξηση ή μη του πληθυσμού τους και προσδιορίζει το Δείκτη Βακτηριακής Προστασίας ( $I_7$ ) που είναι μοναδικός για κάθε σύστημα αντιβακτηριακής ουσίας-υλικού. Υπερτερεί σε σχέση με τις μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενες πρότυπες μεθόδους στα εξής:

- Είναι εφαρμόσιμη για την ταυτόχρονη αξιολόγηση της αντιβακτηριακής δράσης ουσιών σε πολλά δείγματα, δεν απαιτεί μεγάλο χρόνο για την έκδοση των αποτελεσμάτων και έχει χαμηλό κόστος εφαρμογής.

- Η κάθε μέτρηση διαρκεί λιγότερο από 10 sec και δεν επηρεάζεται από την υποκειμενικότητα του εκάστοτε αναλυτή.

- Δεν υπάρχουν οι περιορισμοί της συμβατότητας της αντιβακτηριακής ουσίας με το άγαρ, μιας και δεν είναι απαραίτητη η χρήση θρεπτικού υλικού και του ειδικού βάρους του υπό εξέταση υλικού.

- Παρ' όλο που απαιτούνται επτά ημέρες για τον υπολογισμό του Δείκτη Βακτηριακής Προστασίας ( $\Delta B\Gamma$ ) είναι σχετικά πιο γρήγορη από τις αντίστοιχες ποσοτικές μεθόδους, διότι: i) με μία μόνο σειρά πειραμάτων προσδιορίζεται η τιμή του  $\Delta B\Gamma$  και δεν απαιτείται επανάληψη των πειραμάτων με κατάλληλες αραιώσεις για να αξιολογηθούν τα δείγματα και ii) είναι δυνατόν να εκτελεστούν

ταυτόχρονα όμοιες σειρές πειραμάτων για καλύτερη επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

- Οι μετρήσεις καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων γίνονται με τα βακτήρια να είναι σε συνεχή επαφή με την επιφάνεια που έχει την αντιβακτηριακή ουσία, χωρίς μάλιστα να απαιτούνται ειδικές συνθήκες για την ανάπτυξη των βακτηρίων.

- Ο προσδιορισμός της βακτηριακής προστασίας γίνεται σε συνθήκες οι οποίες προσομοιάζουν τις εκάστοτε συνθήκες χρήσης του προϊόντος.

- Εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό του ΔΒΠ οποιουδήποτε υλικού, όπως μεταλλικού, ξύλινου, υάλινου, πλαστικού, κλωστοϋφαντουργικού (υφάνσιμου και μη υφάνσιμου) κ.α., καθώς και για οποιαδήποτε αντιβακτηριακή ουσία (οργανική, ανόργανη, φυσική ή συνθετική).

- Ο ΔΒΠ είναι μοναδικός για κάθε αντιβακτηριακή ουσία σε συγκεκριμένο υλικό και αποτελεί μέτρο σύγκρισης.

Επιπλέον, όπως διαπιστώθηκε από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων βακτηριακής προστασίας της νέας μεθόδου με αυτά της πρότυπης μεθόδου AATCC 100-2004, η νέα μέθοδος έχει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα, μιας και τα υλικά που κατατάσσονται ως πλήρους βακτηριακής προστασίας με την πρότυπη μέθοδο αντιστοιχούν σε ΔΒΠ  $\Gamma_7 = 60.0$  της νέας μεθόδου.

**3. Προσδιορισμός βακτηριακής προστασίας μάλλινων υφασμάτων χωρίς/με αλγινικό με τη νέα μέθοδο.** Τα αποτελέσματα της νέας μεθόδου είναι αντίστοιχα με αυτά των πρότυπων μεθόδων ISO 20645:2004 και AATCC 100-2004 και ανάλογα με την ποσότητα ιόντων χαλκού που έχει το εκάστοτε δείγμα. Συγκεκριμένα, το ύφασμα με αλγινικό-χαλκό έχει τον καλύτερο ΔΒΠ -  $\Gamma_7 = 93.9$  - και ακολουθεί το μάλλινο δείγμα χωρίς αλγινικό -  $\Gamma_7 = 89.9$ . Τα πλυμένα δείγματα χάνουν κάποια ποσότητα ιόντων χαλκού με αποτέλεσμα τη μείωση του ΔΒΠ σε  $\Gamma_7 = 82.9$  και  $\Gamma_7 = 84.5$  για το δείγμα με χαλκό που πλένεται με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub> αντίστοιχα, ενώ ο αντίστοιχος ΔΒΠ του μάλλινου δείγματος με αλγινικό-χαλκό μειώνεται σε  $\Gamma_7 = 85.7$  και  $\Gamma_7 = 87.7$  όταν πλένεται με ξηρά κάθαρση και υγρό CO<sub>2</sub> αντίστοιχα.

**4. Ισόθερμη προσρόφησης ιόντων χαλκού σε μάλλινο ύφασμα και ύφασμα με αλγινικό.** Από τα πειράματα ισόθερμης προσρόφησης ιόντων

χαλκού σε μάλλινο ύφασμα χωρίς/με αλγινικό προσδιορίστηκε η μέγιστη ροφητική ικανότητα των υλικών. Το ύφασμα χωρίς αλγινικό δύναται να προσροφήσει έως  $7.74 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$  ενώ το ύφασμα με αλγινικό μέχρι  $10.32 \text{ mg Cu}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ , περίπου 33 % περισσότερο λόγω της επιπλέον ροφητικής ικανότητας του αλγινικού. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων χαλκού των δύο υλικών τόσο αυξάνεται και η βακτηριακή τους προστασία, φθάνοντας σε  $\Pi_7 = 87.9$  και  $\Pi_7 = 95.6$  για το μάλλινο ύφασμα χωρίς και με αλγινικό αντίστοιχα.

**5. Φινίρισμα μάλλινου υφάσματος χωρίς/με αλγινικό και νανοσωματίδια χαλκού.** Μάλλινα υφάσματα χωρίς/με επικάλυψη αλγινικού και αυξανόμενες συγκεντρώσεις ιόντων χαλκού, κατεργάστηκαν με  $\text{NaBH}_4$  με αποτέλεσμα το σχηματισμό νανοσωματιδίων χαλκού στο ύφασμα. Το στρώσιμο των νανοσωματιδίων στο μάλλινο ύφασμα χωρίς επικάλυψη αλγινικού δεν ήταν ομοιόμορφο και ως εκ τούτου το υλικό αυτό δεν χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω. Τα μάλλινα δείγματα με αλγινικό και αυξανόμενες συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων χαλκού χαρακτηρίστηκαν με SEM, χρωματομετρία, ως προς την αντοχή της φινιριστικής ουσίας στην πλύση και τη βακτηριακή τους προστασία. Τα νανοσωματίδια στην επιφάνεια των ινών έχουν σφαιρική δομή με διάμετρο από 45 έως 270 nm. Η αντοχή πρόσδεσής τους στην πλύση με ξηρά κάθαρση και υγρό  $\text{CO}_2$  είναι πολύ καλή (βαθμός 4-5) και άριστη (βαθμός 5) αντίστοιχα. Η βακτηριακή προστασία που προσδίδουν τα νανοσωματίδια χαλκού βελτιώνεται κατά  $\approx 85 \%$  όσο αυξάνεται η συγκέντρωσή τους στο ύφασμα, αλλά δε φθάνει σε ικανοποιητικά επίπεδα ( $\Pi_7 = 36.3$ ). Σε σχέση όμως με τη μέθοδο AATCC 100-2004 η προστασία που παρέχουν φθάνει περίπου το 80 %. Μετά τις διαδικασίες πλύσης ουσιαστικά δεν υπάρχει μεταβολή της βακτηριακής προστασίας.

**6. Προσδιορισμός αντιβακτηριακής δράσης νανοσύνθετων υβριδικών υλικών σε υγρές καλλιέργειες κυανοβακτηρίων και χλωροφυκών.** Τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα (f-CNTs), οξειδίο του γραφενίου (GO), τροποποιημένοι νανοδίσκοι άνθρακα (f-CNDs), γουανιδινωμένα παράγωγα της πολυαιθυλενιμίνης (G-PEI-5K και G-PEI-25K) και νανοσύνθετα υβριδικά υλικά με βάση τον άνθρακα που προκύπτουν με το συνδυασμό των πολυμερών, χαρακτηρίζονται ως προς την αντιβακτηριακή τους δράση σε υγρές καλλιέργειες κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 και χλωροφύκους

*Chlamydomonas reinhardtii*. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το G-PEI-5K είναι η τοξικότερη ουσία για τα κυανοβακτήρια και τα χλωροφύκη, με συγκέντρωση τοξικότητας  $3.4 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  και για τους δύο οργανισμούς. Ακολουθεί το νανοσύνθετο f-CNTs/G-PEI-5K με συγκέντρωση τοξικότητας  $22.68 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  για τα κυανοβακτήρια και  $5.67 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  για τα χλωροφύκη και έπεται το G-PEI-25K με συγκέντρωση τοξικότητας  $35.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  για τα κυανοβακτήρια και  $25.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  για τα χλωροφύκη. Οι υπόλοιπες ουσίες δεν επηρεάζουν την ανάπτυξη των κυανοβακτηρίων και των χλωροφυκών, πλην των GO/G-PEI-5K, GO/G-PEI-25K, f-CNDs/G-PEI-5K και f-CNDs/G-PEI-25K που είναι τοξικές για τα χλωροφύκη σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 100.0, 80.0, 50.0 και 50.0  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  καλλιέργειας αντίστοιχα.

**7. Δράση αντιβακτηριακών ουσιών σε κυανοβακτήρια και ανώτερα φυτά.** Διερευνήθηκε ο τρόπος δράσης των G-PEI-5K και f-CNTs/G-PEI-5K στη φωτοσυνθετική λειτουργία κυανοβακτηρίων. Μετρώντας την έκλυση και κατανάλωση οξυγόνου προσδιορίσθηκε η δραστηριότητα των Φωτοσυστημάτων II και I αντίστοιχα. Η χρήση της G-PEI-5K μειώνει τη δραστηριότητα των ΦΣ II και I κατά 58.2 και 62.0 %, ενώ το f-CNTs/G-PEI-5K κατά 70.1 και 98.9 % αντίστοιχα. Λόγω της επιπλέον μείωσης της λειτουργίας των ΦΣ που επιφέρει το νανοσύνθετο f-CNTs/G-PEI-5K δοκιμάστηκε και η επίδραση των f-CNTs. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα f-CNTs, όταν διαπεράσουν το κυτταρικό τοίχωμα των κυανοβακτηρίων με τη βοήθεια των περμεαπλαστών, αναστέλλουν τη δραστηριότητα των ΦΣ II και I κατά 37.6 και 95.7 % αντίστοιχα.

Λόγω της σημαντικότητας των αποτελεσμάτων μελετήθηκε επιπλέον η δραστηριότητα του ΦΣ I με τη μέτρηση της οξειδωμένης μορφής του P700 (P700<sup>+</sup>) σε κυανοβακτήρια και σε ανώτερα φυτά (*Spinacia oleracea*). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα f-CNTs παίζουν σημαντικό ρόλο στην αναστολή του ΦΣ I. Στα κυανοβακτήρια μειώνουν τη δραστηριότητα κατά 83.2 %, ενώ στις θυλακοειδείς μεμβράνες σπανακιού κατά 84.4 %. Την καλύτερη δράση έχει το f-CNTs/G-PEI-5K με 94.1 % αναστολή του ΦΣ I των κυανοβακτηρίων και 100 % αναστολή του ΦΣ I των θυλακοειδών μεμβρανών σπανακιού.

Η επίδραση των νέων αντιβακτηριακών ουσιών στη φωτοσυνθετική λειτουργία κυανοβακτηρίων και θυλακοειδών μεμβρανών σπανακιού είναι μονα-



δική εξαιτίας της εξειδίκευσης (διαφορετική αναστολή των δύο ΦΣ) καθώς και της καθολικής αναστολής του ΦΣ Ι. Αξίζει να σημειωθεί ότι για το ΦΣ Ι δεν έχει αναφερθεί ποτέ στη βιβλιογραφία ανάλογη ανασταλτική δράση.

**8. Φινίρισμα μάλλινου υφάσματος με G-PEI-5K, f-CNTs/G-PEI-5K και f-CNTs.** Η μη σταθερή υδατική διασπορά των f-CNTs δε δίνει ομοιόμορφο στρώσιμο στο μάλλινο ύφασμα και δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός της βακτηριακής προστασίας του υφάσματος. Τα δείγματα που φινιρίστηκαν με αυξανόμενες συγκεντρώσεις G-PEI-5K και f-CNTs/G-PEI-5K χρωματομετρήθηκαν αρχικά για να προσδιορισθεί η καμπύλη  $K/S$  ως προς την ποσότητα των ουσιών ανά  $gr$  υφάσματος και στη συνέχεια μελετήθηκε η βακτηριακή προστασία που προσφέρουν στο μάλλινο ύφασμα.

Το μάλλινο ύφασμα δεν είναι δυνατόν να προσροφήσει μεγάλη ποσότητα G-PEI-5K με αποτέλεσμα η βακτηριακή του προστασία να είναι μέτρια -  $\Pi_7 = 33.1$ , αντίστοιχη της προστασίας που παρέχουν τα νανοσωματίδια χαλκού στο μάλλινο ύφασμα με αλγινικό -  $\Pi_7 = 36.3$ . Η πολύ καλή υδατική διασπορά του f-CNTs/G-PEI-5K επιφέρει ομοιόμορφο στρώσιμο στις ίνες του μαλλιού, βελτιώνοντας τη βακτηριακή προστασία του υφάσματος -  $\Pi_7 = 66.9$  - κατά  $\approx 103\%$  σε σχέση με το μάλλινο ύφασμα με G-PEI-5K και κατά  $\approx 97\%$  σε σχέση με το μάλλινο ύφασμα με αλγινικό και νανοσωματίδια χαλκού. Η αντοχή πρόσδεσης του f-CNTs/G-PEI-5K στο μάλλινο ύφασμα μετά από πλύση με ξηρά κάθαρση και υγρό  $CO_2$  είναι άριστη (βαθμός 5), με αποτέλεσμα να μην αλλοιώνεται η βακτηριακή προστασία του υφάσματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αντοχή του f-CNTs/G-PEI-5K στην πλύση με πρότυπο απορρυπαντικό είναι πολύ καλή (βαθμός 4), το νανοςύνθετο δεν απομακρύνεται τμηματικά από το ύφασμα, όπως συμβαίνει με τα ιόντα χαλκού και τα νανοσωματίδια χαλκού και συνεχίζει να προσφέρει βακτηριακή προστασία στο ύφασμα -  $\Pi_7 = 47.8$  - μειωμένη κατά  $\approx 22\%$ .

**9. Φινίρισμα μάλλινου υφάσματος με f-CNTs/G-PEI-5K και ιόντα χαλκού.** Μάλλινα δείγματα με f-CNTs/G-PEI-5K χρησιμοποιούνται ως προσροφητικό υλικό σε ισόθερμη προσρόφησης ιόντων χαλκού. Η προσροφητική ικανότητα του υλικού ( $8.65\text{ mg Cu}^{2+} \cdot g^{-1}$ ) είναι μεγαλύτερη από εκείνη του μάλλινου υφάσματος χωρίς f-CNTs/G-PEI-5K ( $7.74\text{ mg Cu}^{2+} \cdot g^{-1}$ ), λόγω της επιπλέον ροφητικής ικανότητας που προσδίδει η G-PEI-5K. Η βακτηριακή

προστασία που αποκτά το μάλλινο ύφασμα -  $\Gamma_7 = 98.4$  - είναι αντίστοιχη της προστασίας που παρέχουν τα ιόντα χαλκού με αλγινικό στο μάλλινο ύφασμα. Σε αυτή την περίπτωση όμως η απαιτούμενη ποσότητα ιόντων χαλκού στο αρχικό διάλυμα είναι λιγότερη. Η αντοχή πρόσδεσης του f-CNTs/G-PEI-5K και των ιόντων χαλκού στο μάλλινο ύφασμα μετά από πλύση με ξηρά κάθαρση είναι πολύ καλή (βαθμός 4-5), ενώ μετά από πλύση με υγρό CO<sub>2</sub> είναι άριστη (βαθμός 5). Το υλικό διατηρεί τη βακτηριακή του προστασία μετά τα πλυσίματα, η οποία μειώνεται λίγο, όπως στην περίπτωση του υφάσματος με αλγινικό και ιόντα χαλκού.

**10. Προσδιορισμός ΔΒΠ υλικού μέσω χρωματομέτρησης.** Εκμεταλλευόμενοι τη νέα μέθοδο προσδιορισμού των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων με τη μέτρηση φθορισμού της Chl *a* των κυανοβακτηρίων και με μία απλή και σύντομη διαδικασία, αυτή της χρωματομέτρησης των δειγμάτων, προκύπτει η σχέση του *K/S* και του ΔΒΠ  $\Gamma_7$  του εκάστοτε υλικού. Δίνεται έτσι η δυνατότητα σε βιομηχανικές, εμπορικές και ποιοτικές διεργασίες, με απλή χρωματομέτρηση ενός υφάσματος να υπολογίζεται πολύ γρήγορα και αποτελεσματικά η βακτηριακή προστασία που προσδίδει σε αυτό ένα φινίρισμα.

Εν κατακλείδι, στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε μία νέα μέθοδος ποσοτικού προσδιορισμού της αντιβακτηριακής δράσης που προσδίδει οποιαδήποτε ουσία (οργανική, ανόργανη, φυσική ή συνθετική) σε οποιοδήποτε υλικό ή υπόστρωμα εφαρμοσθεί, μελετήθηκε η αντιβακτηριακή δράση νέων νανοσύνθετων υβριδικών ουσιών με βάση τον άνθρακα, διερευνήθηκε ο τρόπος που αυτά αναστέλλουν τη φωτοσυνθετική λειτουργία κυανοβακτηρίων και ανώτερων φυτών, με τελικό σκοπό τη χρησιμοποίησή τους ως φινιριστικά υλικά βακτηριακής προστασίας σε κλωστοϋφαντουργικό υπόστρωμα. Επιτεύχθηκαν, έτσι, φινιρίσματα μάλλινου υφάσματος με: 1) ιόντα χαλκού, 2) αλγινικό και ιόντα χαλκού, 3) νανοσύνθετο υβριδικό υλικό (f-CNTs/G-PEI-5K) και 4) f-CNTs/G-PEI-5K και ιόντα χαλκού, τα οποία παρέχουν πλήρη βακτηριακή προστασία, ενώ φινίρισμα: 1) με αλγινικό και νανοσωματίδια χαλκού παρέχει περίπου 36 % με τη νέα μέθοδο που αντιστοιχεί σε περίπου 80 % βακτηριακή προστασία με τη μέθοδο AATCC 100-2004 και 2) με G-PEI-5K παρέχει περίπου 33 % και 77 % βακτηριακή προστασία με τη νέα μέθοδο και τη μέθοδο AATCC 100-2004 αντίστοιχα.

## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

ΔΕ*	Διαφορά χρώματος
ΕΚΕΦΕ	Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών
ΕΚΠΑ	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
ΦΣ I και II	Φωτοσύστημα I και II
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
AATCC	American Association of Textile Chemists and Colorists
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectrometer
BG11	Θρεπτικό μέσο ανάπτυξης κυανοβακτηρίων
CFU	Colony-Forming Unit
Chl $\alpha$	Χλωροφύλλη $\alpha$
CIE	Commission Internationale de l'Éclairage,
CNTs	Νανοσωλήνες άνθρακα
CS	Colour Strength
DAD	3,6-Diamino-1,2,4,5-tetramethylbenzene
DCMU	3-(3',4'-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea
DMF	N, N-Διμεθυλοφορμαμίδιο
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EC50	Αποτελεσματική συγκέντρωση
EDTA	Αιθυλενοδιάμινο τετραοξικό οξύ
f-CNDs	Οξειδωμένοι νανοδίσκοι άνθρακα
f-CNDs/G-PEI-5K, f-CNDs/G-PEI-25K	Νανοςύνθετα υβριδικά υλικά με οξειδωμένους νανοδίσκους άνθρακα και γουανιδινωμένα παράγωγο πολυαιθυλενιμίνης
f-CNTs	Οξειδωμένο νανοσωλήνες άνθρακα
f-CNTs /G-PEI-5K	Νανοςύνθετο υβριδικό υλικό με οξειδωμένους νανοσωλήνες άνθρακα και γουανιδινωμένο παράγωγο πολυαιθυλενιμίνης
$F_0$	Φθορισμός βάσης
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometer
GO	Οξείδιο του γραφενίου
GO/G-PEI-5K, GO/G-PEI-25K	Νανοςύνθετα υβριδικά υλικά με οξείδιο του γραφενίου και γουανιδινωμένα παράγωγο πολυαιθυλενιμίνης
G-PEI-5K, G-PEI-25K	Γουανιδινωμένα παράγωγα της πολυαιθυλενιμίνης με MB 5000 και 25000 Da αντίστοιχα
HEPES	2-[4-(2-hydroxyethyl)piperazin-1-yl]ethanesulfonic acid
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IC50	Ανασταλτική συγκέντρωση

ISO	International Organization for Standardization
JIS	Japanese Industrial Standard
LC50	Θανατηφόρος συγκέντρωση
MBC	Ελάχιστη βακτηριοκτόνος συγκέντρωση
MIC	Ελάχιστη ανασταλτική συγκέντρωση
MV	1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridinium Dichloride Hydrate
PBQ	<i>p</i> -Benzoquinone
PCC	Pasteur Culture Collection
PEI	Πολυαιθυλενιμίνη
PHMB	Πολυεξαμεθυλενο διγουανιδίνες
QAC	Ενώσεις τεταρτοταγούς αμμωνίου
RCS	Relative Colour Strength
rpm	Rounds per minute
RW	Μάλλινο δείγμα χωρίς φινίρισμα
SEM	Scanning Electron Microscopy
SN	Swiss Norm
TA	Thermal Analysis
TAP	Μέσο ανάπτυξης χλωροφυκών
TCS	Triclosan -5-χλώρο-2-(2,4-διχλωροφαινοξυ)φαινόλη
TGA	Thermogravimetry Analysis
Tris base	Tris(hydroxymethyl)-aminomethan
Tween-80	Polyoxyethylene Sorbitan Monooleate)
UV-VIS	Υπεριώδες-ορατό
WACF	Μάλλινο δείγμα με φινίρισμα αλγινικού-ιόντων χαλκού
WAF	Μάλλινο δείγμα με φινίρισμα αλγινικού
WAnanoCF	Μάλλινο δείγμα με φινίρισμα αλγινικού-νανοσωματιδίων χαλκού
WCF	Μάλλινο δείγμα με φινίρισμα ιόντων χαλκού
W-f-CNTs/G-PEI-5K/Cu-F	Μάλλινο δείγμα με φινίρισμα νανοσύνθετου υβριδικού υλικού και ιόντων χαλκού
W-f-CNTs/G-PEI-5K-F	Μάλλινο δείγμα με φινίρισμα νανοσύνθετου υβριδικού υλικού
WI	Δείκτης Λευκότητας
x/S1, x/S5, x/DC και x/CO <sub>2</sub> <sup>10</sup>	Μάλλινα δείγματα μετά από πλύση με πρότυπο απορρυπαντικό (μία και πέντε φορές), τετραχλωροαιθυλένιο (ξηρά κάθαρση) και υγρό CO <sub>2</sub> αντίστοιχα
XRD	X-ray Diffraction
w.o.f.	Κατά βάρος υφάσματος

<sup>10</sup> x: Μάλλινο δείγμα με φινίρισμα

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

### Π1.1 Είδη ακτινοβολίας στη φθορισμομετρία χλωροφύλλης.

Ακτινοβολία μέτρησης (*Measuring Light*): είναι το μοναδικό είδος ακτινοβολίας του οποίου ο παραγόμενος φθορισμός διέρχεται των οπτικών και ηλεκτρονικών διατάξεων και συνεπώς ο μοναδικός φθορισμός που καταγράφεται. Φασματική περιοχή: 650 nm (ερυθρό). Ένταση PAR: < 0.15  $\mu\text{mol φωτονίων} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Ακτινοβολία (παλμός) κορεσμού (*Saturation Pulse*): είναι ακτινοβολία πολύ υψηλής έντασης που εφαρμόζεται για σύντομο (έως 1 sec) διάστημα, με σκοπό την πλήρη αναγωγή (κλείσιμο) όλων των ενεργών κέντρων του ΦΣ ΙΙ. Φασματική περιοχή: 380-710 nm (λευκό). Ένταση PAR: έως 18000  $\mu\text{mol φωτονίων} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Ακτινικό φως (*Actinic Light*): είναι η δραστική (λόγω έντασης) ακτινοβολία η οποία εφαρμόζεται τεχνητά ή προϋπάρχει (ως φυσικό ή τεχνητό φως). Είναι τυπικά το μόνο είδος ακτινοβολίας που έχει φωτοχημικό αποτέλεσμα. Φασματική περιοχή: 380-710 nm (λευκό) ή ποικίλλει. Ένταση PAR: ποικίλλει.

Σκοτεινό ερυθρό (*Far Red*): είναι ένα ειδικού τύπου φως το οποίο διεγείρει το ΦΣ Ι. Χρησιμοποιείται για την ταχεία αυτοδιέγερση της φωτοχημικής αλυσίδας. Φασματική περιοχή: 730 nm. Ένταση PAR: 15  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ .

### Π1.2 Χημική σύσταση θρεπτικού μέσου LB.

Για την παρασκευή 1000 mL θρεπτικού μέσου ανάπτυξης βακτηρίων *E. coli* προσθέτουμε το ένα μετά το άλλο τα παρακάτω (πιν. Π.Ι.1) συστατικά σε 850 mL νερό μέχρι να αναμειχθούν εντελώς, συμπληρώνουμε με νερό και ρυθμίζουμε το pH στο 7.0 με διάλυμα NaOH 5.0 N. Το μέσο ανάπτυξης αποστειρώνεται στους 121 °C και φυλάσσεται σε θερμοκρασία 4 °C.

Πίνακας Π.Ι.1: Χημική σύσταση θρεπτικού μέσου LB.

Συστατικό	Συγκέντρωση στο θρεπτικό μέσο (g·100 mL <sup>-1</sup> )
Tryptone	1.0
Yeast Extract	0.5
NaCl	1.0

### Π1.3 Χημική σύσταση θρεπτικών μέσων BG11 και TAP.

Για την παρασκευή 1000 mL θρεπτικού μέσου ανάπτυξης κυανοβακτηρίων BG11 προετοιμάζουμε τα παρακάτω μητρικά διαλύματα στις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις (πιν. Π.Ι.2). Προσθέτουμε το ένα μετά το άλλο κάθε μητρικό διάλυμα σε 850 mL νερό μέχρι να αναμειχθούν εντελώς και συμπληρώνουμε με νερό. Τα μητρικά διαλύματα φυλάσσονται σε θερμοκρασία 4 °C. Το μέσο ανάπτυξης αποστειρώνεται στους 121 °C.

Πίνακας Π.Ι.2: Χημική σύσταση θρεπτικού μέσου BG11.

Μητρικό διάλυμα (ΜΔ)	Όγκος (mL)	Συστατικό	Συγκέντρωση στο ΜΔ (g·100 mL <sup>-1</sup> )	Συγκέντρωση στο θρεπτικό μέσο (mM)
ΜΔ 1	60	NaNO <sub>3</sub>	2.50	17.65
ΜΔ 2	10	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.75	0.30
ΜΔ 3	20	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.10	0.19
ΜΔ 4	4.2	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.75	0.18
ΜΔ 5	14	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.25	0.25
ΜΔ 6	5.6	Κιτρικό οξύ	0.10	0.29
ΜΔ 7	10	Κιτρικό άλας σιδηρικού αμμωνίου	0.06	0.023
ΜΔ 8	10	Na <sub>2</sub> EDTA·2H <sub>2</sub> O	0.01	0.003
ΜΔ 9 *	1	Μίγμα ιχνοστοιχείων		

\* Το ΜΔ 9 περιέχει σε g·L<sup>-1</sup>: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 2.86, MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 1.81, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.222, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 0.39, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 0.079, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.0494.

Για την παρασκευή 1000 mL θρεπτικού μέσου ανάπτυξης χλωροφυκών TAP προετοιμάζουμε τα παρακάτω μητρικά διαλύματα στις συγκεκριμένες

συγκεντρώσεις (πιν. Π.Ι.3). Προσθέτουμε το ένα μετά το άλλο κάθε μητρικό διάλυμα σε 850 mL νερό μέχρι να αναμειχθούν εντελώς και συμπληρώνουμε με νερό. Τα μητρικά διαλύματα φυλάσσονται σε θερμοκρασία 4 °C. Το μέσο ανάπτυξης αποστειρώνεται στους 121 °C.

Πίνακας Π.Ι.3: Χημική σύσταση θρεπτικού μέσου TAP.

Μητρικό διάλυμα (ΜΔ)	Όγκος (mL)	Συστατικό	Συγκέντρωση στο ΜΔ (g·100 mL <sup>-1</sup> )	Συγκέντρωση στο θρεπτικό μέσο (mM)
ΜΔ 1	2.42 g	Tris base		2.00
ΜΔ 2 άλατα Beijerinck	25	NH <sub>4</sub> Cl	0.15	7.00
		MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.40	0.83
		CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0.20	0.45
ΜΔ 3	1	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	28.8	1.65
		KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	14.4	1.05
ΜΔ 4 διάλυμα ιχνοστοιχείων Hutner	1	Na <sub>2</sub> EDTA · 2H <sub>2</sub> O	5.00	0.134
		ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	2.20	0.136
		H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1.14	0.184
		MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	0.50	0.004
		FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.50	3.29 · 10 <sup>-2</sup>
		CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.16	1.23 · 10 <sup>-2</sup>
		CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0.16	1.00 · 10 <sup>-2</sup>
Οξικό οξύ	1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> · 4H <sub>2</sub> O	0.11	9.28 · 10 <sup>-4</sup>
		CH <sub>3</sub> COOH		

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

### Π2.1 Πίνακες ημερήσιας μεταβολής φθορισμού $F_0$ της Chl $\alpha$ κυανοβακτηρίων σε μάλλινα υφάσματα.

Πίνακας Π.ΙΙ.1: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων σε: RW, WCF, WACF, WCF/DC, WACF/DC, WCF/ICO<sub>2</sub> και WACF/ICO<sub>2</sub>.

Ημέρα	RW	WCF	WCF/DC	WCF/ICO <sub>2</sub>	WACF	WACF/DC	WACF/ICO <sub>2</sub>
1	3.0	-6.1	-4.7	-4.2	-4.4	-3.9	-3.8
2	21.9	-7.4	-2.4	-3.4	-5.8	-3.1	-5.1
3	42.5	-5.9	0.9	-1.3	-4.0	-3.3	-5.2
4	64.9	-1.0	3.5	2.9	-3.3	1.0	-3.5
5	91.3	0.9	8.0	6.8	1.6	4.3	2.6
6	120.6	5.7	15.7	12.7	5.9	10.4	9.2
7	123.2	12.5	21.1	19.1	7.6	17.6	15.2

Πίνακας Π.ΙΙ.2: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων σε WCF ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού.

Συγκέντρωση Cu <sup>2+</sup> στα αρχικά διαλύματα (mg·L <sup>-1</sup> )											
	RW	100	200	300	500	750	1000	2000	3000	4000	5000
Ημέρα	Τελική συγκέντρωση Cu <sup>2+</sup> επί του υφάσματος (mg·g <sup>-1</sup> )										
	RW	1.92	2.66	3.21	3.94	4.45	4.85	6.15	6.28	6.21	6.33
1	-2.0	-1.7	-0.8	0.6	0.0	0.6	-0.7	-0.6	-1.7	0.5	0.1
2	6.2	0.8	2.9	4.8	0.5	1.2	2.4	1.4	-1.6	1.5	-2.8
3	19.5	9.4	10.4	11.4	8.3	7.6	4.0	2.1	-0.9	1.3	0.3
4	45.7	25.5	26.7	25.7	19.6	17.7	11.0	6.2	4.4	7.2	3.1
5	77.5	44.2	45.9	43.6	34.0	32.6	22.2	10.2	9.5	8.3	7.0
6	105.6	61.9	59.9	58.2	48.6	44.7	32.5	14.9	8.5	14.3	9.4
7	136.8	91.7	78.2	72.7	60.9	55.7	42.9	23.2	17.7	15.8	16.5



Πίνακας Π.ΙΙ.3: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων σε WACF ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού.

Ημέρα	Συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+}$ στα αρχικά διαλύματα ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )					
	RW	500	750	1000	3500	5000
Ημέρα	Τελική συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+}$ επί του υφάσματος ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )					
	RW	5.76	7.00	8.78	9.64	9.84
1	-2.5	-3.5	-4.5	-4.5	-6.5	-1.7
2	27.6	-2.4	-5.4	-5.0	-3.3	-3.4
3	71.9	19.0	6.9	-2.3	-1.6	3.4
4	95.9	21.6	5.3	1.1	2.9	1.0
5	106.9	24.2	11.6	5.6	5.8	5.9
6	115.5	27.5	12.2	4.8	1.5	1.8
7	119.3	30.2	12.5	8.2	5.8	5.3

Πίνακας Π.ΙΙ.4: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων σε WAnaποCF και πλυμένων δειγμάτων.

Ημέρα	K/S							
	RW	1.135	1.240	1.635	2.078	2.133	ΞΚ	IC <sub>02</sub>
1	5.5	-3.2	-8.5	-3.4	1.9	3.1	1.7	5.0
2	71.3	19.4	8.0	12.4	17.4	20.2	19.6	21.6
3	145.3	69.3	47.4	46.7	57.4	57.6	62.6	57.1
4	191.9	124.6	101.4	97.6	106.5	106.8	114.4	106.5
5	200.5	151.4	121.5	119.1	122.0	127.8	135.7	132.7
6	212.0	171.0	143.5	133.6	140.4	140.2	154.1	150.0
7	220.2	176.9	150.2	146.8	142.2	140.2	155.1	147.7

Πίνακας Π.ΙΙ.5: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων σε W-G-PEI-5K-F.

Ημέρα	w.o.f. (mg G-PEI-5K ανά g υφάσματος)				
	RW	0.6	1.2	3.6	7.2
1	-3.0	-0.1	-3.9	1.8	-0.5
2	26.3	28.6	30.6	44.8	42.3
3	84.7	83.4	79.1	90.8	90.4
4	128.2	126.3	112.8	100.7	113.1
5	168.8	160.5	150.6	125.8	146.3
6	196.2	190.2	156.8	123.2	121.4
7	193.5	185.2	166.1	129.7	129.5

Πίνακας Π.ΙΙ.6: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φθορισμού  $F_0$  της Chl  $\alpha$  κυανοβακτηρίων σε W-f-CNTs/G-PEI-5K-F.

Ημέρα	w.o.f. (mg f-CNTs/G-PEI-5K ανά g υφάσματος)					
	RW	0.6	1.2	3.6	7.2	10.8
1	7.8	12.7	8.3	-0.3	-0.6	-6.6
2	73.9	63.6	55.9	19.1	0.3	-4.3
3	106.7	100.1	69.1	31.6	12.6	2.8
4	125.5	103.0	94.8	48.4	25.9	15.7
5	130.7	100.7	101.6	58.7	30.2	33.3
6	127.4	92.2	120.4	65.2	47.3	29.5
7	127.0	113.4	110.9	74.7	52.0	42.1

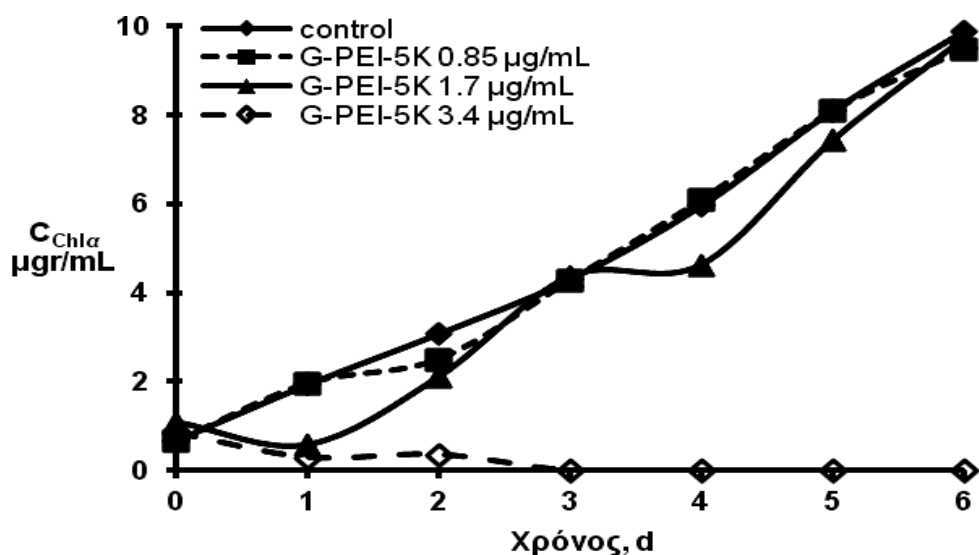
Πίνακας Π.ΙΙ.7: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φορισμού  $F_0$  της ChI  $\alpha$  κυανοβακτηρίων σε W-f-CNTs/G-PEI-5K-F μετά από πλύση.

Ημέρα	W-f-CNTs/G-PEI-5K-F μετά από πλύση			
	RW	Πρότυπο απορρυπαντικό	Ξηρά κάθαρση	Υγρό CO <sub>2</sub>
1	-4.4	-3.1	-1.6	-2.5
2	4.7	6.0	-1.0	-1.6
3	68.9	38.0	8.2	15.0
4	79.0	44.5	30.2	29.4
5	89.8	56.8	34.8	40.7
6	100.4	58.7	35.7	38.3
7	106.6	55.6	39.5	38.7

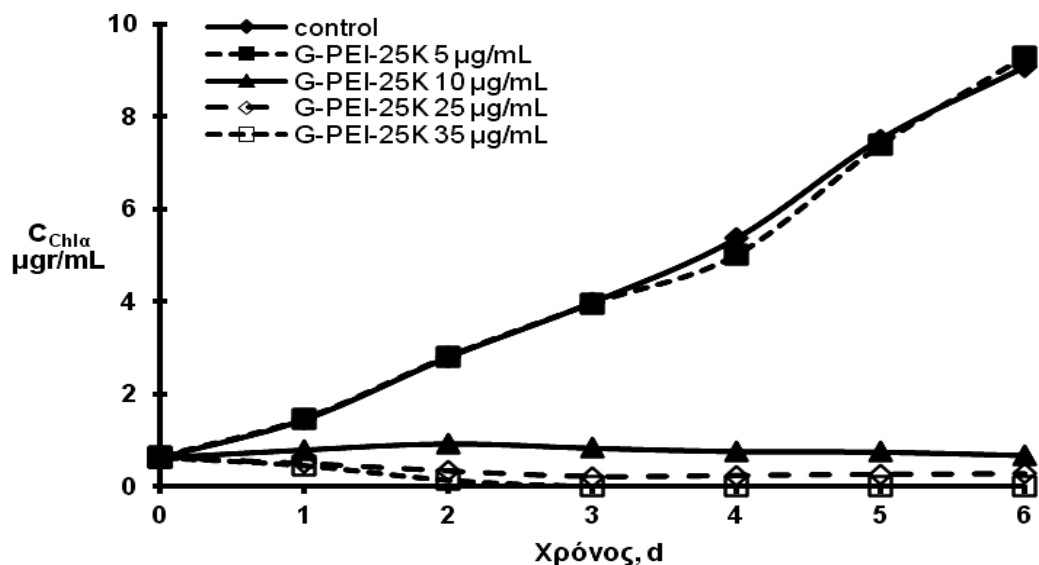
Πίνακας Π.ΙΙ.8: Ημερήσια μεταβολή της τιμής φορισμού  $F_0$  της ChI  $\alpha$  κυανοβακτηρίων σε W-f-CNTs/G-PEI-5K-F ισόθερμης προσρόφησης ιόντων χαλκού και πλυμένων δειγμάτων.

Ημέρα	Συγκέντρωση Cu <sup>2+</sup> στα αρχικά διαλύματα (mg·L <sup>-1</sup> )							
	RW	500	1000	2000	3500	5000	ΞΚ	ICO <sub>2</sub>
	Συγκέντρωση Cu <sup>2+</sup> στο δείγμα (mg·g <sup>-1</sup> )							
	RW	5.19	6.74	7.74	8.06	8.09	ΞΚ	ICO <sub>2</sub>
1	-7.7	-1.7	-4.1	-3.8	-3.3	-2.8	-2.5	-3.0
2	0.1	1.9	-1.0	-5.6	-3.8	-5.1	-1.2	-4.8
3	68.8	7.9	2.5	-2.9	-8.5	-4.9	2.3	-1.6
4	79.1	13.6	5.8	-0.9	-7.1	-4.3	4.0	2.9
5	89.7	19.2	8.9	3.0	-4.7	-2.4	7.0	6.2
6	100.4	24.6	11.4	5.5	-2.5	0.6	11.2	8.2
7	106.6	27.5	11.3	6.5	1.7	3.0	12.0	9.1

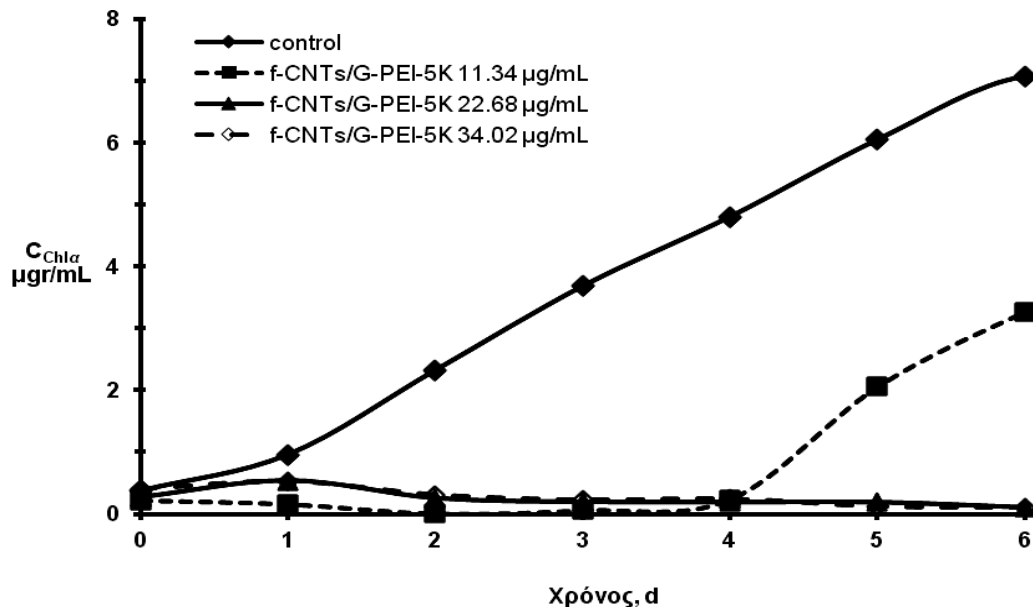
Π2.2 Καμπύλες ανάπτυξης κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 συναρτήσεσι του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις αντιβακτηριακών ουσιών.



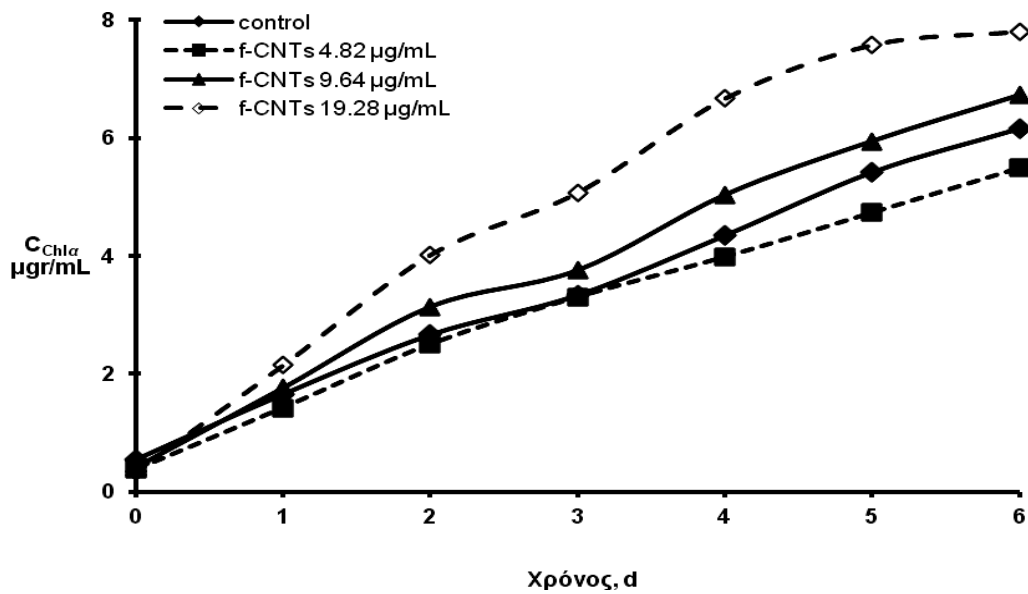
Σχήμα Π2.1. Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 συναρτήσεσι του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις G-PEI-5K.



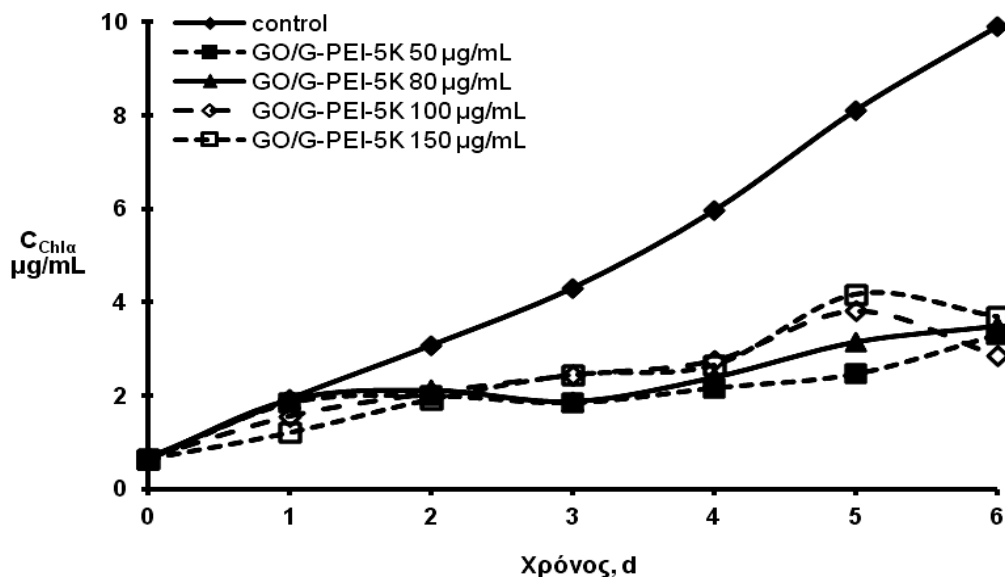
Σχήμα Π2.2. Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 συναρτήσεσι του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις G-PEI-25K.



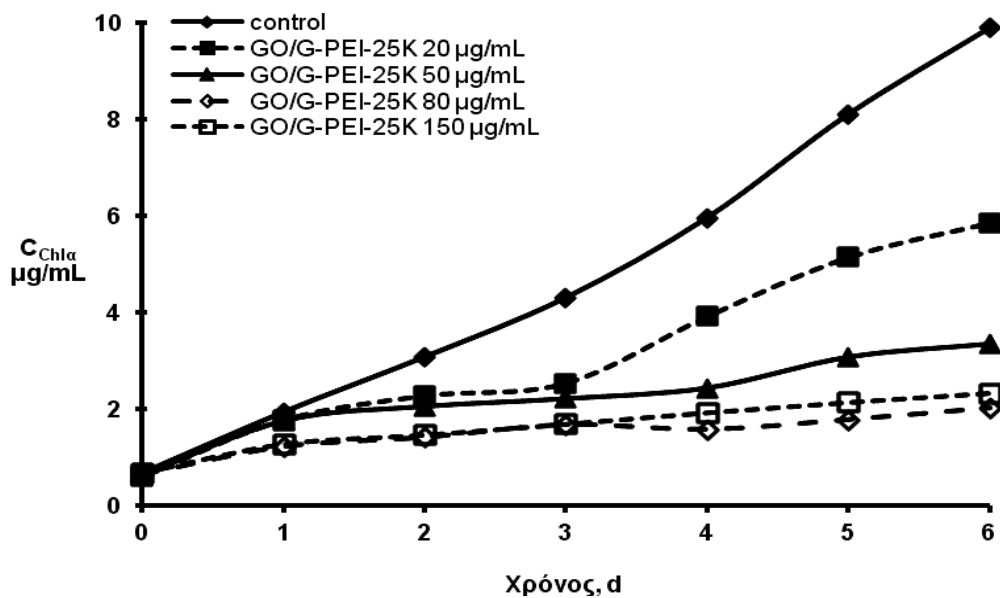
Σχήμα Π2.3. Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 συναρτήσεως του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNTs/G-PEI-5K.



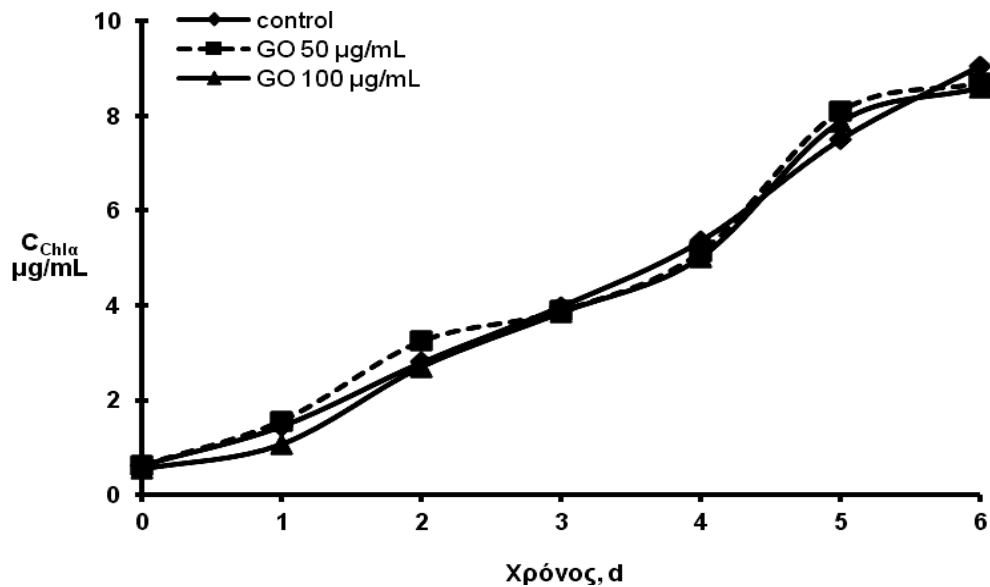
Σχήμα Π2.4. Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 συναρτήσεως του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNTs



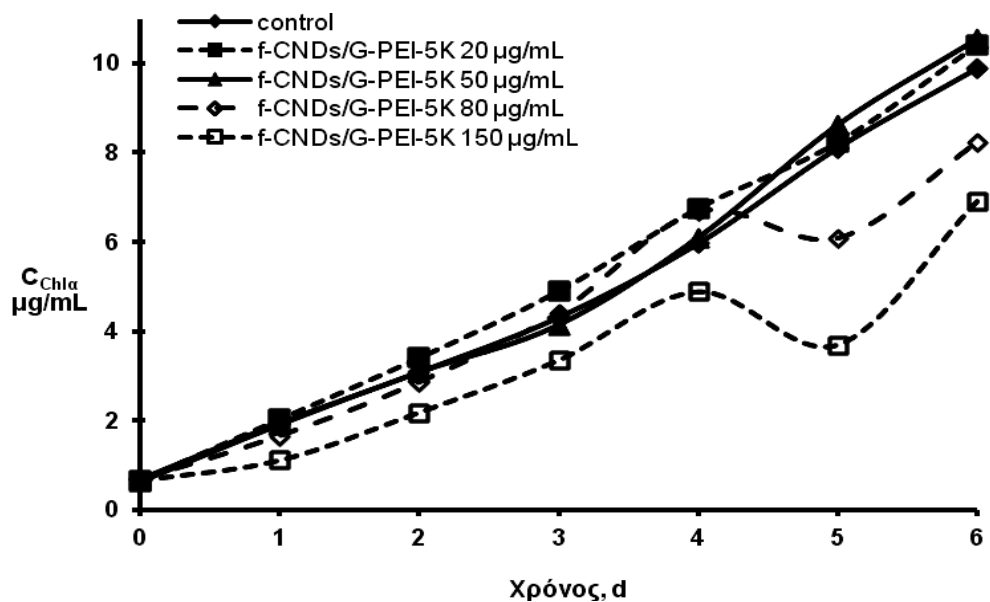
Σχήμα Π2.5. Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 συναρτήσεως του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO/G-PEI-5K.



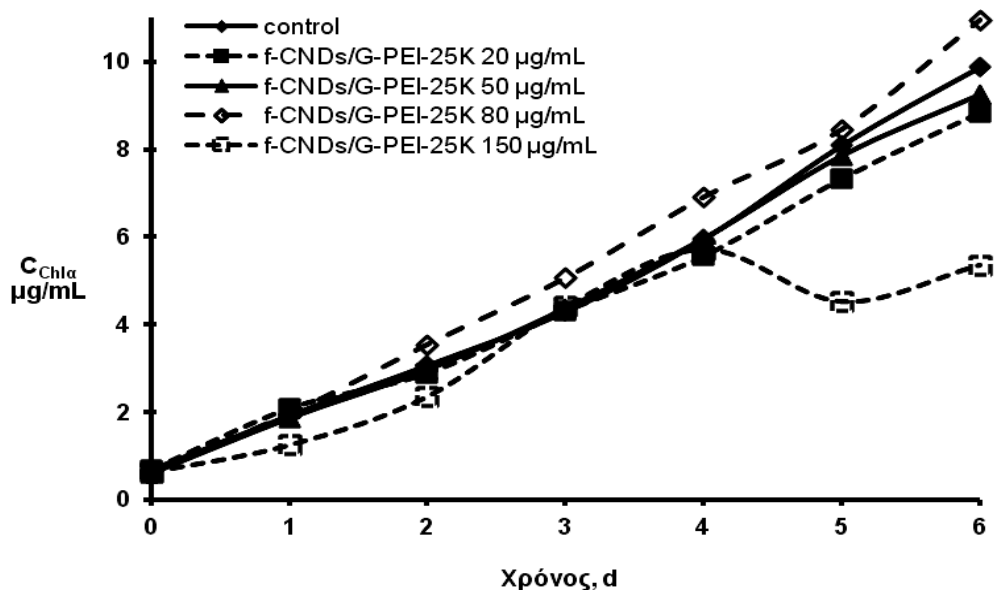
Σχήμα Π2.6. Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 συναρτήσεως του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO/G-PEI-25K.



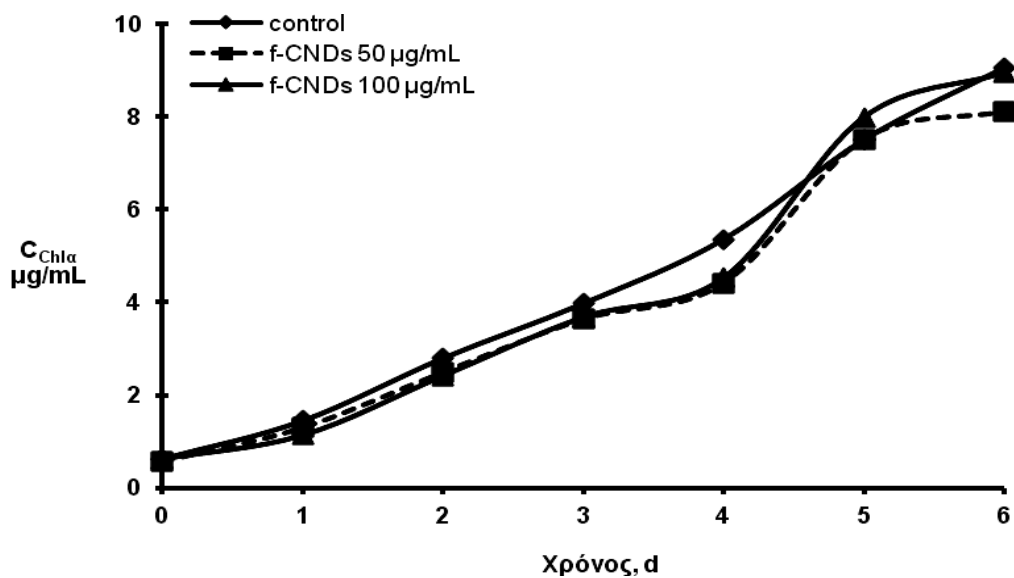
Σχήμα Π2.7. Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 συναρτήσεως του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO.



Σχήμα Π2.8. Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 συναρτήσεως του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNDs/G-PEI-5K.



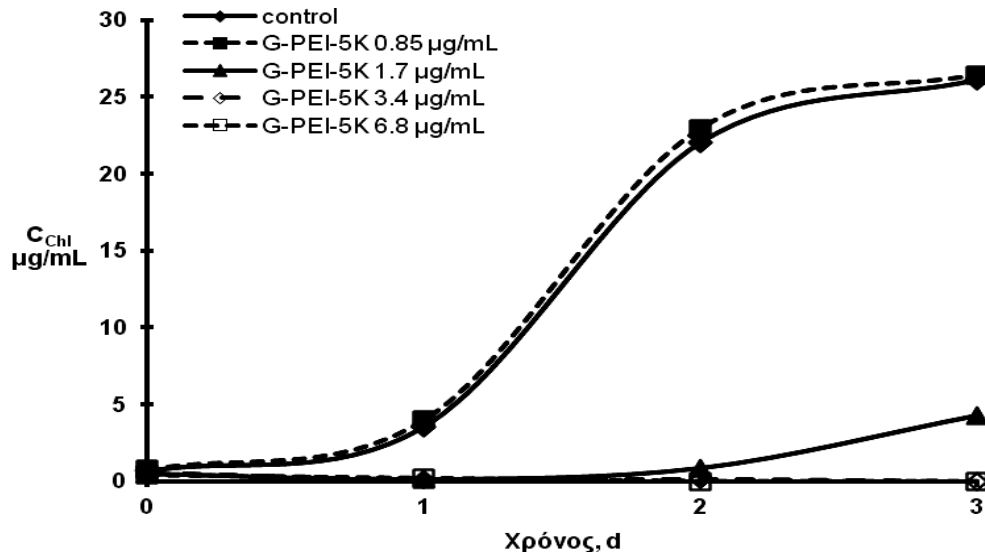
Σχήμα Π2.9. Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 συναρτήσεως του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNDs/G-PEI-25K.



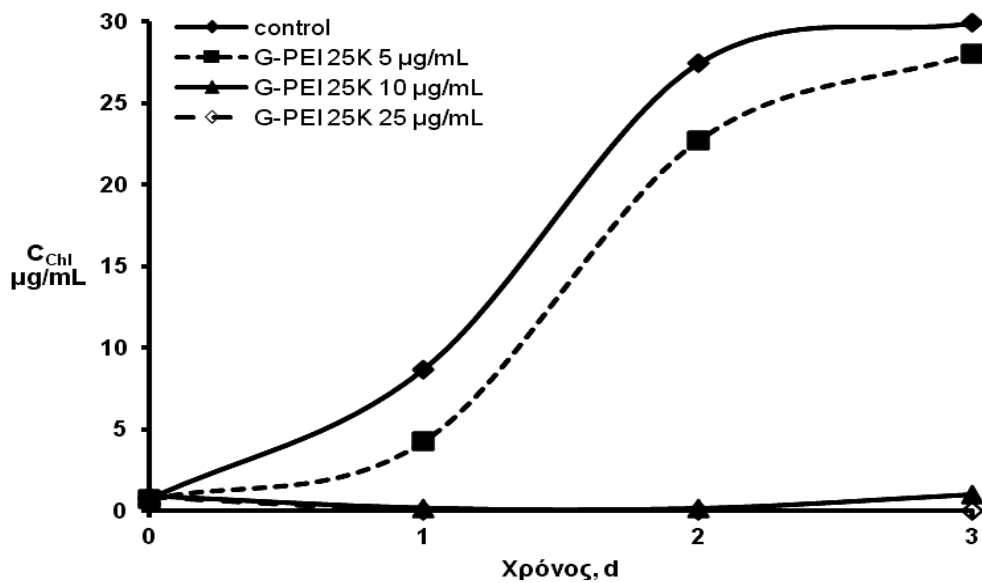
Σχήμα Π2.10. Καμπύλες ανάπτυξης των κυανοβακτηρίων *Synechococcus* sp. PCC7942 συναρτήσεως του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNDs.



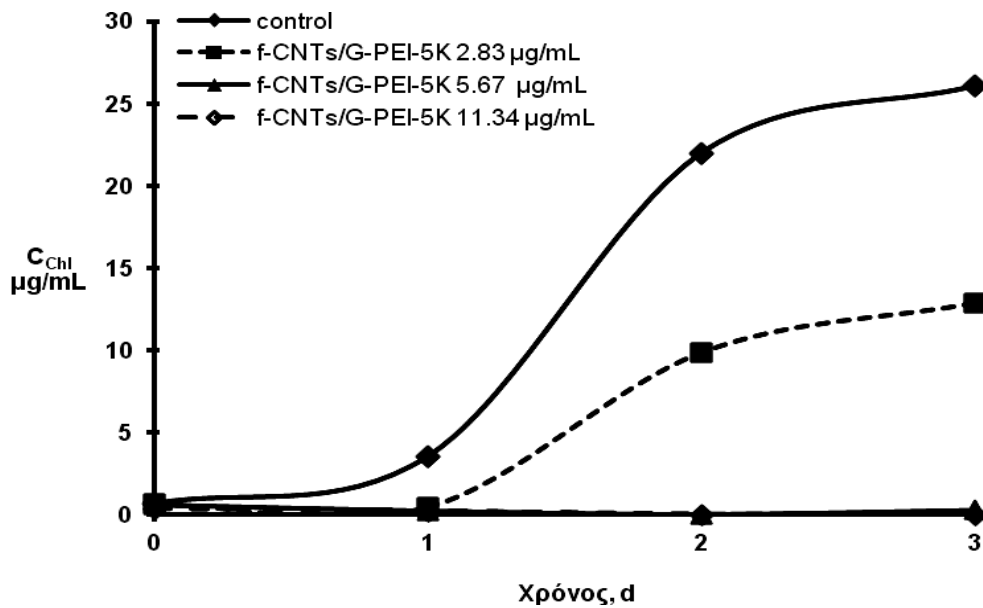
**Π2.3 Καμπύλες ανάπτυξης χλωροφυκών *Chlamydomonas reinhardtii* συναρτήσεσι του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις αντιβακτηριακών ουσιών.**



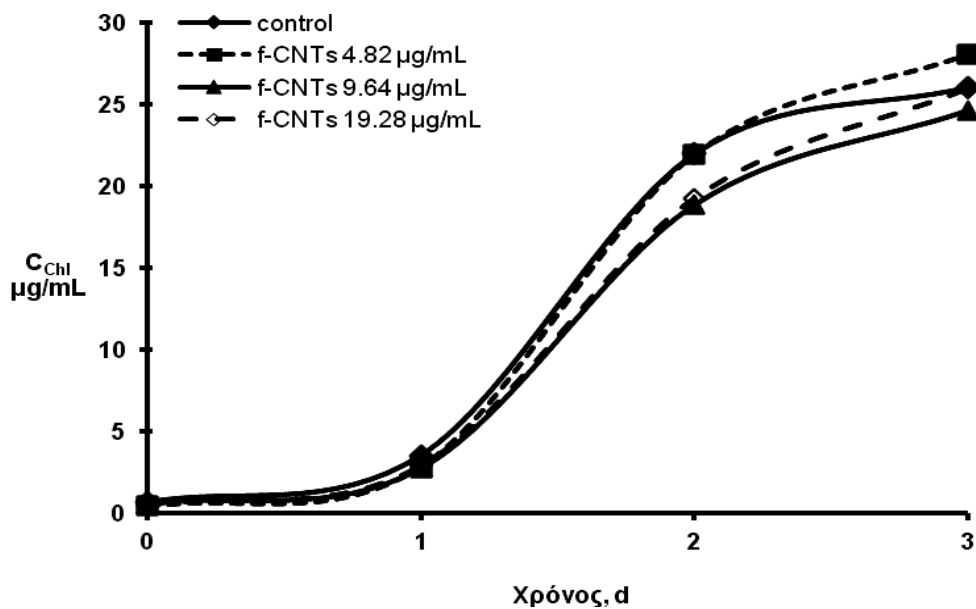
**Σχήμα Π2.11.** Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου *Chlamydomonas reinhardtii* συναρτήσεσι του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις G-PEI-5K.



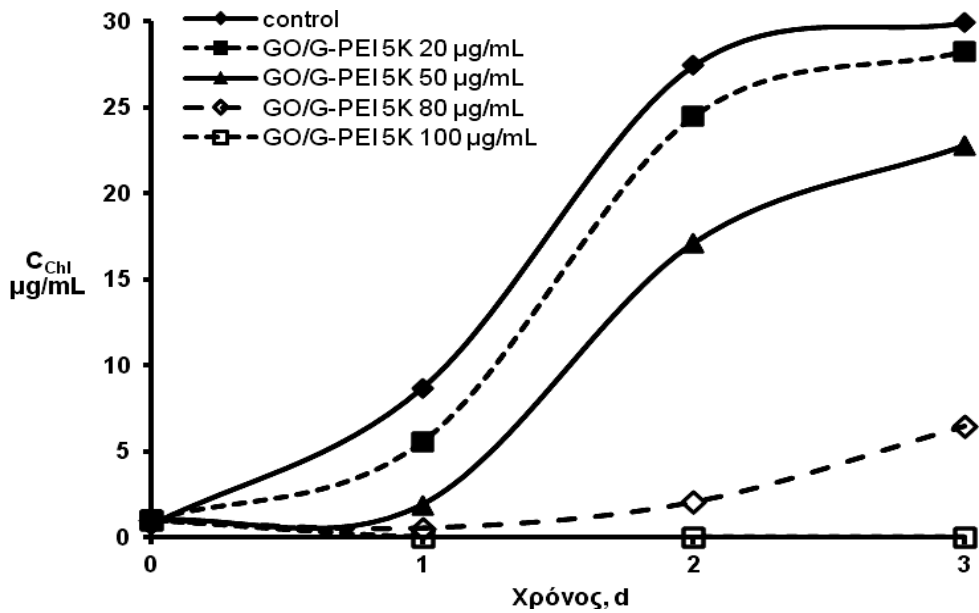
**Σχήμα Π2.12.** Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου *Chlamydomonas reinhardtii* συναρτήσεσι του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις G-PEI-25K.



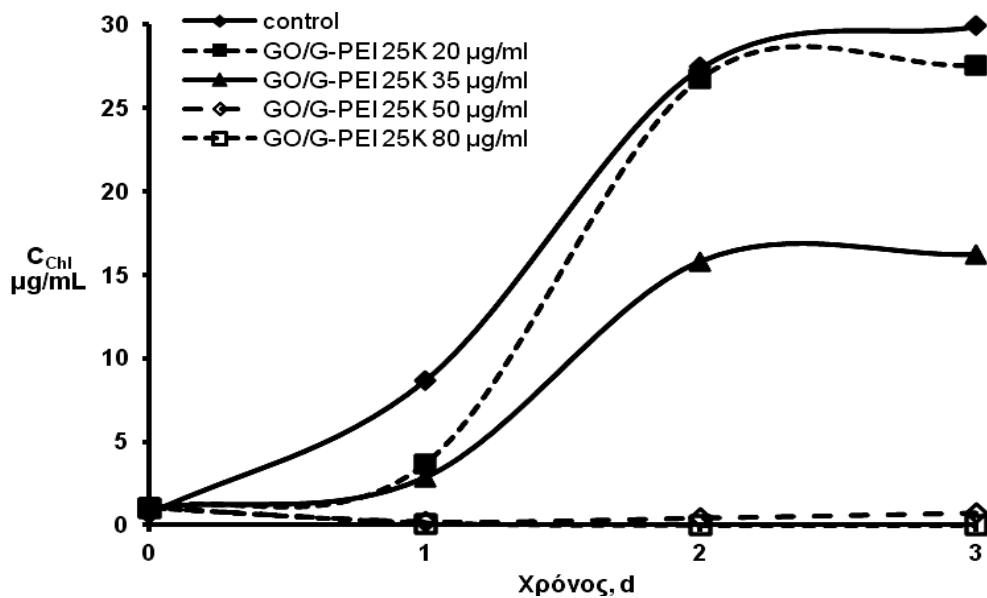
Σχήμα Π2.13. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου *Chlamydomonas reinhardtii* συναρτήσεως του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNTs/G-PEI-5K.



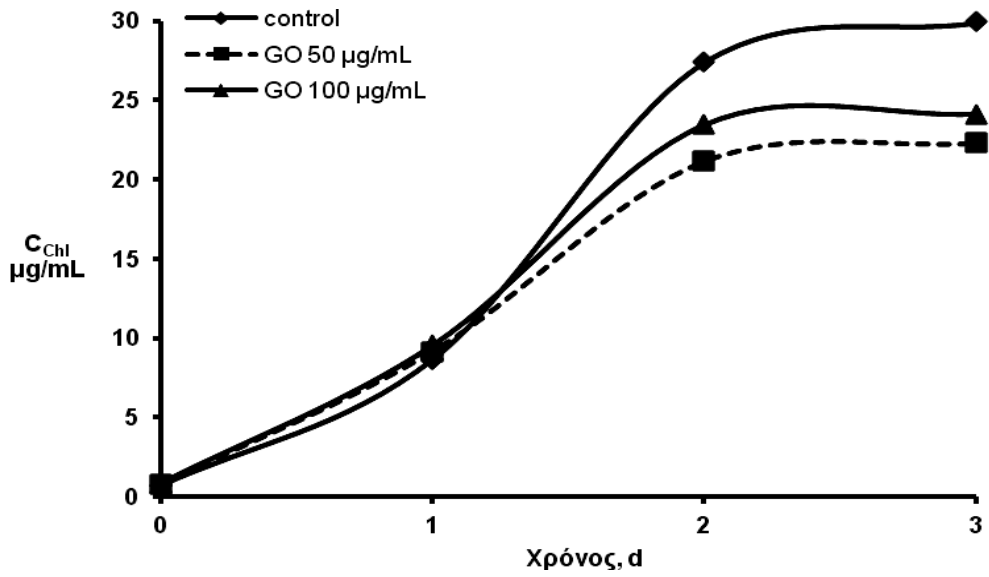
Σχήμα Π2.14. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου *Chlamydomonas reinhardtii* συναρτήσεως του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNTs.



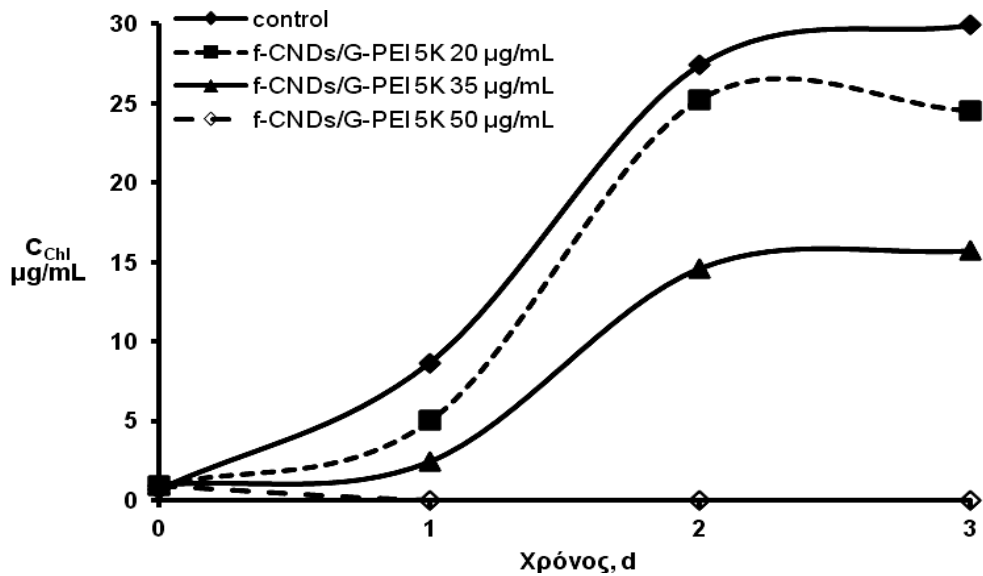
Σχήμα Π2.15. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου *Chlamydomonas reinhardtii* συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO/G-PEI-5K.



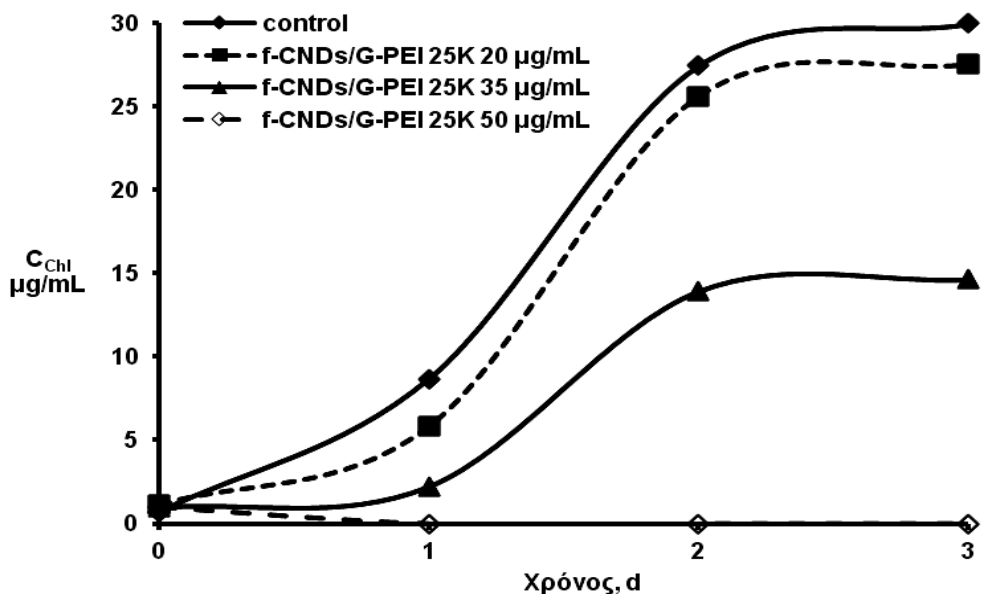
Σχήμα Π2.16. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου *Chlamydomonas reinhardtii* συναρτήσει του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO/G-PEI-25K.



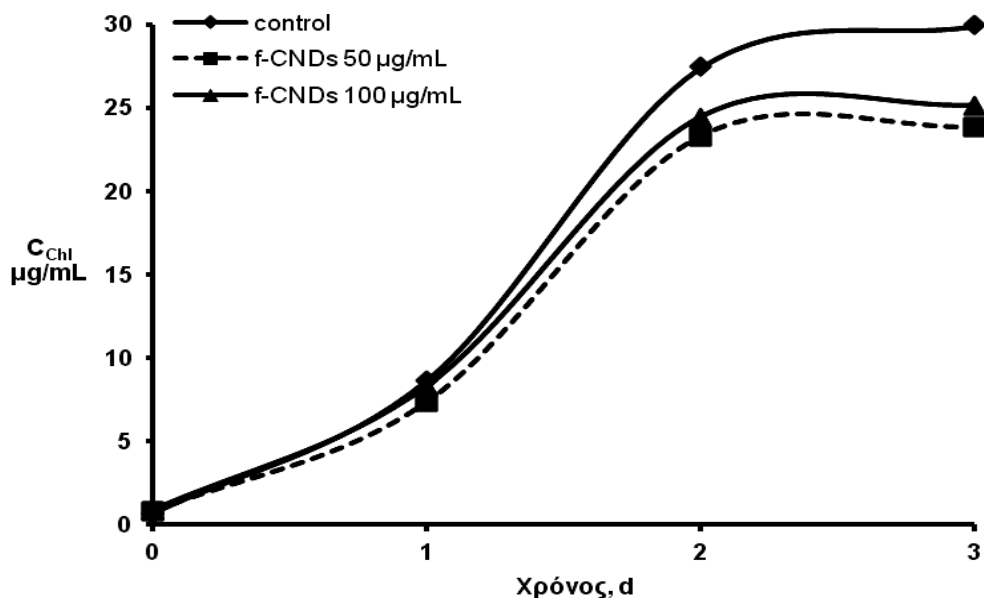
Σχήμα Π2.17. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου *Chlamydomonas reinhardtii* συναρτήσεως του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις GO.



Σχήμα Π2.18. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου *Chlamydomonas reinhardtii* συναρτήσεως του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNDs/G-PEI-5K.



Σχήμα Π2.19. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου *Chlamydomonas reinhardtii* συναρτήσεως του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNDs/G-PEI-25K.



Σχήμα Π2.20. Καμπύλες ανάπτυξης του χλωροφύκου *Chlamydomonas reinhardtii* συναρτήσεως του χρόνου με διαφορετικές συγκεντρώσεις f-CNDs.

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. S. B. Moore, L. W. Ausley, Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits, *Journal of Cleaner Production*, **2004**, *12*, 585–601.
2. S. Palamutcu, Electric energy consumption in the cotton textile processing stages, *Energy*, **2010**, *35*, 2945-2952.
3. W. E. Morton, J. W. S. Hearle, Physical properties of textile fibres, 4<sup>th</sup> edn, *Woodhead*, **2008**, 3-57.
4. M. J. Denton, P. N. Daniels, Textile Terms and Definitions, 11<sup>th</sup> edn, *The Textile Institute*, **2002**.
5. R. D. B. Fraser, T. P. MacRae G. E. Rogers, Keratins: Their Composition, Structure and Biosynthesis, *CC Thomas Publishing*, **1972**.
6. J. A. McLaren, B. Milligan, Wool Science – The Chemical Reactivity of the Wool Fibres, *Science Press*, **1981**.
7. H. Zahn, F. J. Wortmann, H. Höcker, Chemie und Aufbau der Wolle, *Chemie in unserer Zeit*, **1997**, *31(6)*, 280–290.
8. H. Zahn, F. J. Wortmann, G. Wortmann, K. Schaefer, R. Hoffmann, R. Finch, Wool, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6<sup>th</sup> edn, *Wiley-VCH Verlag*, **2003**, *39*, 525–555.
9. F-J Wortmann, The structure and properties of wool and hair fibres. In: S. J. Eichhorn, J. W. S. Hearle, M. Jaffe, T. Kikutani, Handbook of textile fibre structure Volume 2: Natural, regenerated, inorganic and specialist fibres, *Woodhead*, **2009**, 108-145.
10. H. Hocker, Fibre morphology, in W. S. Simpson, G. H. Crawshaw, Wool: Science and technology, *Woodhead*, **2002**, 60-79.
11. R. C. Marshall, D. F. G. Orwin, J. M. Gillespie, Structure and biochemistry of mammalian hard keratin, *Electron Microsc Rev*, **1991**, *4*, 47–83.
12. M. G. Lines, Nanomaterials for practical functional uses, *Journal of Alloys and Compounds*, **2008**, *449*, 242–245.
13. L. Qian, Nanotechnology in textiles: recent, developments and future prospects, *AATCC Review*, **2004**, *4(5)*, 14–16.
14. L. Y. Lo, Y. Li, K. W. Yeung, C. W. M. Yuen, Indicating the development stage of nanotechnology in the textile and clothing industry, *International Journal of Nanotechnology*, **2007**, *4(6)*, 667–679.
15. F. L. Zhou, R. H. Gong, Review manufacturing technologies of polymeric nanofibres and nanofibre yarns, *Polymer International*, **2008**, *57*, 837–845.
16. R. Dastjerdi, M. Montazer, A review on the application of inorganic nanostructured materials in the modification of textiles: focus on anti-

- 
- microbial properties, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2011**, *79*(1), 5–18.
17. T. Walser, E. Demou, D. J. Lang, S. Hellweg, Prospective environmental life cycle assessment of nanosilver T-shirts. *Environmental Science & Technology*, **2011**, *45*, 4570–4578.
  18. D. Hegemann, M. M. Hossain, D. J. Balazs, Nanostructured plasma coatings to obtain multifunctional textile surfaces, *Prog Org Coat*, **2007**, *58*, 237–240.
  19. C. Som, P. Wick, H. Krug, B. Nowack, Environmental and health effects of nanomaterials in nanotextiles and façade coatings, *Environment International*, **2011**, *37*, 1131–1142.
  20. C. Bauer, J. Buchgeister, R. Hischer, W. R. Poganietz, L. Schebek, J. Warsen, Towards a framework for life cycle thinking in the assessment of nanotechnology, *J Cleaner Prod*, **2008**, *16*, 910–926.
  21. B. Tanner, Antimicrobial Fabrics – Issues and Opportunities in the Era of Antibiotic Resistance, *AATCC Review*, **2009**, *9* (11), 30-33.
  22. R. Purwar, M. Joshi, Recent developments in antimicrobial finishing of textiles - A review, *AATCC Review*, **2004**, *4*, 22–26.
  23. Y. Gao, R. Cranston, Recent advances in antimicrobial treatments of textiles, *Text Res J*, **2008**, *78*, 60–72.
  24. K. Hund-Rinke, F. Marscheider-Weidemann, M. Kemper, Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozid-Produkten, *Umweltbundesamt*, **2008**.
  25. K. Lacasse, W. Baumann, Textile Chemicals: Environmental Data and Facts, *Springer*, **2004**.
  26. D. Hofer, Antimicrobial textiles—evaluation of their effectiveness and safety, *Curr Probl Dermatol*, **2006**, *33*, 42–50.
  27. L. Windler, M. Height, B. Nowack, Comparative evaluation of antimicrobials for textile applications, *Environment International*, **2013**, *53*, 62–73.
  28. B. Simoncic, B. Tomsic, Structures of Novel Antimicrobial Agents for Textiles – A Review, *Textile Research Journal*, **2010**, *80*(16), 1721-1737.
  29. E. Heine, H. G. Knops, K. Schaefer, P. Vangeyte, M. Moeller, Antimicrobial functionalisation of textile materials. In: S. Duquesne, C. Magniez, G. Camino, Multifunctional Barriers for Flexible Structure, *Springer*, **2007**, 23-38
  30. M. Joshi, S. Wazed Ali, R. Purwar, Ecofriendly antimicrobial finishing of textiles using bioactive agents based on natural products, *Indian J Fibre Text Res*, **2009**, *34*, 295–304.
  31. J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramirez, M. J. Yacaman, The Bactericidal Effect of Silver Nanoparticles, *Nanotechnology*, **2005**, *16*, 2346–2353.

- 
32. C. N. Lok, C. M. Ho, R. Chen, Q. Y. He, W. Y. Yu, H. Z. Sun, P. K. H. Tam, J. F. Chiu, C. M. Che, Proteomic Analysis of the Mode of Antibacterial Action of Silver Nanoparticles, *J. Proteome Res.*, **2006**, *5*, 916–924.
  33. M. Gorenšek, P. Recelj, Nanosilver Functionalized Cotton Fabric, *Textil. Res. J.*, **2007**, *77*, 138–141.
  34. X. Chen, H. J. Schluesener, Nanosilver: A Nanoproduct in Medical Application, *Toxicol. Lett.*, **2008**, *176*, 1–12.
  35. M. Heinlaan, A. Ivask, I. Blinova, H. C. Dubourguier, A. Kahru, Toxicity of Nanosized and Bulk ZnO, CuO and TiO<sub>2</sub> to Bacteria *Vibrio fischeri* and Crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*, *Chemosphere*, **2008**, *71*, 1308–1316.
  36. V. Aruoja, H. C. Dubourguier, K. Kasemets, A. Kahru, Toxicity of Nanoparticles of CuO, ZnO and TiO<sub>2</sub> to Microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Sci. Total Environ.*, **2009**, *407*, 1461–1468.
  37. R. Wang, J. H. Xin, X. M. Tao, W. A. Daoud, ZnO Nanorods Grown on Cotton Fabrics at Low Temperature, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *398*, 250–255.
  38. A. Yadav, V. Prasad, A. A. Kathe, S. Raj, D. Yadav, C. Sundaramoorthy, N. Vigneshwaran, Functional Finishing in Cotton Fabrics Using Zinc Oxide Nanoparticles, *Bull. Mater. Sci.*, **2006**, *29*, 641–645.
  39. G. Ren, D. Hu, E. W. C. Cheng, M. A. Vargas-Reus, P. Reip, R. P. Allaker, Characterisation of Copper Oxide Nanoparticles for Antimicrobial Applications, *Int. J. Antimicrob. Agents*, **2009**, *33*, 587–590.
  40. J. M. Cardamone, Biodeterioration of Wool by Microorganisms and Insects. In: J. V. Edwards, T. L. Vigo, *Bioactive Fibers and Polymers*, *American Chemical Society*, **2001**, 263–298.
  41. J. W. Mao, L. Murphy, Durable Freshness for Textiles, *AATCC Review*, **2001**, *1*, 28–31.
  42. J. D. Payne, D. W. Kudner, A Durable Antiodor Finish for Cotton Textiles, *Textile Chemist and Colorist*, **1996**, *28*, 28–30.
  43. M. L. Wallace, Testing the Efficacy of Polyhexamethylene Biguanide as an Antimicrobial Treatment for Cotton Fabric, *AATCC Review*, **2001**, *1*, 18–20.
  44. R. G. Mansfield, Keeping it Fresh, *Textile World*, **2002**, *152*, 42–45.
  45. H. J. Lee, S.Y. Yeo, S. H. Jeong, Antibacterial Effect of Nanosized Silver Colloidal Solution on Textile Fabrics, *J. Mater. Sci.*, **2003**, *38*, 2199–2204.
  46. W. Ye, M. F. Leung, J. Xin, T. L. Kwong, D. K. L. Lee, P. Li, Novel Core–Shell Particles with Poly(n-butyl acrylate) Cores and Chitosan Shells as an Antibacterial Coating for Textiles, *Polymer*, **2005**, *46*, 10538–10543.
  47. W. Ye, J. Xin, P. Li, D. K. L. Lee, T. L. Kwong, Durable Antibacterial Finish on Cotton Fabric by using Chitosan-based Polymeric Core–Shell Particles, *J. Appl. Polymer Sci.*, **2006**, *102*, 1787–1793.



- 
48. S. H. Lim, S. M. Hudson, Application of a Fiber-reactive Chitosan Derivative to Cotton Fabric as an Antimicrobial Textile Finish, *Carbohydr. Polymer*, **2004**, *56*, 227–234.
  49. M. Diz, D. Jovic, M. R. Infante, P. Erra, Reaction of a New Thiol Cationic Surfactant with Bunte Salt in Wool Fibers, *Textil. Res. J.*, **1997**, *67*, 486–493.
  50. K. F. El-Tahlawy, M. A. El-Bendary, A. G. Elhendawy, S. M. Hudson, The Antimicrobial Activity of Cotton Fabrics Treated with Different Crosslinking Agents and Chitosan, *Carbohydr. Polymer*, **2005**, *60*, 421–430.
  51. Z. T. Zhang, L. Chen, J. M. Ji, Y. L. Huang, D. H. Chen, Antibacterial Properties of Cotton Fabrics Treated with Chitosan, *Textil. Res. J.*, **2003**, *73*, 1103–1106.
  52. B. Mahltig, H. Haufe, H. Bottcher, Functionalisation of Textiles by Inorganic Sol-gel Coatings, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 4385–4398.
  53. R. Cunko, K. Varga, Application of Ceramics for the Production of High-performance Textiles, *Tekstil*, **2006**, *55*, 267–278.
  54. B. Mahltig, D. Fiedler, H. Bottcher, Antimicrobial Sol-gel Coatings, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2004**, *32*, 219–222.
  55. J. F. Williams, V. HaloSource, U. Cho, Antimicrobial Functions for Synthetic Fibers: Recent Developments, *AATCC Review*, **2005**, *5*, 17–21.
  56. C. D. Papaspyrides, S. Pavlidou, S. N. Vouyiouka, Development of advanced textile materials: natural fibre composites, anti-microbial, and flame-retardant fabrics, *Proc Inst Mech Eng Part L*, **2009**, *223*, 91.
  57. W. D. Schindler, P. J. Hauser, Chemical Finishing of Textiles, *Woodhead*, **2004**.
  58. I. Dring, Anti-microbial, Rotproofing and Hygiene Finishes. In: D. Heywood, Textile Finishing, *Society of Dyers and Colourists*, **2003**, 351–371.
  59. T. .L Vigo, Protection of Textiles from Biological Attack. In: S. B. Sello, Functional Finishes, Part A, Chemical Processing of Fibres and Fabrics, Handbook of Fiber Science and Technology, Vol. II, *Marcel Dekker, Inc.*, **1983**, 367–426.
  60. J. Y. Maillard, Antimicrobial biocides in the healthcare environment: efficacy, usage, policies and perceived problems, *Ther Clin Risk Manage*, **2005**, *1*, 307–20.
  61. G. Sun, S. D. Worley, Chemistry of durable and regenerable biocidal textiles, *J Chem Educ*, **2005**, *82*, 60–64.
  62. C. J. Chandler, I. H. Segel, Mechanism of the Antimicrobial action of pyrithione: effects on membrane transport, ATP levels and protein synthesis, *Antimicrob Agents Chemother*, **1978**, *14*, 60–68.
  63. A. D. Russell, Whither triclosan? *J Antimicrob Chemother*, **2004**, *53*, 693–695.

- 
64. P. Maris, Modes of action of disinfectants, *Rev Sci Tech*, **1995**, *14*, 47–55.
  65. N. Silvestry-Rodriguez, E. E. Sicairos-Ruelas, C. P. Gerba, K. R. Bright, Silver as a disinfectant, *Rev Environ Contam Toxicol*, **2007**, 191.
  66. J. M. Schierholz, L. J. Lucas, A. Rump, G. Pulverer, Efficacy of silver-coated medical devices, *J Hosp Infect*, **1998**, *40*, 257–62.
  67. J. Y. Maillard, Antimicrobial biocides in the healthcare environment: efficacy, usage, policies, and perceived problems, *Ther Clin Risk Manage*, **2005**, *1*, 307–320.
  68. K. Kuck, M. Kugler, Mikrobiozide Ausrüstung von Textilien und anderen Materialien-Nutzen und Resistenzrisiko, *Aachen Textile Conference*, **2001**.
  69. D. Bello, A. J. Hart, K. Ahn, Particle exposure levels during CVD growth and subsequent handling of vertically aligned carbon nanotubefilms, *Carbon*, **2008**, *46*, 974–977.
  70. T. M. Benn, P. Westerhoff, Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics, *Environmental Science & Technology*, **2008** *42*, 4133–4139.
  71. M. Vorbau, L. Hillemann, M. Stintz, Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticle release into air from surface coatings, *Aerosol Science*, **2009**, *40*, 209–217.
  72. L. Geranio, M. Heuberger, B. Nowack, The behavior of silver nanotextiles during washing, *Environmental Science & Technology*, **2009**, *43*(21), 8113–8118.
  73. T. Walser, E. Demou, D. J. Lang, S. Hellweg, Prospective environmental life cycle assessment of nanosilver T-shirts, *Environmental Science & Technology*, **2011**, *45*, 4570–4578.
  74. K. Aschberger, C. Micheletti, B. Sokull-Klüttgen, F. M. Christensen, Analysis of currently available data for characterising the risk of engineered nanomaterials to the environment and human health - Lessons learned from four case studies, *Environment International*, **2011**, *37*, 1143–1156.
  75. C. Som, M. Halbeisen, A. Koehler, Integration von Nanopartikeln in Textilien – Abschätzungen zur Stabilität entlang des textilen Lebenszyklus, *Empa und Textilverband Schweiz*, St. Gallen, **2009**.
  76. A. Kapanen, M. Itavaara, Ecotoxicity tests for compost applications, *Ecotoxicol Environ Saf*, **2001**, *49*, 1–16.
  77. R. A. Neumegen, A. R. Fernandez-Alba, Y. Chisti, Toxicities of Triclosan, Phenol and Copper Sulfate in Activated Sludge, *Environ Toxicol*, **2005**, *20*, 160–164.
  78. N. Franchitto, P. Gandia-Mailly, B. Georges, A. Galinier, N. Telmon, J. Louis Ducasse, D. Rouge, Acute copper sulphate poisoning: A case report and literature review, *Resuscitation*, **2008**, *78*, 92–96.

- 
79. O. Menkissoglu, S. E. Lindow, Relationship of free ionic copper and toxicity to bacteria in solutions of organic compounds, *Phytopathology*, **1991**, *81*, 1258–1263.
  80. C. L. Murray-Gulde, J. E. Heatley, A. L. Schwartzman, J. H. Rodgers, Algicidal effectiveness of clearigate, cutrine-plus and copper sulfate and margins of safety associated with their use, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2002**, *43*, 19–27.
  81. K. A. C. De Schamphelaere, C. R. Janssen, Bioavailability models for predicting copper toxicity to freshwater green microalgae as a function of water chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *41*(14), 309–314.
  82. L. P. T. M. Zevenhuizen, J. Dofing, E. J. Eshuis, I. J. ScholtenKoerselman, Inhibitory effects of copper on bacteria related to the free ion concentration, *Microb. Ecol.*, **1979**, *5*, 139–146.
  83. O. Menkissoglu, S. E. Lindow, Relationship of free ionic copper and toxicity to bacteria in solutions of organic compounds, *Phytopathology*, **1991**, *81*, 1258–1263.
  84. M. Suwalsky, B. Ungerer, L. Quevedo, F. Aguilar, C. P. Sotomayor, Cu<sup>2+</sup> ions interact with cell membranes, *J. Inorg. Biochem.*, **1998**, *70*, 233–238.
  85. M. Solioz, A. Odermatt, R. Krapf, Copper pumping ATPases: Common concepts in bacteria and man, *FEBS Lett.*, **1994**, *346*, 44–47.
  86. R. Guo, P. R. Henry, R. A. Holwerda, J. Cao, R. C. Littell, R. D. Miles, C. B. Ammerman, Chemical characteristics and relative bioavailability of supplemental organic copper sources for poultry, *J. Anim. Sci.*, **2001**, *79*, 1132–1141.
  87. G. D. Mulder, J. P. Cavorsi, D. K. Lee, Polyhexamethylene Biguanide (PHMB): An Addendum to Current Topical Antimicrobials, *Wounds*, **2007**, *19*, 173–182.
  88. R. Kohen, A. Nyska, Oxidation of Biological Systems: Oxidative Stress Phenomena, Antioxidants, Redox Reactions and Methods for Their Quantification, *Toxicol. Pathol.*, **2002**, *71*, 620–650.
  89. V. Aruoja, H. C. Dubourguier, K. Kasemets, A. Kahru, Toxicity of Nanoparticles of CuO, ZnO and TiO<sub>2</sub> to Microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Sci. Total Environ.*, **2009**, *407*, 1461–1468.
  90. Y. Matsumura, K. Yoshikata, S. Kunisaki, T. Tsuchido, Mode of Bactericidal Action of Silver Zeolite and Its Comparison with that of Silver Nitrate, *Appl. Environ. Microb.*, **2003**, *69*, 4278–4281.
  91. C. Wang, N. T. Flynn, R. Langer, Controlled Structure and Properties of Thermoresponsive Nanoparticle-Hydrogel Composites, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1074–1079.
  92. V. Thomas, M. M. Yallapu, B. Sreedhar, S. K. Bajpai, Versatile Strategy to Fabricate Hydrogel-Silver Nanocomposites and Investigation of Their Antimicrobial Activity, *J. Coll. Interfac. Sci.*, **2007**, *315*, 389–395.

- 
93. K. Vimala, K. Samba Sivudu, Y. Murali Mohan, .B. Sreedhar, K. Mohana Raju, Controlled Silver Nanoparticles Synthesis in Semi-Hydrogel Networks of Poly(acrylamide) and Carbohydrates: A Rational Methodology for Antibacterial Application, *Carbohydr. Polym.*, **2009**, *75*, 463–471.
  94. A. I. Wasif, S. K. Laga, Use of Nano Silver as an Antimicrobial Agent for Cotton, *Autex Res. J.*, **2009**, *9*, 5–13.
  95. A. Kantouch, A. Atel El-Sayed, Polyvinyl Pyridine Metal Complex as Permanent Antimicrobial Finishing for Viscose Fabric, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2008**, *43*, 451–455.
  96. J. X. Wang, L. X. Wen, Z. H. Wang, J. F. Chen, Immobilization of Silver on Hollow Silica Nanospheres and Nanotubes and Their Antimicrobial Effects, *Materials Chemistry and Physics*, **2006**, *96*, 90–97.
  97. Y. H. Kim, D. K. Lee, H. G. Cha, C. W. Kim, Y. S. Kang, Synthesis and Characterization of Antibacterial Ag-SiO<sub>2</sub> Nanocomposite, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 3629–3635.
  98. B. Mahltig, E. Gutmann, D. C. Meyer, M. Reibold, A. Bund, H. Böttcher, Thermal Preparation and Stabilization of Crystalline Silver Particles in SiO<sub>2</sub> -based Coating Solutions, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2009**, *49*, 202–208.
  99. M. Endo, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, *Philos. Transact. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, **2004**, *362*, 2223.
  100. J. Liu, Y. Tabata, Photodynamic Therapy of Fullerene Modified with Pullulan on Hepatoma Cells, *J. drug target*, **2010**, *18*, 602-610.
  101. S. Marchesan, T. Da Ros, G. Spalluto, J. Balzarini, M. Prato, Anti-HIV Properties of Cationic Fullerene Derivatives, *Bioorg. med. chem. lett.*, **2005**, *15*, 3615-3618.
  102. L. Y. Huang, M. Terakawa, T. Zhiyentayev, Y. Y. Huang, Y. Sawayama, A. Jahnke, G. P. Tegos, T. Wharton, M. R. Hamblin, Innovative Cationic Fullerenes as Broad-Spectrum Light-Activated Antimicrobials, *Nanomedicine*, **2010**, *6*, 442-452.
  103. A. Dellinger, Z. Zhou, R. Lenk, D. MacFarland, C. L. Kepley, Fullerene Nanomaterials Inhibit Phorbol Myristate Acetate-Induced Inflammation, *Exp. dermatol.*, **2009**, *18*, 1079-1081.
  104. R. Maeda, E. Noiri, H. Isobe, T. Homma, T. Tanaka, K. Nagishi, K. Doi, T. Fujita, E. Nakamura, A Water-Soluble Fullerene Vesicle Alleviates Angiotensin II-Induced Oxidative Stress in Human Umbilical Venous Endothelial Cells, *Hypertens. res.*, **2008**, *31*, 141-151.
  105. L. Bačáková, L. Grausová, J. Vacík, A. Fraczek, S. Blazewicz, A. Kromka, M. Vaněček, V. Švorčík, Improved Adhesion and Growth of Human Osteoblast-Like MG 63 Cells on Biomaterials Modified with Carbon Nanoparticles, *Diamond relat. mater.*, **2007**, *16*, 2133-2140.

- 
106. P. Kohli, C. R. Martin, Smart Nanotubes for Biotechnology, *Curr. Pharm. Biotechnol.*, **2005**, *6*, 35-47.
  107. G. Gruner, Carbon nanotube transistors for biosensing applications, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, *384*, 322-335.
  108. C. C. Harrell, P. Kohli, Z. Siwy, C. R. Martin, DNA-Nanotube Artificial Ion Channels, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15646-15647.
  109. B. J. Hinds, N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas, L. G. Bachas, Aligned multiwalled carbon nanotube membranes, *Science*, **2004**, *303*, 62-65.
  110. K. A. Gonzales, L. J. Wilson, W. Wu, G. H. Nancollas, Synthesis and in vitro characterization of a tissue-selective fullerene: vectoring C(60)(OH)(16)AMBP to mineralized bone, *Biorg. Med. Chem.*, **2002**, *10*, 1991-1997.
  111. S. T. Zhang, D. C. Wu, L. Wan, H. B. Tan, R. W. Fu, Adsorption and antibacterial activity of silver-dispersed carbon aerogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, *102*(2), 1030-1037.
  112. S. J. Park, Y. S. Jang, Preparation and characterization of activated carbon fibers supported with silver metal for antibacterial behavior, *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, *261* (2), 238-243.
  113. J. D. Kim, H. Yun, G. C. Kim, C. W. Lee, H. C. Choi, Antibacterial activity and reusability of CNT-Ag and GO-Ag nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, *283*, 227-233.
  114. H. Z. Zardini, A. Amiri, M. Shanbedi, M. Maghrebi, M. Baniadam, Enhanced antibacterial activity of amino acids-functionalized multi walled carbon nanotubes by a simple method, *Colloids Surf. B*, **2012**, *92*(1), 196-202.
  115. S. Kang, M. Pinault, L. D. Pfefferle, M. Elimelech, Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity, *Langmuir*, **2007**, *23*, 8670-8673.
  116. S. Liu, L. Wei, L. Hao, N. Fang, M. W. Chang, R. Xu, et al., Sharper and faster "nano Darts" kill more bacteria: a study of antibacterial activity of individually dispersed pristine single-walled carbon nanotube, *ACS Nano*, **2009**, *3*, 3891-3902.
  117. A. L. Alpatova, W. Q. Shan, P. Babica, B. L. Upham, A. R. Rogensues, S. J. Masten, et al., Single-walled carbon nanotubes dispersed in aqueous media via non-covalent functionalization: effect of dispersant on the stability, cytotoxicity, and epigenetic toxicity of nanotube suspensions, *Water Res.*, **2010**, *44*, 505-520.
  118. Y. Bai, I. S. Park, S. J. Lee, T. Bae, F. Watari, M. Uo, et al., Aqueous dispersion of surfactant-modified multiwalled carbon nanotubes and their application as an antibacterial agent, *Carbon*, **2011**, *49*, 3663-3671.

- 
119. C. Gao, W. W. Li, Y. Z. Jin, H. Kong, Facile and large-scale synthesis and characterization of carbon nanotube/silver nanocrystal nanohybrids, *Nanotechnology*, **2006**, *17*, 2882–2890.
  120. M. J. O’Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. H. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, Reversible water-solubilization of singlewalled carbon nanotubes by polymer wrapping, *Chemical Physics Letters*, **2001**, *342*, 265–271.
  121. J. L. Bahr, J. P. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: a bucky paper electrode, *J. of the American Chemical Society*, **2001**, *123*, 6536–6542.
  122. X. Sun, R. Li, D. Villers, J. P. Dodelet, S. Desilets, Composite electrodes made of Pt nanoparticles deposited on carbon nanotubes grown on fuel cell backings, *Chemical Physics Letters*, **2003**, *379*, 99–104.
  123. D. Guo, H. Li, High dispersion and electrocatalytic properties of platinum on functional multi-walled carbon nanotubes, *Electroanalysis*, **2005**, *17*, 869–872.
  124. T. Xu, J. Yang, J. Liu, Q. Fu, Surface modification of multi walled carbon nanotubes by O<sub>2</sub> plasma, *Applied Surface Science*, **2007**, *253*, 8945–8951.
  125. F. Gottschalk, T. Sonderer, R. W. Scholz, B. Nowack, Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions, *Environ Sci Technol*, **2009**, *43*, 9216–9222.
  126. OECD. Series on the safety of manufactured nanomaterials. Number 6: List of manufactured nanomaterials and list of endpoints for phase one of the OECD Testing Program. *Document ENV/JM/MONO(2008)13/REV. Paris: Organisation for Economic Co-operation and Development*, **2008**.
  127. K. I. Draget, S. T. Moe, G. Skjåk-Bræk, O. Smidsrød, Alginates. In: A. M. Stephen, G. O. Phillips, P. A. Williams, *Food polysaccharides and their applications*, 2<sup>nd</sup> ed., *CRC Press*, **2006**, 289–334.
  128. K. I. Draget, C. Taylor, Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications, *Food Hydrocolloids*, **2011**, *25*, 251–256.
  129. M. R. Torres, A. P. A. Sousa, E. A. T. Silva Filho, D. F. Melo, J. P.A. Feitosa, R. C. M. de Paula, M. G. S. Lima, Extraction and physicochemical characterization of *Sargassum vulgare* alginate from Brazil, *Carbohydrate Research*, **2007**, *342*, 2067–2074.
  130. A. Jensen, Present and future needs for algae and algal polysaccharides, *Hydrobiologica*, **1993**, *15*, 260–261.
  131. A. Haug, O. Smidsrød, Strontium-calcium selectivity of alginates, *Nature*, **1967**, *215*, 757.

- 
132. A. Haug, O. Smidsrød, Selectivity of some anionic polymers for divalent metal ions, *Acta Chem Scand*, **1970**, *24*, 843–854.
  133. O. Smidsrød, Molecular basis of some physical properties of alginates in the gel state, *Faraday Discuss Chem Soc*, **1974**, *57*, 263–274.
  134. P. Fay, The blue-greens (Cyanophyta, Cyanobacteria). Studies in Biology, Institute of Biology, no.160, *Edward Arnold Publishers Ltd.*, **1983**.
  135. J. W. Schopf, The fossil record: Tracing the roots of the cyanobacterial linkage. In: B. A. Whitton, M. Potts, The ecology of cyanobacteria. Their diversity in time and space, *Kluwer Academic Publishers*, **2000**, 13-35.
  136. Γ. Μανέτας, Τι θα έβλεπε η Αλίκη στη χώρα των φυτών, *Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης*, **2011**, 126-127.
  137. L. R. Mur, O. M. Skulberg, H. Utkilen, Cyanobacteria in the environment. In: I. Chorus, J. Bartram, Toxic Cyanobacteria in Water, *World Health Organization, E & FN Spon*, **1999**, 179-209.
  138. G. E. Fogg, W. D. P. Stewart, P. Fay, A. E. Walsby, The blue–green algae, *Academic Press*, **1973**.
  139. R. W. Castenholz, R. Rippka, M. Herdman, A. Wilmotte, Form-genus VI. *Limnothrix* Meffert 1988. In: D. R. Boone, R. W. Castenholz, *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*, vol. 1, *Springer-Verlag*, **2001**, 546.
  140. G. C. Papageorgiou, The photosynthesis of cyanobacteria (blue bacteria) from the perspective of signal analysis of chlorophyll a fluorescence, *J. Sci. Ind. Res.*, **1996**, *55*, 596–617.
  141. L. Sherman, T. Bricker, J. Guikema, H. Pakrasi, The protein composition of the photosynthetic complexes from the cyanobacterial thylakoid membrane. In: P. Fay, C. Van Baalen, *The Cyanobacteria*, *Elsevier*, **1987**, 1–33.
  142. A. N. Glazer, Phycobilisomes: assembly and attachment. In: P. Fay, Van Baalen, *The Cyanobacteria*, *Elsevier*, **1987**, 35–67.
  143. D. D. Wynn-Williams, Cyanobacteria in deserts-Life at the limit? In: B. A. Whitton, M. Potts, The ecology of cyanobacteria. Their diversity in time and space, *Kluwer Academic Publishers*, **2000**, 341-366.
  144. D. M. Ward, R. W. Castenholz, Cyanobacteria in geothermal habitats. In: B. A. Whitton, M. Potts, The ecology of cyanobacteria. Their diversity in time and space, *Kluwer Academic Publishers*, **2000**, 37-59.
  145. W. F. Vincent, Cyanobacterial dominance in the polar regions. In: B. A. Whitton, M. Potts, The ecology of cyanobacteria. Their diversity in time and space, *Kluwer Academic Publishers*, **2000**, 321-340.
  146. A. Oren, Salts and brines. In: B. A. Whitton, M. Potts, The ecology of cyanobacteria. Their diversity in time and space, *Kluwer Academic Publishers*, **2000**, 281-306.
  147. L. Naselli-Flores, R. Barone, Green Algae, *Encyclopedia of Inland Waters*, **2009**, 166-173.

- 
148. F. Leliaert, H. Verbruggen, F. W. Zechman, Into the deep: New discoveries at the base of the green plant phylogeny, *Bio Essays*, **2011**, *33*, 683–692.
  149. C. J. O’Kelly, The origin and early evolution of green plants. In: P. G. Falkowski, A. H. Knoll, Evolution of primary producers in the sea, *Elsevier Academic Press*, **2007**, 287–309.
  150. P. Kenrick, P. R. Crane, The origin and early evolution of plants on land, *Nature*, **1997**, *389*, 33–39.
  151. C. van den Hoek, D. G. Mann, H. M. Jahns, Algae: An Introduction to Phycology, *Cambridge Univ. Press*, **1995**, 627.
  152. O. De Clerck, K. A. Bogaert, F. Leliaert, Diversity and Evolution of Algae: Primary Endosymbiosis, *Advances in Botanical Research*, **2012**, *64*, 55–86.
  153. H. C. Bold, M. J. Wynne, Introduction to the Algae, 2<sup>nd</sup> ed, *Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs*, **1985**, 720.
  154. F. Not, R. Siano, W. H. C. F. Kooistra, N. Simon, D. Vaultot, I. Probert, Diversity and ecology of eukaryotic marine phytoplankton, *Advances in Botanical Research*, **2012**, *64*, 1–53.
  155. J. M. Lopez-Bautista, R. L. Chapman, Phylogenetic affinities of the Trentepohliales inferred from small-subunit RdnA, *J. of Systematic and Evolutionary Microbiology*, **2003**, *53*, 2099–2106.
  156. L. A. Lewis, P. O. Lewis, Unearthing the molecular phylodiversity of desert soil green algae (Chlorophyta), *Systematic Biology*, **2005**, *54*, 936–947.
  157. A. De Wever, F. Leliaert, E. Verleyen, P. Vanormelingen, K. Van der Gucht, D. A. Hodgson, et al., Hidden levels of phylodiversity in Antarctic green algae: Further evidence for the existence of glacial refugia, *Proceedings of the Royal Society B-Biological Sciences*, **2009**, *276*, 3591–3599.
  158. F. W. Zechman, H. Verbruggen, F. Leliaert, M. Ashworth, M. A. Buchheim, M. W. Fawley, et al., An unrecognized ancient lineage of green plants persists in deep marine waters, *Journal of Phycology*, **2010**, *46*, 1288–1295.
  159. N. Nelson, C. F. Yocum, Structure and Function of Photosystems I and II, *Annual Review of Plant Biology*, **2006**, *57*, 521–565.
  160. J. Barber, W. Kihlbrandt, Photosystem II, *Curr Top Struct Biology*, **1999**, *9*, 469–475.
  161. B. Hankamer, E. Morris, J. Niel, A. Carne, J. Barber, Subunit positioning and transmembrane helix organization on the core dimer of Photosystem II, *FEBS Letters*, **2001**, *504*, 142–151.
  162. R. Bassi, S. Caffari, Lhc proteins and the regulation of photosynthetic light harvesting function by xanthophylls, *Photosynth Res*, **2000**, *64*, 243–256.



- 
163. T. M. Bricker, L. K. Frankel, The structure and function of Photosystem II, *Photosynth Res*, **2002**, 72, 131-146.
  164. F. A. Wollman, Biogenesis and assembly of photosynthetic pigments in thylakoid membranes, *Biochim Biophys Acta*, **1999**, 1411, 21-85.
  165. L. M. Yoder, A. G. Cole, R. J. Sension, Structure and function in the isolated reaction center complex of Photosystem II: Energy and charge transfer dynamics, *Photosynth Res*, **2002**, 72, 131-146.
  166. G. F. Peter, J. P. Thornber, Biochemical evidence that the higher plant Photosystem II core complex is organized as a dimer, *Plant Cell Physiol*, **1991**, 32, 1237-1250.
  167. C. Santini, V. Tidu, G. Tognon, A. Ghiretti-Magaldi, R. Bassi, Three-dimensional organization of the higher plant Photosystem II reaction center and evidence for its dimeric organization in vivo, *Eur J Biochem.*, **1994**, 221, 307-315.
  168. E. J. Boekema, B. Hankamer, D. Bald, J. Kruij, J. Nield, A. F. Boonstra, J. Barber, M. Rogner, Supramolecular structure of Photosystem II complex from green plants and cyanobacteria, *Proc Natl Acad Sci USA*, **1995**, 92, 175-179.
  169. J. Nield, O. Kruse, J. Ruprech, P. da Fonseca, C. Buchel, J. Barber, Three-dimensional structure of *Chlamydomonas reinhardtii* and *Synechococcus elongatus* Photosystem II complexes allows for comparison of their oxygen-evolving complex organization, *J Biol Chem*, **2000**, 275, 27940-27946.
  170. J. Nield, E. J. Orlova, E. Morris, B. Gowen, M. van Heel, J. Barber, 3D map of the plant Photosystem II supercomplex obtained by cryoelectron microscopy and single particle analysis, *Nature Structural Biology*, **2000**, 7, 44-47.
  171. V. Shinkarev, Photosystem II: Oxygen Evolution and Chlorophyll a Fluorescence Induced by Multiple Flashes. In: G. Papageorgiou, Govindjee, Chlorophyll a fluorescence: a signature of photosynthesis, *Springer*, **2000**, 198-229.
  172. B. Ke, Photosynthesis: Photobiochemistry and Photobiophysics, *Kluwer Academic Publishers*, **2001**.
  173. J. Whitmarsh, Govindjee, Photosystem II. Encyclopedia of Life sciences. *MacMillan Reference Limited*, **2001**.
  174. R. E. Blankenship, Molecular Mechanisms of Photosynthesis, *Blackwell Science*, **2002**.
  175. J. H. Golbeck, Photosystem I in cyanobacteria. In: D. A. Bryant, The Molecular Biology of Cyanobacteria, *Kluwer Academic Publishers*, **1994**, 319-360.
  176. K. Brettel, Electron transfer and arrangement of the redox cofactors in Photosystem I, *Biochim Biophys Acta*, **1997**, 1318, 322-373.
  177. P. R. Chitnis, Photosystem I, *Plant Physiol*, **1996**, 111, 661-669.

- 
178. A. Ben-Shen, F. Frolow, N. Nelson, Crystal structure of plant Photosystem I, *Nature*, **2003**, *426*, 630-635.
  179. P. Fromme, P. Jordan, N. Krauss, Structure of Photosystem I, *Biochim Biophys Acta*, **2001**, *1507*, 5-31.
  180. H. J. Scheller, P. Jensen, A. Haldrup, C. Lunde, J. Knoetzel, Role of subunits in eukaryotic Photosystem I, *Biochim Biophys Acta*, **2001**, *1507*, 41-60.
  181. W. Xu, H. Tang, Y. Wang, P. R. Chitnins, Proteins of the cyanobacterial Photosystem I, *Biochim Biophys Acta*, **2001**, *1507*, 32-40.
  182. G. C. Papageorgiou, Fluorescence of Photosynthetic Pigments in Vitro and in Vivo. In: G. Papageorgiou, Govindjee, Chlorophyll a fluorescence: a signature of photosynthesis, *Springer*, **2004**, 43-63.
  183. H. R. Bolhàr-Nordenkamp, G. Öquist, Chlorophyll fluorescence as a tool in photosynthesis research. In: D. O. Hall, J. M. O. Scurlock, H. R. Bolhàr-Nordenkamp, R. C. Leegood, S. P. Long, Photosynthesis and production in a changing environment: a field and laboratory manual, *Chapman & Hall*, **1993**, 193–206.
  184. G. Krause, E. Weiss, Chlorophyll fluorescence as a tool in plant physiology. II. Interpretation of the fluorescence signals, *Photosynth. Res.*, **1984**, *5*, 1139-157.
  185. G. Krause, E. Weis, Chlorophyll fluorescence and photosynthesis: the basics, *Annu Rev Plant Physiol Plant Molec Biol*, **1991**, *42*, 313–349.
  186. G. Papageorgiou, M. Tsimilli-Michael, K. Stamatakis, The fast and slow kinetics of chlorophyll a fluorescence induction in plants, algae and cyanobacteria: a viewpoint, *Photosynth Res*, **2007**, *94*, 275–290.
  187. A. Nicklisch, J. Köhler, Estimation of primary production with Phyto-PAM-Fluorometry, *Ann Rep Inst Fresh Ecol Inland Fish*, **2001**, *13*, 47–60.
  188. J. Cosgrove, M. A. Borowitzka, Chlorophyll Fluorescence Terminology: An Introduction. In: Chlorophyll a Fluorescence in Aquatic Sciences: Methods and Applications, *Springer*, **2011**, *Ch. 1*, 1-17.
  189. H. Kautsky, A. Hirsch, Neue Versuche zur Kohlensäureassimilation, *Naturwissenschaften*, **1931**, *19*, 964.
  190. Govindjee, G. Papageorgiou, Chlorophyll fluorescence and photosynthesis: fluorescence transients. In: A. C. Geise, Photophysiology, *Academic Press*, **1971**, 1–45.
  191. Govindjee, Sixty-three years since Kautsky: chlorophyll a fluorescence, *Aust J Plant Physiol*, **1995**, *22*, 131–160.
  192. R. J. Strasser, M. Tsimilli-Michael, A. Srivastava, Analysis of the Chlorophyll a fluorescence transient. In: G. Papageorgiou, Govindjee, Chlorophyll a fluorescence: a signature of photosynthesis, *Springer*, **2004**, 321–362.

- 
193. D. Hofer, Antimicrobial textiles-Evaluation of their effectiveness and safety. In: U. C. Hipler, P. Elsner, Biofunctional textiles and the skin, *Basel-Karger*, **2006**, 42–50.
194. B. G. Joiner, Determining Antimicrobial Efficacy and Biocompatibility of Treated Articles using Standard Test Methods. In: J. V. Edwards, T. L. Vigo, Bioactive Fibres and Polymers, *American Chemical Society*, **2001**, 201–217.
195. P. D. Askew, Measuring activity in antimicrobial textiles, *Chemistry Today*, **2009**, 27, 16–20.
196. I. C. Gouveia, Nanobiotechnology: A new strategy to develop non-toxic antimicrobial Textiles. In: A. Méndez-Vilas, Current Research, Technology and Education, *Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*, **2010**, Badajoz, 407-414.
197. M. M. G. Fouda, E. S. Abdel-Halim, S. S. Al-Deyab, Antibacterial modification of cotton using nanotechnology, *Carbohydrate Polymers*, **2013**, 92, 943– 954.
198. H. W. Swofford, An Overview of Antimicrobial Testing for Textile Applications, *AATCC Review*, **2010**, 10(6), 51-55.
199. IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2<sup>nd</sup> ed., *PAC*, **1990**, 62, 2167.
200. Θ. Βλαχογιάννη, Α. Π. Βαλαβανίδης, Δοκιμασίες τοξικότητας και οικοτοξικότητας σε υδροβίους οργανισμούς, *ΕΚΠΑ*, **2010**.
201. Δ. Θ. Λέκκας, Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών Πόρων, *Πανεπιστήμιο Αιγαίου*, **1996**.
202. Δ. Ζαμπούλης, Α. Ι. Ζουμπούλης, Κ. Α. Μάτης, Π. Μαύρος, Εισαγωγή στη Χημική Τεχνολογία, *ΑΠΘ*, **2003**, 10-34.
203. G. Tchobanoglou, F.L. Burton and H. D. Stensel, Wastewater Engineering, Treatment and Residue, 4<sup>th</sup> ed, *Metcalf & Eddy Inc.*, **2003**, 1138-1162.
204. D. J. Shaw, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, *Butterworth*, 1966.
205. T. Vermeulen, Separation by Adsorption Methods, *Advances in Chemical Engineering*, **1958**, 2, 147-208.
206. Δ. Θ. Λέκκας, Περιβαλλοντική Μηχανική Ι, Διαχείριση Υδατικών Πόρων, *Πανεπιστήμιο Αιγαίου*, **1996**.
207. T. A. Davis, A. Mucci, B. Volesky, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Res.*, **2003c**, 37(18), 4311–4330.
208. S. K. Papageorgiou, F. K. Katsaros, E. P. Kouvelos, N. K. Kanellopoulos, Prediction of binary adsorption isotherms of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> on calcium alginate beads from single adsorption data, *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 162, 1347–1354.

- 
209. Α. Π. Βαλαβανίδης, Βασικές αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας και Εφαρμογές στην Οργανική Χημεία, *Σύγχρονα Θέματα*, 2<sup>η</sup> έκδοση, **2008**, 217-230.
210. Δ. Κεσίσογλου, Π. Ακρίβος, Π. Ασλανίδης, Π. Καραφίλογλου, Α. Δενδρινού-Σαμαρά, Βιοσυναρμοστική Χημεία, Τόμος II: Σύνθεση και Μελέτη Ενώσεων Συναρμογής, **2006**, *ZHTH*, 77-85.
211. Α. Μοροπούλου, Χαρακτηρισμός, Έλεγχος ποιότητας, Διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών, Μεθοδολογία ενόργανων & μη καταστρεπτικών τεχνικών, *Ε.Μ.Π.*, **2006**, 195-212.
212. Ε. Ι. Καμίτσος, Σημειώσεις Φασματοσκοπίας Υπερύθρου, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της», *ΕΚΠΑ*, **2002**.
213. N. J. Harrick, Internal Reflection Spectroscopy, *John Wiley & Sons*, **1967**.
214. Ι. Ν. Παπαδογιάννης, Β. Φ. Σαμανίδου, Ενόργανη Χημική Ανάλυση, *Πήγασος*, **2001**.
215. Δ. Μπουράνης, Εφαρμοσμένη θρέψη φυτών, *Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών*, **2000**.
216. T. Hatakeyama, F. X. Quinn, Thermal analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science, 2<sup>nd</sup> ed, *Wiley*, **1999**, 45.
217. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης, Μετάφραση: Μ. Ι. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης, *Κωσταράκης*, **2002**.
218. G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammerheim, Differential Scanning Calorimetry, 2<sup>nd</sup> ed, *Springer-Verlag*, **2003**.
219. M. Reading, D. J. Hourton, Modulated temperature differential scanning calorimetry: theoretical and practical applications in polymer characterization, *Springer*, **2006**.
220. Ε. Σπανάκης, Εργαστηριακές Ασκήσεις, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2012**.
221. Α. Α. Τσουτσαίος, Σημειώσεις Χρωματομετρίας και Απομίμησης Αποχρώσεων, *Α.Τ.Ε.Ι. Πειραιά*, **2012**, 17.
222. A. Gilchrist, J. Nobbs, *JSDC*, **1999**, 115, 4.
223. P. Kubelka, F. Munk, Ein beitrag zur optik der farbanstriche, *Z. Tech. Phys.*, **1931**, 12, 593–601.
224. J. Nobbs, Kubelka-Munk Theory and the Prediction of Reflectance, *Rev. Prog. Coloration*, **1985**, 15, 66-75.
225. AATCC 110: 2005, Whiteness of textiles, *AATCC*, **2005**.
226. Μ. Κούη, Θ. Λυμπερόπουλος, Εργαστηριακές ασκήσεις, Υγροί Κρύσταλλοι - Εφαρμογές στις Νέες Τεχνολογίες, *ΕΜΠ*, **2006**.
227. Γ. Στεργιουδής, Ακτίνες Χ (XRD), *ΑΠΘ*, **2007**.

- 
228. S. Lindsay, J. Barnes, High performance liquid chromatography, *Wiley*, **1992**.
229. V. Meyer, Practical high-performance liquid chromatography, 4<sup>th</sup> ed, *Wiley*, **2004**.
230. M. C. McMaster, HPLC, a practical user's guide, 2<sup>nd</sup> ed, *Wiley*, **2007**.
231. P. Jordan, P. Fromme, H. T. Witt, O. Klukas, W. Saenger, N. Krauss, Three-dimensional structure of cyanobacterial photosystem I at 2.5 angstrom resolution, *Nature*, **2001**, *411*, 909–917.
232. A. Ben-Shem, F. Frolow, N. Nelson, Crystal structure of plant photosystem I, *Nature*, **2003**, *426*, 630–635.
233. E. Lam, W. Ortiz, S. Mayfield, R. Malkin, Isolation and characterization of a light-harvesting chlorophyll a/b protein complex associated with photosystem-I, *Plant Physiol*, **1984**, *74*, 650–655.
234. E. J. Boekema, P. E. Jensen, E. Schlodder, J. F. L. van Breemen, H. van Roon, H. V. Scheller, J. P. Dekker, Green plant photosystem I binds light-harvesting complex I on one side of the complex, *Biochemistry*, **2001**, *40*, 1029–1036.
235. I. R. Vassiliev, Y.-S. Jung, M. D. Mamedov, A. Y. Semenov, J. H. Golbeck, Near-IR Absorbance Changes and Electrogenic Reactions in the Microsecond-to-Second Time Domain in Photosystem I, *Biophysical Journal*, **1997**, *72*, 301-315.
236. P. Setif, Energy transfer and trapping in Photosystem I. In: The Photosystems: Structure, Function and Molecular Biology, *Elsevier Science Publishers B.V.*, **1992**, 471-499.
237. G. Hastings, S. Hoshina, A. N. Webber, R. E. Blankenship, Universality of energy and electron transfer processes in Photosystem I, *Biochemistry*, **1995**, *34*, 15512-15522.
238. E. Wientjes, R. Croce, PMS: Photosystem I electron donor or fluorescence quencher, *Photosynth Res*, **2012**, *111*, 185–191.
239. K. Brettel, W. Leibl, Electron transfer in Photosystem I, *Biochimica et Biophysica Acta*, **2001**, *1507*, 100-114.
240. T. Hiyama, B. Ke, Difference spectra and extinction coefficients of P700, *Biochim. Biophys. Acta.*, **1972**, *267*, 160-171.
241. L. A. Tziveleka, A. M. G. Psarra, D. Tsiourvas, C. M. Paleos, Synthesis and characterization of guanidinylated poly(propylene imine) dendrimer as gene transfection agents, *Journal of Controlled Release*, **2007**, *117*, 137–146.
242. Q. Liu, D. Zhou, Y. Yamamoto, K. Kuruda, M. Okido, Effects of reaction parameters on preparation of Cu nanoparticles via aqueous solution reduction method with NaBH<sub>4</sub>, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2012**, *22*, 2991–2996.

- 
243. R. Rippka, J. Deruelles, J. B. Waterbury, M. Herdman, R. T. Stanier, Generic assignments, strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria, *J. of General Microbiology*, **1979**, *111*, 1-61.
244. R. Rippka, Isolation and purification of cyanobacteria, *Methods in Enzymology*, **1988**, *167*, 3-27.
245. K. Stamatakis, G. C. Papageorgiou, The osmolality of the cell suspension regulates phycobilisome-to-photosystem I excitation transfer in Cyanobacteria, *Biochimica et Biophysica Acta*, **2001**, *1506*, 172-181.
246. P. Moran, Formulae for determination of chlorophyllous pigments extracted with N,N-dimethyl-formamide, *Plant Physiol.*, **1982**, *69*, 1376-1381.
247. N. Sueoka, Mitotic replication of deoxyribonucleic acid in *Chlamydomonas reinhardi*. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **1960**, *46(1)*, 83-91.
248. D. S. Gorman, R. P. Levine, Cytochrome f and plastocyanin: their sequence in the photosynthetic electron transport chain of *Chlamydomonas reinhardii*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **1965**, *54*, 1665-1669.
249. E. H. Harris, The *Chlamydomonas* source book: a comprehensive guide to biology and laboratory use, *Academic Press*, **1989**, 780.
250. M. Chrysinaa, G. Zahariou, Y. Sanakis, N. Ioannidis, V. Petrouleas, Conformational changes of the S2YZ intermediate of the S2 to S3 transition in photosystem II, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **2011**, *104*, 72-77 .
251. G. C. Papageorgiou, T. Lagoyanni, Photosynthetic properties of rapidly permeabilized cells of the cyanobacterium *Anacystis nidulans*, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1985**, *807*, 230-237.
252. G. C. Papageorgiou, Rapid permeabilization of *Anacystis nidulans* to electrolytes, *Meth. Enzymol.*, **1988**, *167*, 259-262.
253. ISO 105-C10:2006, Textiles - Tests for colour fastness - Part C10: Colour fastness to washing with soap or soap and soda, *ISO*, **2006**.
254. BS EN ISO 105-D01:1993, Textiles - Tests for Colour Fastness - Part D01: Colour Fastness to Dry Cleaning (With Tetrachloroethylene Solvent), *BSI*, **1993**.
255. ISO 105-A02:1995, Textiles - Tests for colour fastness - Part A02: Grey scale for assessing change in colour, *ISO*, **1995**.
256. ISO 139:2005, Textiles - Standard Atmospheres for Conditioning and Testing, *ISO*, **2005**.
257. ISO 105-X12:2001, Textiles - Tests for Colour Fastness - Part X12: Colour Fastness to Rubbing, *ISO*, **2001**.
258. ISO 105-A03:1995, Textiles - Tests for colour fastness - Part A03: Grey scale for assessing staining, *ISO*, **1995**

- 
259. ISO 12947-2:1998, Textiles - Determination of the Abrasion Resistance of Fabrics by the Martindale Method - Part 2: Determination of Specimen Breakdown, *ISO*, **1998**.
  260. ISO 13934-1:2013, Textiles – Tensile properties of fabrics – Part 1: Determination of maximum force and elongation at maximum force using the strip method, *ISO*, **2013**.
  261. ISO 11664:2008, Colorimetry - Part 4: CIE 1976 L\*a\*b\* Colour space, *ISO*, **2008**.
  262. ISO 20645-:2004, Textile Fabrics - Determination of Antibacterial Activity - Agar Diffusion Plate Test, *ISO*, **2004**.
  263. AATCC 100: 2004, Test Method Assessment of Antibacterial Finishes on Textile Materials, *AATCC*, **2004**.
  264. R. Dastjerdi, M. Montazer, S. Shahsavan, A novel technique for producing durable multifunctional textiles using nanocomposite coating, *Colloids Surf. B*, **2010**, *81*, 32–34.
  265. A. Trebst, E. Pistorius, Photosynthetische Reaktionen in UV-bestrahlten Chloroplasten, *Z. Naturforsch*, **1965**, *20b*, 885–889.
  266. U. Schreiber, C. Klughammer, C. Neubauer, Measuring P700 absorbance changes around 830 nm with a new type of pulse modulation system, *Z. Naturforsch C*, **1988**, *43*, 686–698.
  267. C. Klughammer, U. Schreiber, Analysis of light-induced absorbency changes in the near-infrared spectral region. 1. Characterization of various components in isolated chloroplasts, *Z Naturforsch. C*, **1991**, *46*, 233–244.
  268. A. G. Ivanov, R. M. Morgan, G. R. Gray, M. Y. Velitchkova, N. P. A. Huner, Temperature/light dependent development of selective resistance to photoinhibition of photosystem I, *FEBS Letter*, **1998**, *430*, 288-292.
  269. E. Wientjes, R. Croce, PMS: Photosystem I electron donor or fluorescence quencher, *Photosynth Res*, **2012**, *111*, 185–191.
  270. ISO 5088:1975, Textiles – Ternary fibre mixture – Quantitative analysis, *ISO*, **1975**.
  271. ISO 3801:1977, Textiles - Woven fabrics: Determination of mass per unit length and mass per unit area, *ISO*, **1977**.
  272. ISO 7211-1:1984, Textiles - Woven fabrics - Construction – Methods of analysis - Part 1: Methods for the presentation of a weave diagram and plans for drafting, denting and lifting, *ISO*, **1984**.
  273. ISO 7211-2:1984, Textiles - Woven fabrics - Construction – Methods of analysis - Part 2: Determination of number of threads per unit length, *ISO*, **1984**.
  274. ISO 7211-5:1984, Textiles - Woven fabrics - Construction – Methods of analysis - Part 5: Determination of linear density of yarn removed from fabric, *ISO*, **1984**.

- 
275. E. G. Deze, S. K. Papageorgiou, E. P. Favvas, F. K. Katsaros, Porous alginate aerogel beads for effective and rapid heavy metal sorption from aqueous solutions: Effect of porosity in Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ion sorption, *Chem. Eng. J.*, **2012**, *209*, 537–546.
276. S. K. Papageorgiou, E. P. Kouvelos, E. P. Favvas, A. A. Sapalidis, G. E. Romanos, F. K. Katsaros, Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy, *Carbohydr. Res.*, **2010**, *345* (4), 469–473.
277. V. R. Giri Dev , J. Venugopal , S. Sudha , G. Deepika , S. Ramakrishna, Dyeing and antimicrobial characteristics of chitosan treated wool fabrics with henna dye, *Carbohydrate Polymer*, **2009**, *75*, 646–650.
278. G. Freddi, T. Arai, G. M. Colonna, A. Boschi, M. Tsukada, Binding of metal cations to chemically modified wool and antimicrobial properties of the wool–metal complexes, *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, *82*(14), 3513 – 3519.
279. B. Tang, J. Wang, S. Xu, T. Afrin, W. Xu, L. Sun, X. Wang, Application of anisotropic silver nanoparticles: Multifunctionalization of wool fabric, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2011**, *356*, 513–518.