



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ (Μ.Δ.Ε.)

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΙΒΑΚΤΗΡΙΑΚΗΣ
ΔΡΑΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟ-ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ
ΑΝΑΛΟΓΩΝ ΟΡΓΑΝΟΑΡΓΙΛΟΥ**

ΚΙΤΣΙΟΥ ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ – ΘΕΟΔΩΡΑ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2026

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (Μ.Δ.Ε.) εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ.) του Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών στην «Χημεία και Τεχνολογία των Υλικών» των Τμημάτων Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Χημείας και Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Το Δίπλωμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ) απονέμεται από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 1949/01.06.2018 τ. Β').

Εγκρίθηκε την 15^η Οκτωβρίου 2026 από την εξεταστική επιτροπή:

- 1. Γουρνής Δημήτριος**, Καθηγητής του Τμήματος Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, **Επιβλέπων**
- 2. Καρακασίδης Μιχαήλ**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- 3. Σπύρου Κωνσταντίνος**, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στο πλαίσιο του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ.) «Χημεία και Τεχνολογία Υλικών» των Τμημάτων Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Χημείας και Φυσικής. Με την ολοκλήρωση της Μεταπτυχιακής Διπλωματικής μου Εργασίας (Μ.Δ.Ε.), θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην εκπόνησή της.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της εργασίας, Καθηγητή κ. Γουρνή Δημήτριο, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε τόσο σε προπτυχιακό όσο και σε μεταπτυχιακό επίπεδο, καθώς και τον Καθηγητή κ. Σπύρου Κωνσταντίνο για την ανάθεση του θέματος της Μ.Δ.Ε και για την πολύτιμη επιστημονική του καθοδήγηση. Επίσης, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στον Καθηγητή κ. Καρακασίδη Μιχαήλ, μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, για τον πολύτιμο χρόνο του και την αξιολόγηση της Μ.Δ.Ε.

Επιπλέον, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στα μέλη του Εργαστηρίου Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών για τη συνεργασία και την ουσιαστική τους βοήθεια κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφια Διδάκτωρ κ. Καλούδη Άντζελα για την αμέριστη υποστήριξη και την πολύτιμη βοήθειά της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της Μ.Δ.Ε. Παράλληλα, ευχαριστώ όλους όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στη διεκπεραίωση αυτής, προσφέροντας την πολύτιμη εμπειρία και τις γνώσεις τους, τη Μεταδιδακτορική Ερευνήτρια Δρ. Ζυγούρη Παναγιώτα για τις χρήσιμες συμβουλές της, τον υποψήφιο Διδάκτορα κ. Ιωάννη Παγώνη για την πολύτιμη συνεισφορά του στις αναλύσεις χαρακτηρισμού XPS, καθώς και την Διδάκτωρ Σιδεράτου Ζήλη του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» για τη διεξαγωγή των δοκιμών αντιβακτηριακής δράσης των υλικών.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου για την αμέριστη υποστήριξη, την ενθάρρυνση και την κατανόησή τους.

A. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη οκτώ καινοτόμων οργανικών-ανόργανων υβριδικών νανοϋλικών, της οικογένειας των συνθετικών ανάλογων οργανοαργίλου (SOCAs), ως προς την αντιβακτηριακή τους δράση. Ειδικότερα, με την μέθοδο sol-gel συντέθηκαν δυο κατηγορίες υλικών με ενσωματωμένο Μαγνήσιο (Mg) ή Λανθάνιο (La) ως μεταλλικό κέντρο, τα συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλου (SACAs) χρησιμοποιώντας τα σιλάνια APTEOS, EDAPTEOS ή TAPTOS και τα συνθετικά ανάλογα εποξειδικής αργίλου (SECAs) χρησιμοποιώντας το σιλάνιο GPTMS. Σκοπός της παρούσας έρευνας είναι η μελέτη της επίδρασης των διαφορετικών μεταλλικών κέντρων και των οργανικών λειτουργικών ομάδων στην δομή και τις ιδιότητες των υλικών αυτών, καθώς και η αξιολόγηση της αντιβακτηριακής τους δράσης έναντι των Gram (-) *Escherichia coli* DH5α (E. coli, NCBI 668369) και των Gram (+) *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, ATCC 25923) βακτηριακών στελεχών.

Η εργασία διαρθρώνεται σε τέσσερα κεφάλαια. Αρχικά, στο Θεωρητικό Μέρος, πραγματοποιείται εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση των φυλλόμορφων αργίλων, των οργανικών-ανόργανων υβριδικών υλικών (SACAs και SECAs), των σπανίων γαιών (REEs) και της δομής των βακτηρίων. Επιπλέον, αναλύονται οι αρχές της μεθόδου sol-gel και οι τεχνικές χαρακτηρισμού που αξιοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Στη συνέχεια, στο Πειραματικό Μέρος, παρατίθενται αναλυτικά τα χημικά αντιδραστήρια, η οργανολογία και η πειραματική πορεία σύνθεσης των οκτώ δειγμάτων. Στο επόμενο κεφάλαιο, πραγματοποιείται η παρουσίαση και η αναλυτική περιγραφή των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τον δομικό, μορφολογικό και κυτταροτοξικό χαρακτηρισμό. Η εργασία ολοκληρώνεται με τη διατύπωση των τελικών συμπερασμάτων, τα οποία προκύπτουν από τη συγκριτική αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων.

Τα αποτελέσματα των τεχνικών χαρακτηρισμού επιβεβαίωσαν επιτυχή σύνθεση και ενσωμάτωση των οργανικών λειτουργικών ομάδων στα SOCAs. Παράλληλα, ως προς την αντιβακτηριακή αξιολόγηση, τα πειραματικά δεδομένα ανέδειξαν την αποτελεσματικότητα της σειράς των SACAs έναντι των SECAs, παρουσιάζοντας υψηλότερη ανασταλτική και βακτηριοκτόνο δράση έναντι των βακτηριακών στελεχών. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα SACA με βάση το La παρουσίασαν συνολικά υψηλότερη δράση έναντι του Gram (-) στελέχους *E. coli*, σε αντίθεση με τη σειρά του SACA με βάση το Mg που εμφάνισε παρόμοια αποτελεσματικότητα έναντι και των δύο στελεχών. Τέλος, η οπτική απεικόνιση των

εκτεθειμένων στα δείγματα βακτηρίων, τεκμηρίωσε έναν συνδυαστικό μηχανισμό αντιβακτηριακής δράσης ο οποίος βασίζεται στην πρόκληση οξειδωτικής βλάβης (ROS) και σε ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που οδηγούν στη διατάραξη της ακεραιότητας της βακτηριακής μεμβράνης, στην διαρροή του ενδοκυτταρικού περιεχομένου και τελικά στον κυτταρικό θάνατο.

B. ABSTRACT

The aim of this thesis is the synthesis, characterization, and study of eight novel organic-inorganic hybrid nanomaterials, belonging to the family of synthetic organoclay analogues (SOCAs), with regard to their antibacterial activity. Specifically, using the sol-gel method, two categories of materials were synthesized with incorporating Magnesium (Mg) or Lanthanum (La) as the metal center: synthetic aminoclay analogues (SACAs) using the silanes APTEOS, EDAPTEOS, or TAPTOS, and synthetic epoxyclay analogues (SECAs) using the silane GPTMS. The purpose of this study is to investigate the effect of different metal centers and organic functional groups on the structure and properties of these materials, as well as to evaluate their antibacterial activity against the Gram (-) *Escherichia coli* DH5 α (*E. coli*, NCBI 668369) and Gram (+) *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, ATCC 25923) bacterial strains.

The thesis is divided into four chapters. First, in the Theoretical Section, an extensive literature review is conducted on layered clays, organic-inorganic hybrid materials (SACAs and SECAs), rare earth elements (REEs), and bacterial structure. Furthermore, the principles of the sol-gel method and the characterization techniques utilized in this study are analyzed. Subsequently, in the Experimental Section, the chemical reagents, instrumentation, and experimental procedure for the synthesis of the eight samples are presented in detail. The following chapter presents and provides a detailed description of the results obtained from the structural, morphological, and biological characterization. The study concludes with the formulation of the final conclusions, which are derived from the comparative evaluation of the experimental data.

The results of the characterization techniques confirmed the successful synthesis and incorporation of organic functional groups into the SOCAs. At the same time, regarding the antibacterial evaluation, the experimental data demonstrated the effectiveness of the SACA series compared to SECAs, showing higher inhibitory and bactericidal activity against bacterial strains. Furthermore, it was observed that the La-based SACA samples exhibited overall higher activity against the Gram-negative *E. coli* strain, in contrast to the Mg-based SACA series, which showed similar efficacy against both strains. Finally, optical imaging of the bacteria exposed to the samples documented a combined mechanism of antibacterial action based on the induction of oxidative damage (ROS) and strong electrostatic interactions that lead to disruption of the bacterial membrane's integrity, leakage of intracellular contents, and ultimately cell death.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A. ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
B. ABSTRACT	6
Γ. ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΣΚΟΠΟΣ	16
Δ. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	18
Δ.1 ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΟΙ ΑΡΓΙΛΟΙ	18
Δ.1.1 Εισαγωγή στην άργιλο	18
Δ.1.2 Δομή των φυλλόμορφων αργίλων	20
Δ.1.2.1 Τετραεδρικό φύλλο	21
Δ.1.2.2 Οκταεδρικό φύλλο	21
Δ.1.2.3 Σχηματισμός φυλλόμορφων αργίλων	22
Δ.1.3 Ισόμορφη αντικατάσταση	24
Δ.1.4 Βασικές ιδιότητες αργίλων	25
Δ.1.4.1 Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων	25
Δ.1.4.2 Ικανότητα διόγκωσης	25
Δ.1.4.3 Ικανότητα προσρόφησης	26
Δ.1.4.4 Πλαστικότητα	27
Δ.1.4.5 Ειδική επιφάνεια	27
Δ.1.4.6 Αριθμός επιφανειακού φορτίου	28
Δ.1.4.7 Διασπορά και κροκίδωση	28
Δ.1.4.8 Ρεολογικές ιδιότητες	29
Δ.1.5 Εφαρμογές φυσικών αργίλων	29
Δ.2 NANOΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	31
Δ.2.1 Εισαγωγή στα οργανικά-ανόργανα υβριδικά υλικά	31
Δ.2.2 Συνθετικά ανάλογα οργανοαργίλου	32
Δ.2.3 Δομή συνθετικού ανάλογου οργανοαργίλου	33
Δ.2.4 Κατηγορίες συνθετικών ανάλογων οργανοαργίλου	34
Δ.2.4.1 Συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλου	34
Δ.2.4.1.1 Ιδιότητες και εφαρμογές SACAs	35
Δ.2.4.2 Συνθετικά ανάλογα εποξειδικής αργίλου	37
Δ.2.4.3 Ιδιότητες και εφαρμογές SECAs	38
Δ.3 ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ	39
Δ.3.1 Εισαγωγή στα στοιχεία των σπάνιων γαιών	39
Δ.3.2 Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και καταστάσεις οξείδωσης λανθανιδίων	40
Δ.3.3 Συστολή των λανθανιδίων	41
Δ.3.4 Ιδιότητες λανθανιδίων	42
Δ.3.4.1 Βασικές ιδιότητες λανθανιδίων	42
Δ.3.4.2 Αντιβακτηριακές ιδιότητες λανθανιδίων	43
Δ.3.5 Εφαρμογές σπάνιων γαιών	44

Δ.4 ΒΑΚΤΗΡΙΑ	45
Δ.4.1 Εισαγωγή στα βακτήρια	45
Δ.4.2 Διαχωρισμός βακτηρίων κατά Gram	46
Δ.4.3 Βακτηριακή αντοχή	48
Δ.4.4 Νανοϋλικά ως αντιβακτηριακοί παράγοντες	49
Δ.5 ΜΕΘΟΔΟΣ SOL-GEL	50
Δ.5.1 Γενικές αρχές μεθόδου sol-gel	50
Δ.5.2 Πρόδρομες ενώσεις οργανοσιλανίων	51
Δ.6 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	52
Δ.6.1 Περίθλαση ακτίνων X	52
Δ.6.1.1 Βασικές αρχές περίθλασης ακτίνων X	53
Δ.6.1.2 Οργανολογία περιθλασίμετρου ακτίνων-X	54
Δ.6.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου	54
Δ.6.2.1 Βασικές αρχές φασματοσκοπίας υπερύθρου	54
Δ.6.2.2 Οργανολογία φασματόμετρου υπερύθρου	56
Δ.6.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X	56
Δ.6.3.1 Βασικές αρχές φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X	56
Δ.6.3.2 Οργανολογία φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X	57
Δ.6.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης	58
Δ.6.4.1 Βασικές αρχές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης	58
Δ.6.4.2 Οργανολογία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης	58
E. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	60
E.1 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	60
E.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	62
E.2.1 Εργαστηριακές συσκευές	62
E.2.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού	62
E.2.2.1 Περίθλαση ακτίνων X	62
E.2.2.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου	63
E.2.2.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X	64
E.2.2.4 Αντιβακτηριακή δράση	65
E.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΑΝΑΛΟΓΩΝ ΑΡΓΙΛΟΥ	66
E.3.1 Συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλου με Λανθάνιο (SACA-La)	66
E.3.2 Συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλου με Μαγνήσιο (SACA-Mg)	68
E.3.1 Συνθετικά ανάλογα εποξειδικής αργίλου με Λανθάνιο (SACA-La) και Μαγνήσιο (SACA-Mg)	69
ΣΤ. ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	71
ΣΤ.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ XRD	71
ΣΤ.1.1 Μελέτη δειγμάτων SACA-La	71
ΣΤ.1.2 Μελέτη δειγμάτων SACA-Mg	73
ΣΤ.1.3 Μελέτη δειγμάτων SECA-La και SECA-Mg	75

ΣΤ.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ FT-IR	77
ΣΤ.2.1 Μελέτη δειγμάτων SACA-La	77
ΣΤ.2.2 Μελέτη δειγμάτων SACA-Mg	78
ΣΤ.2.3 Μελέτη δειγμάτων SECA-La και SECA-Mg	79
ΣΤ.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ XPS	80
ΣΤ.3.1 Μελέτη δειγμάτων SACA-La	80
ΣΤ.3.1.1 Δείγμα SACA-La/APTEOS	80
ΣΤ.3.1.2 Δείγμα SACA-La/EDAPTEOS	83
ΣΤ.3.1.3 Δείγμα SACA-La/TAPTMOS	84
ΣΤ.3.2 Μελέτη δειγμάτων SACA-Mg	86
ΣΤ.3.2.1 Δείγμα SACA-Mg/APTEOS	86
ΣΤ.3.2.2 Δείγμα SACA-Mg/EDAPTEOS	87
ΣΤ.3.2.3 Δείγμα SACA-Mg/TAPTMOS	89
ΣΤ.3.3 Μελέτη δειγμάτων SECA-La και SECA-Mg	90
ΣΤ.3.3.1 Δείγμα SECA-La/GPTMS	90
ΣΤ.3.3.2 Δείγμα SECA-Mg/GPTMS	92
ΣΤ.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ SEM	93
ΣΤ.4.1 Μελέτη δειγμάτων SACA-La	93
ΣΤ.4.2 Μελέτη δειγμάτων SACA-Mg	95
ΣΤ.5 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΒΑΚΤΗΡΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ	96
ΣΤ.5.1 Αντιβακτηριακή δράση δειγμάτων SACA και SECA	96
ΣΤ.5.1.1 Αξιολόγηση δράσης έναντι E. coli	97
ΣΤ.5.1.2 Αξιολόγηση δράσης έναντι S. aureus	98
ΣΤ.5.2 Μορφολογική απεικόνιση βακτηρίων μέσω SEM	100
Ζ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ	103
Η. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	106
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΑΝΤΙΒΑΚΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ	117

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα Δ.1.1 Τετράεδρα οξειδίου του πυριτίου (α) και σχηματισμός τετραεδρικού φύλλου (β).	21
Σχήμα Δ.1.2 Δισδιάστατη απεικόνιση εξαγωνικών δακτυλίων Si-O.	21
Σχήμα Δ.1.3 Οκτάεδρο οξειδίου του αργιλίου (α) και σχηματισμός οκταεδρικού φύλλου (β).	22
Σχήμα Δ.1.4 Αναπαράσταση της τριοκταεδρικής διάταξης (α) και της διοκταεδρικής διάταξης (β).	22
Σχήμα Δ.1.5 Συνδέσεις μεταξύ των φύλλων T και O.	23
Σχήμα Δ.1.6 Σχηματισμός φυλλόμορφης αργίλου τύπου 1:1 σαν αποτέλεσμα της συμπίκνωσης ενός τετραεδρικού και ενός οκταεδρικού φύλλου (α) και τύπου 2:1 σαν αποτέλεσμα της συμπίκνωσης δύο τετραεδρικών και ενός οκταεδρικού φύλλου (β).	23
Σχήμα Δ.1.7 Ταξινόμηση φυλλόμορφων ορυκτών της αργίλου.	24
Σχήμα Δ.1.8 Σχετικά μεγέθη (διάμετροι σε nm) των κυριότερων εδαφικών ιόντων.	24
Σχήμα Δ.1.9 Σχηματική αναπαράσταση ανταλλαγής κατιόντων.	25
Σχήμα Δ.1.10 Σχηματική αναπαράσταση διόγκωσης.	26
Σχήμα Δ.1.11 Σχηματική αναπαράσταση διασποράς (α) και κροκκίδωσης (β) στα ορυκτά της αργίλου.	29
Σχήμα Δ.2.1 Ταξινόμηση των νανοϋλικών με βάση τις διαστάσεις τους.	31
Σχήμα Δ.2.2 Τρισδιάστατη (3D) και δισδιάστατη (2D) απεικόνιση της δομής των φύλλων ενός SOCA.	34
Σχήμα Δ.2.3 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της επιφανειακής τροποποίησης και της τελικής δομής ενός SACA.	35
Σχήμα Δ.2.4 Σχηματική απεικόνιση της αναστρέψιμης οργάνωσης της δομής του SACA σε αιθανόλη και νερό αντίστοιχα και οι αντίστοιχες εικόνες.	35
Σχήμα Δ.2.5 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της επιφανειακής τροποποίησης και της τελικής δομής ενός SECA.	38
Σχήμα Δ.3.1 Ιονικές ακτίνες και ατομικοί αριθμοί των Lns.	41
Σχήμα Δ.3.2 Κύριες εφαρμογές των REEs.	44
Σχήμα Δ.4.1 Κλίμακα μεγεθών και διακριτική ικανότητα διαφορετικών οπτικών μέσων.	46
Σχήμα Δ.4.2 Σχηματική αναπαράσταση των κυτταρικών τοιχωμάτων των Gram (+) και Gram (-) βακτηρίων.	47
Σχήμα Δ.4.3 Διαδικασία χρώσης κατά Gram.	47
Σχήμα Δ.5 Σχηματική αναπαράσταση της πορείας σύνθεσης της μεθόδου sol-gel, των διεργασιών ξήρανσης και των τελικών προϊόντων σε κάθε περίπτωση.	50
Σχήμα Δ.6.1 Περίθλαση Bragg.	53
Σχήμα Δ.6.2 Σχηματική αναπαράσταση οργανολογίας περιθλασίμετρου ακτίνων-X.	54
Σχήμα Δ.6.3 Είδη μοριακών δονήσεων: δονήσεις τάσης (α) και δονήσεις κάμψης (β).	55
Σχήμα Δ.6.4 Σχηματική αναπαράσταση φασματομέτρου FT-IR.	56
Σχήμα Δ.6.5 Σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής πειραματικής διάταξης XPS και των φασμάτων.	57
Σχήμα Δ.6.6 Σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής πειραματικής διάταξης SEM.	59
Σχήμα E.1.1 Χημικές ενώσεις των αμινοσιλανίων που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλου (SACA).	61

Σχήμα E.1.2 Χημική ένωση του εποξειδικού σιλανίου που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των συνθετικών ανάλογων εποξειδικής αργίλου (SECA).	61
Σχήμα E.3.1 Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης των δειγμάτων SACA-La.	67
Σχήμα E.3.2 Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης των δειγμάτων SACA-Mg.	68
Σχήμα E.3.3 Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης των δειγμάτων SECA-La και SECA-Mg.	70
Σχήμα ΣΤ.1.1 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SACA-La/APTEOS.	71
Σχήμα ΣΤ.1.2 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SACA-La/EDAPTEOS.	71
Σχήμα ΣΤ.1.3 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SACA-La/TAPTMOS.	72
Σχήμα ΣΤ.1.4 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SACA-Mg/APTEOS.	73
Σχήμα ΣΤ.1.5 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SACA-Mg/EDAPTEOS.	74
Σχήμα ΣΤ.1.6 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SACA-Mg/TAPTMOS.	74
Σχήμα ΣΤ.1.7 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SECA-La.	76
Σχήμα ΣΤ.1.8 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SECA-Mg.	76
Σχήμα ΣΤ.2.1 Φάσμα FTIR για τις συνθέσεις SACA-La.	77
Σχήμα ΣΤ.2.2 Φάσμα FTIR για τις συνθέσεις SACA-Mg.	78
Σχήμα ΣΤ.2.3 Φάσμα FTIR για τις συνθέσεις SECA-La και SECA-Mg.	79
Σχήμα ΣΤ.3.1 Γενικό φάσμα XPS για το SACA-La/APTEOS.	81
Σχήμα ΣΤ.3.2 Κορυφή La 3d SACA-La/APTEOS.	81
Σχήμα ΣΤ.3.3 Κορυφή Si 2s SACA-La/APTEOS.	81
Σχήμα ΣΤ.3.4 Κορυφή C 1s SACA-La/APTEOS.	81
Σχήμα ΣΤ.3.5 Κορυφή N 1s SACA-La/APTEOS.	81
Σχήμα ΣΤ.3.6 Γενικό φάσμα XPS για το SACA-La/EDAPTEOS.	83
Σχήμα ΣΤ.3.7 Κορυφή La 3d SACA-La/EDAPTEOS.	83
Σχήμα ΣΤ.3.8 Κορυφή Si 2s SACA- La/EDAPTEOS.	83
Σχήμα ΣΤ.3.9 Κορυφή C 1s SACA-La/EDAPTEOS.	84
Σχήμα ΣΤ.3.10 Κορυφή N 1s SACA-La/EDAPTEOS.	84
Σχήμα ΣΤ.3.11 Γενικό φάσμα XPS για το SACA-La/TAPTMOS.	85
Σχήμα ΣΤ.3.12 Κορυφή La 3d SACA-La/TAPTMOS.	85
Σχήμα ΣΤ.3.13 Κορυφή Si 2s SACA- La/TAPTMOS.	85
Σχήμα ΣΤ.3.14 Κορυφή C 1s SACA-La/TAPTMOS.	85
Σχήμα ΣΤ.3.15 Κορυφή N 1s SACA-La/TAPTMOS.	85
Σχήμα ΣΤ.3.16 Γενικό φάσμα XPS για το SACA-Mg/APTEOS.	86
Σχήμα ΣΤ.3.17 Κορυφή Mg 2p SACA-Mg/APTEOS.	86
Σχήμα ΣΤ.3.18 Κορυφή Si 2p SACA-Mg/APTEOS.	86
Σχήμα ΣΤ.3.19 Κορυφή C 1s SACA-Mg/APTEOS.	87
Σχήμα ΣΤ.3.20 Κορυφή N 1s SACA-Mg/APTEOS.	87
Σχήμα ΣΤ.3.21 Γενικό φάσμα XPS για το SACA-Mg/EDAPTEOS.	88
Σχήμα ΣΤ.3.22 Κορυφή Mg 2p SACA-Mg/EDAPTEOS.	88
Σχήμα ΣΤ.3.23 Κορυφή Si 2p SACA- Mg/EDAPTEOS.	88

Σχήμα ΣΤ.3.24 Κορυφή C 1s SACA-Mg/EDAPTEOS.	88
Σχήμα ΣΤ.3.25 Κορυφή N 1s SACA-Mg/EDAPTEOS.	88
Σχήμα ΣΤ.3.26 Γενικό φάσμα XPS για το SACA-Mg/TAPTMOS.	89
Σχήμα ΣΤ.3.27 Κορυφή Mg 2p SACA-Mg/TAPTMOS.	89
Σχήμα ΣΤ.3.28 Κορυφή Si 2p SACA- Mg/TAPTMOS.	89
Σχήμα ΣΤ.3.29 Κορυφή C 1s SACA-Mg/TAPTMOS.	90
Σχήμα ΣΤ.3.30 Κορυφή N 1s SACA-Mg/TAPTMOS.	90
Σχήμα ΣΤ.3.31 Γενικό φάσμα XPS για το SECA-La/GPTMS.	90
Σχήμα ΣΤ.3.32 Κορυφή La 3d SECA-La/GPTMS.	91
Σχήμα ΣΤ.3.33 Κορυφή Si 2s SECA- La/GPTMS.	91
Σχήμα ΣΤ.3.34 Κορυφή C 1s SECA-La/GPTMS.	91
Σχήμα ΣΤ.3.35 Κορυφή O 1s SECA-La/GPTMS.	91
Σχήμα ΣΤ.3.36 Γενικό φάσμα XPS για το SECA-Mg/GPTMS.	92
Σχήμα ΣΤ.3.37 Κορυφή Mg 2p SECA-Mg/GPTMS.	92
Σχήμα ΣΤ.3.38 Κορυφή Si 2p SECA- Mg/GPTMS.	92
Σχήμα ΣΤ.3.39 Κορυφή C 1s SECA-Mg/GPTMS.	93
Σχήμα ΣΤ.3.40 Κορυφή O 1s SECA-Mg/GPTMS.	93

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα Δ.1.1 Άργιλος που φέρει ορυκτό σμεκτίτη στην ηφαιστειακή περιοχή Krafla, Ισλανδία.	18
Εικόνα Δ.1.2 Ιαματικός άργιλος « <i>Λημνία γη</i> » των αρχαίων Ελλήνων.	19
Εικόνα Δ.1.3 Ιστορικές εφαρμογές υβριδικών υλικών.	20
Εικόνα Δ.3.1 Τα στοιχεία σπανίων γαιών (REEs), χωρισμένα σε ελαφρά (LREE) και βαριά (HREE) στον περιοδικό πίνακα.	40
Εικόνα Δ.3.2 Οξείδια λανθανιδίων (δεξιόστροφα από το πίσω αριστερά στοιχείο): Γαδολίνιο (${}_{64}\text{Gd}$), Πρασεοδύμιο (${}_{59}\text{Pr}$), Δημήτριο (${}_{58}\text{Ce}$), Λανθάνιο (${}_{57}\text{La}$), Νεοδύμιο (${}_{60}\text{Nd}$) και Σαμάριο (${}_{62}\text{Sm}$).	43
Εικόνα Δ.4.1 Διαφορετικοί τύποι κυτταρικής μορφολογίας των Gram (+) στέλεχος σε ραβδοειδή (α) και σφαιροειδή μορφή (β), Gram (-) στέλεχος σε ραβδοειδή (γ) και σφαιροειδή μορφή (δ).	48
Εικόνα Ε.2.1 Περιθλασίμετρο (XRD) του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.	63
Εικόνα Ε.2.2 Φασματομέτρο FT/IR JASCO 6200 του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.	63
Εικόνα Ε.2.3 Φασματοφωτόμετρο XPS της εταιρίας Specs του πανεπιστημίου Ιωαννίνων.	64
Εικόνα Ε.3.1 Τελική μορφή των δειγμάτων SACA-La με APTEOS (α), SACA-La με EDAPTEOS (β) και SACA-La με TAPTMOS (γ).	67
Εικόνα Ε.3.2 Τελική μορφή των δειγμάτων SACA-Mg με APTEOS (α), SACA-Mg..με..EDAPTEOS (β) και SACA- Mg με TAPTMOS (γ).	69
Εικόνα Ε.3.3 Τελική μορφή των δειγμάτων SECA-La (α) και SECA-Mg (β).	70
Εικόνα ΣΤ.4.1 Μικρογραφίες SEM του δείγματος SACA-La/APTEOS: γενική (α) και λεπτομερής (β) απεικόνιση επιφάνειας.	93

Εικόνα ΣΤ.4.2 Μικρογραφίες SEM του δείγματος SACA-La/EDAPTEOS: γενική (α) και λεπτομερής (β) απεικόνιση επιφάνειας.	94
Εικόνα ΣΤ.4.3 Μικρογραφίες SEM του δείγματος SACA-La/TAPTMOS: γενική (α) και λεπτομερής (β) απεικόνιση επιφάνειας.	94
Εικόνα ΣΤ.4.4 Μικρογραφίες SEM του δείγματος SACA-Mg/APTEOS: γενική (α) και λεπτομερής (β) απεικόνιση επιφάνειας.	95
Εικόνα ΣΤ.4.5 Μικρογραφίες SEM του δείγματος SACA-Mg/EDAPTEOS: γενική (α) και λεπτομερής (β) απεικόνιση επιφάνειας.	95
Εικόνα ΣΤ.4.6 Μικρογραφίες SEM του δείγματος SACA-Mg/TAPTMOS: γενική (α) και λεπτομερής (β) απεικόνιση επιφάνειας.	95
Εικόνα ΣΤ.5.1.1 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-La/APTEOS έναντι του στελέχους <i>E. coli</i> . Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 200 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την υπο-ανασταλτική συγκέντρωση (100 µg/mL), στη ανασταλτική και βακτηριοκτόνο δράση (MIC=MBC=200 µg/mL) και στη μετα-βακτηριοκτόνο φάση (300 µg/mL).	97
Εικόνα ΣΤ.5.1.2 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-Mg/APTEOS έναντι του στελέχους <i>E. coli</i> . Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 200 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την υπο-ανασταλτική συγκέντρωση (100 µg/mL), στη ανασταλτική και βακτηριοκτόνο δράση (MIC=MBC=200 µg/mL) και στη μετα-βακτηριοκτόνο φάση (300 µg/mL).	98
Εικόνα ΣΤ.5.1.3 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-La/APTEOS έναντι του στελέχους <i>S. aureus</i> . Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 300 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την υπο-ανασταλτική συγκέντρωση (200 µg/mL), στην ανασταλτική (300 µg/mL) και στη βακτηριοκτόνο φάση (400 µg/mL).	99
Εικόνα ΣΤ.5.1.4 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-Mg/APTEOS έναντι του στελέχους <i>S. aureus</i> . Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 200 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την ανασταλτική συγκέντρωση (200 µg/mL) μέχρι την βακτηριοκτόνο φάση (400 µg/mL).	99
Εικόνα 5.2.1 Μικρογραφίες SEM μη εκτεθειμένων κυττάρων <i>E. coli</i> (control) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Πάνω σειρά: x5.000 (αριστερά) και x6.000 (δεξιά). Κάτω σειρά: x10.000 (αριστερά) και x14.000 (δεξιά).	100
Εικόνα 5.2.2 Μικρογραφίες SEM μη εκτεθειμένων κυττάρων <i>S. aureus</i> (control) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Πάνω σειρά: x6.000 (αριστερά) και x10.000 (δεξιά). Κάτω σειρά: x15.000 (αριστερά) και x20.000 (δεξιά).	100
Εικόνα 5.2.3 Μικρογραφίες SEM κυττάρων <i>E. coli</i> μετά από έκθεση στο δείγμα SACA-La/APTEOS σε συγκέντρωση ½ MIC. Πάνω σειρά (από αριστερά προς τα δεξιά): x5.000, x5.000 και x5.500. Κάτω σειρά: x10.000.	101
Εικόνα 5.2.4 Μικρογραφίες SEM κυττάρων <i>S. aureus</i> μετά από έκθεση στο δείγμα SACA-La/APTEOS σε συγκέντρωση ½ MIC. Πάνω σειρά (από αριστερά προς τα δεξιά): x5.000, x5.500 και x10.000. Κάτω σειρά (από αριστερά προς τα δεξιά): x10.000.	101
Εικόνα 5.2.5 Μικρογραφίες SEM κυττάρων <i>E. coli</i> μετά από έκθεση στο δείγμα SACA-Mg/APTEOS σε συγκέντρωση ½ MIC. Πάνω σειρά (από αριστερά προς τα δεξιά): x5.000, x5.000 και x10.00. Κάτω σειρά (από αριστερά προς τα δεξιά): x12.000, x15.000 και x15.000.	102
Εικόνα 5.2.6 Μικρογραφίες SEM κυττάρων <i>S. aureus</i> μετά από έκθεση στο δείγμα SACA-Mg/APTEOS σε συγκέντρωση ½ MIC. Πάνω σειρά (από αριστερά προς τα δεξιά): x3.500, x6.000 και x9.500. Κάτω σειρά: x15.000.	102
Εικόνα Π.1 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-La/EDAPTEOS έναντι του στελέχους <i>E. coli</i> . Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 200 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική	117

μετάβαση από την ανασταλτική συγκέντρωση (200 µg/mL) στην βακτηριοκτόνο δράση (MBC = 400 µg/mL).

Εικόνα Π.2 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-Mg /EDAPTEOS έναντι του στελέχους *E. coli*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 300 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την ανασταλτική συγκέντρωση (300 µg/mL) στην βακτηριοκτόνο δράση (MBC = 400 µg/mL) και στη μετα-βακτηριοκτόνο φάση (500 µg/mL). 117

Εικόνα Π.3 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-La /TAPTMOS έναντι του στελέχους *E. coli*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 300 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την ανασταλτική συγκέντρωση (300 µg/mL) στην βακτηριοκτόνο δράση (MBC = 400 µg/mL) και στη μετα-βακτηριοκτόνο φάση (500 µg/mL). 117

Εικόνα Π.4 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-Mg /TAPTMOS έναντι του στελέχους *E. coli*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 400 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την υπο-ανασταλτική συγκέντρωση (300 µg/mL), στην ανασταλτική (MIC) και στην βακτηριοκτόνο δράση (MBC = 500 µg/mL) 118

Εικόνα Π.5 Προσδιορισμός MIC και MBC του SECA-La/GPTMS έναντι του στελέχους *E. coli*. Αποτυπώνεται η πλήρης αδράνεια του υλικού, με τις τιμές ανασταλτικής και βακτηριοκτόνου δράσης να είναι ανώτερες του εξεταζόμενου ορίου συγκεντρώσεων (MIC, MBC > 500 µg/mL). 118

Εικόνα Π.6 Προσδιορισμός MIC και MBC του SECA-Mg/GPTMS έναντι του στελέχους *E. coli*. Αποτυπώνεται η πλήρης αδράνεια του υλικού, με τις τιμές ανασταλτικής και βακτηριοκτόνου δράσης να είναι ανώτερες του εξεταζόμενου ορίου συγκεντρώσεων (MIC, MBC > 500 µg/mL). 118

Εικόνα Π.7 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-La/EDAPTEOS έναντι του στελέχους *S. aureus*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 500 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από τις υπο-ανασταλτικές συγκεντρώσεις (300 µg/mL και 400 µg/mL) στην ανασταλτική συγκέντρωση (MIC = 500 µg/mL), με τις τιμές της βακτηριοκτόνου δράσης να είναι ανώτερες του εξεταζόμενου ορίου συγκεντρώσεων (MBC > 500 µg/mL). 119

Εικόνα Π.8 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-Mg/EDAPTEOS έναντι του στελέχους *S. aureus*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 400 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την υπο-ανασταλτική συγκέντρωση (300 µg/mL) στην ανασταλτική (MIC) και στην βακτηριοκτόνο δράση (MBC = 500 µg/mL). 119

Εικόνα Π.9 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-La/TAPTMOS έναντι του στελέχους *S. aureus*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 500 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από τις υπο-ανασταλτικές συγκεντρώσεις (300 µg/mL και 400 µg/mL) στην ανασταλτική συγκέντρωση (MIC = 500 µg/mL), με τις τιμές της βακτηριοκτόνου δράσης να είναι ανώτερες του εξεταζόμενου ορίου συγκεντρώσεων (MBC > 500 µg/mL). 119

Εικόνα Π.10 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-Mg/TAPTMOS έναντι του στελέχους *S. aureus*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 400 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την υπο-ανασταλτική συγκέντρωση (300 µg/mL), στην ανασταλτική (MIC) και στην βακτηριοκτόνο δράση (MBC = 500 µg/mL). 120

Εικόνα Π.11 Προσδιορισμός MIC και MBC του SECA-La/GPTMS έναντι του στελέχους *S. aureus*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 500 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από τις υπο-ανασταλτικές συγκεντρώσεις (300 µg/mL και 400 µg/mL) στην ανασταλτική συγκέντρωση (MIC = 500 µg/mL), με τις τιμές της βακτηριοκτόνου δράσης να είναι ανώτερες του εξεταζόμενου ορίου συγκεντρώσεων (MBC > 500 µg/mL). 120

Εικόνα Π.12 Προσδιορισμός MIC και MBC του SECA-Mg/GPTMS έναντι του στελέχους *S. aureus*. Αποτυπώνεται η πλήρης αδράνεια του υλικού, με τις τιμές 120

ανασταλτικής και βακτηριοκτόνου δράσης να είναι ανώτερες του εξεταζόμενου ορίου συγκεντρώσεων (MIC, MBC > 500 µg/mL).

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας Δ.1 Εφαρμογές φυσικών αργίλων.	30
Πίνακας Δ.2.1 Κατηγορίες, ιδιότητες και παραδείγματα εφαρμογών SACA.	36
Πίνακας Δ.2.2 Κατηγορίες, ενδεικτικές ιδιότητες και παραδείγματα εφαρμογών SECAs.	38
Πίνακας Δ.3.1 Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση, καταστάσεις οξείδωσης και ιονική ακτίνα λανθανιδίων.	41
Πίνακας Δ.3.2 Αντιβακτηριακές εφαρμογές νανοϋλικών με REEs.	45
Πίνακας Δ.5 Χημικές ενώσεις και λειτουργικές ομάδες των APTEOS, EDAPTEOS, TAPTMOS και GPTMS.	52
Πίνακας Ε.1 Χημικά αντιδραστήρια.	60
Πίνακας Ε.2 Εργαστηριακές συσκευές.	62
Πίνακας ΣΤ.1.1 Κύριες ανακλάσεις και ενδοστρωματικές αποστάσεις SACA-La.	73
Πίνακας ΣΤ.1.2 Κύριες ανακλάσεις και ενδοστρωματικές αποστάσεις SACA-Mg.	75
Πίνακας ΣΤ.1.3 Κύριες ανακλάσεις και ενδοστρωματικές αποστάσεις SECA-La και SECA-Mg.	77
Πίνακας ΣΤ.2.1 Μοριακές δονήσεις φάσματος IR των δειγμάτων SACA-La.	78
Πίνακας ΣΤ.2.2 Μοριακές δονήσεις φάσματος IR των δειγμάτων SACA-Mg.	79
Πίνακας ΣΤ.2.3 Μοριακές δονήσεις φάσματος IR των δειγμάτων SECA-La και SECA-Mg.	80
Πίνακας ΣΤ.5.1 Τιμές MIC και MBC των δειγμάτων SACA και SECA έναντι των E. coli και S. aureus βακτηρίων.	96

Γ. ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΣΚΟΠΟΣ

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO), ο αριθμός θανάτων παγκοσμίως λόγω ανθεκτικών στα αντιβιοτικά λοιμώξεων προβλέπεται να ανέλθει σημαντικά από 700.000 το 2014 σε 10 εκ. ετησίως έως το 2050 (Zhou, et al., 2024). Η ανάγκη για την ανάπτυξη νέων αντιμικροβιακών παραγόντων είναι επιτακτική, καθώς η αλόγιστη χρήση των συμβατικών αντιβιοτικών έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πολυανθεκτικών στελεχών. Η αυξανόμενη αντοχή των μικροοργανισμών στα υπάρχοντα φάρμακα αποτελεί μια από τις μεγαλύτερες απειλές για τη παγκόσμια δημόσια υγεία, καθιστώντας αναγκαία τη στροφή προς καινοτόμα υλικά που δρουν με διαφορετικούς μηχανισμούς.

Στο πλαίσιο αυτό, τα οργανικά-ανόργανα υβριδικά υλικά και συγκεκριμένα τα συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλου (SACAs) αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική. Σύμφωνα με τους Datta et al., τα SACAs έχουν επιδείξει ότι αναστέλλουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών όπως *E. coli*, *S. aureus* και *C. Albicans*. Συγκεκριμένα, αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με τους μικροοργανισμούς, λόγω του επιφανειακού φορτίου και των λειτουργικών ομάδων αμίνης που διαθέτουν, προκαλώντας διόγκωση των κυττάρων και διαταράσσοντας, σε τελικό στάδιο, τη δομή της κυτταρικής τους μεμβράνης (Datta, Achari, & Eswaramoorthy, 2013). Επιπλέον, τα συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλου με σπάνιες γαίες (SACA-REEs) θα μπορούσαν να παρουσιάζουν σημαντική προοπτική ως αντιβακτηριακά υλικά, λόγω της υψηλής συγγένειας σύνδεσης των ιόντων σπάνιων γαιών με τις φωσφορικές ομάδες που απαντώνται στη δομή του κυτταρικού τοιχώματος των βακτηρίων (Zheng, και συν., 2021).

Σκοπός της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και η μελέτη κυτταροτοξικότητας οκτώ δειγμάτων συνθετικών ανάλογων οργανοαργίλου (SOCAs) με διαφορετικά μεταλλικά κέντρα και λειτουργικές ομάδες. Συγκεκριμένα, με την μέθοδο sol-gel, συντέθηκαν τρία δείγματα SACA-La (APTEOS, EDAPTEOS και TAPTMOS), τρία δείγματα SACA-Mg (APTEOS, EDAPTEOS και TAPTMOS) και δύο ακόμη δείγματα, ένα SECA-La και ένα SECA-Mg (GPTMS). Στην συνέχεια, όλα τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές περίθλασης ακτίνων X (XRD), φασματοσκοπίας υπερύθρου (FT-IR), φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Παράλληλα, αξιολογήθηκε η αντιβακτηριακή τους δράση έναντι των *Escherichia coli* (Gram (-)) και *Staphylococcus aureus* (Gram (+)) βακτηριακών στελεχών. Η έρευνα εστιάζει στην επιρροή του μεταλλικού κέντρου, καθώς και του είδους της οργανικής αλυσίδας στην τελική δομή, στις ιδιότητες, και ειδικότερα στην συνολική αντιβακτηριακή

δράση των συντιθέμενων υλικών έναντι βακτηρίων με διαφορετική δομή κυτταρικού τοιχώματος.

Το Θεωρητικό Μέρος παρέχει μια εις βάθος ανάλυση των φυλλόμορφων αργίλων και των συνθετικών ανάλογων οργανοαργίλου (SOCAs) εστιάζοντας στα συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλου (SACAs) και εποξειδικής αργίλου (SECAs), συμπεριλαμβανομένης της έννοιας, της δομής, των ιδιοτήτων και των εφαρμογών τους. Επιπλέον, αναλύονται οι ιδιότητες και οι εφαρμογές των στοιχείων των σπάνιων γαιών (REEs), η δομή και η αντοχή των βακτηρίων καθώς και η αξία των νανοϋλικών ως αντιβακτηριακοί παράγοντες. Η μέθοδος σύνθεσης και οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία, περιγράφονται λεπτομερώς. Στο Πειραματικό Μέρος, αναφέρονται τα χημικά αντιδραστήρια και η οργανολογία του εργαστηρίου που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων, καθώς και η αναλυτική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του κάθε υλικού. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται περιγραφή και ανάλυση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν από τις τεχνικές χαρακτηρισμού που εφαρμόστηκαν, με ιδιαίτερη έμφαση στη δοκιμή κυτταροτοξικότητας.

Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Α.1 ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΟΙ ΑΡΓΙΛΟΙ

Α.1.1 Εισαγωγή στην άργιλο

Ο ορισμός της αργίλου αποδόθηκε για πρώτη φορά το 1546 από τον «Agricola», ο οποίος την περιέγραψε ως «υλικό με λεπτή κοκκομετρία σε γεωλογικούς σχηματισμούς». Έκτοτε έχει αναθεωρηθεί πολλές φορές, ωστόσο οι βασικές αρχές που σχετίζονται με την πλαστικότητα, το μικρό μέγεθος των σωματιδίων και τη σκλήρυνση κατά την όπτηση έχουν διατηρηθεί σταθερά στους περισσότερους επιστημονικούς προσδιορισμούς (Pabst & Koňáková, 2009). Η άργιλος ή πηλός (clay) χαρακτηρίζεται ως ένα εγγενές υλικό που αποτελείται από μια ευρεία τάξη ανόργανων λεπτόκοκκων ορυκτών, συμπεριλαμβάνοντας μεταξύ άλλων καολίνες, σμεκτίτες, μαρμαρυγίες κλπ., τα οποία απαντώνται στη φύση (Helbert, Hauber, & Reiss, 2015). Οι φυλλόμορφοι άργιλοι ορίζονται ως ένυδρα κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά ορυκτά με δομή διατεταγμένη σε ομάδες τετραεδρικών και οκταεδρικών φύλλων που παρεμβάλλονται μεταξύ τους σχηματίζοντας μια στρωματοποιημένη δομή (sandwich). Το μικρό μέγεθος των σωματιδίων ($< 2 \mu\text{m}$) και οι μοναδικές κρυσταλλικές δομές που διαθέτουν, τους προσδίδουν σημαντικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, όπως ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, ιξώδη και πλαστική συμπεριφορά παρουσίας νερού, καταλυτικές ικανότητες, ικανότητα διόγκωσης κλπ., δίνοντάς τους ιδιαίτερη σημασία για εφαρμογές και καινοτομίες στην επιστήμη των υλικών, τη χημεία και τη βιοϊατρική μηχανική (Elmi, 2023) (Aboudi Mana, Hanafiah, & Chowdhury, 2017).



Εικόνα Α.1.1 Άργιλος που φέρει ορυκτό σμεκτίτη στην ηφαιστειακή περιοχή Krafla, Ισλανδία (Earle, 2021).

Η άργιλος αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα υλικά στην επιφάνεια της Γης, όντας το κύριο συστατικό των ιζηματογενών πετρωμάτων και σχηματίζοντας πετρώματα όπως οι σχιστόλιθοι. Εμφανίζεται σε ποικίλα γεωλογικά περιβάλλοντα στην επιφάνεια ή στο υπέδαφος, όπως εδαφικούς ορίζοντες, ηπειρωτικά και θαλάσσια ιζήματα, γεωθερμικά πεδία, ηφαιστειακές

αποθέσεις και περιοχές έντονης αποσάθρωσης πετρωμάτων (Aboudi Mana, Hanafiah, & Chowdhury, 2017). Η προέλευσή της μπορεί να συνδέεται είτε από αποθέσεις ηφαιστειακής τέφρας, είτε αποτελώντας δευτερογενές προϊόν αποσάθρωσης πετρωμάτων αστριών υπό την επίδραση διαλυμάτων πλούσιων σε μαγνήσιο και ασβέστιο (Δεληγιαννάκης, 2014).

Μεταξύ άλλων φυσικών ορυκτών, οι άργιλοι αποτέλεσαν τους πρώτους ανόργανους προδρόμους στην παραγωγή τεχνητών υβριδικών υλικών, καθώς ήταν άφθονοι, προσιτοί και εύκολοι στη διαμόρφωση. Η ικανότητά τους να αναμειγνύονται με οργανικές ουσίες, επέτρεπε την ανάπτυξη υλικών με νέες ιδιότητες. Τα πρώτα δείγματα υβριδικών υλικών ανάγονται στην προϊστορία, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τα νανοσύνθετα χρώματα των τοιχογραφιών στο σπήλαιο Lascaux (13.000 π.Χ.). Σε αυτά, το Fe_2O_3 λειτουργούσε ως χρωστική και οι άργιλοι προσέδιδαν τις κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες για εφαρμογή με τα δάχτυλα, ενώ αργότερα συνδυάστηκαν με οργανικά υλικά όπως λίπος ή βιολογικά υγρά (Faustini, Nicole, Ruiz-Hitzky, & Sanchez, 2018).

Αντίστοιχες οργανικές-ανόργανες ενώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί παγκοσμίως στα καλλυντικά και την ιατρική, με χαρακτηριστικά παραδείγματα τον άργιλο Rhassoul και τον Γαλλικό πράσινο άργιλο (Rytwo, 2008). Στην Αρχαία Ελλάδα η «Λημνία γη» (**Εικ. Δ.1.2**), αποτελούσε μια ιδιαίτερα θεραπευτική άργιλο που χρησιμοποιούνταν σε ποικίλες παθήσεις όπως αιμορραγία, αιμόπτυση, θεραπεία δερματικών παθήσεων, ενώ παράλληλα θεωρούνταν αντιόδοτο σε δηλητήρια, χρησιμοποιούνταν προληπτικά ενάντια στην πανώλη, αλλά και σε εντερικές διαταραχές (Milling, και συν., 2024). Τόσο ο Ιπποκράτης όσο και ο Αριστοτέλης, μεταξύ άλλων, έκαναν ταξινομήσεις των φαρμακευτικών γαιών, με την πλειοψηφία αυτών να είναι άργιλοι (Carretero, 2002).



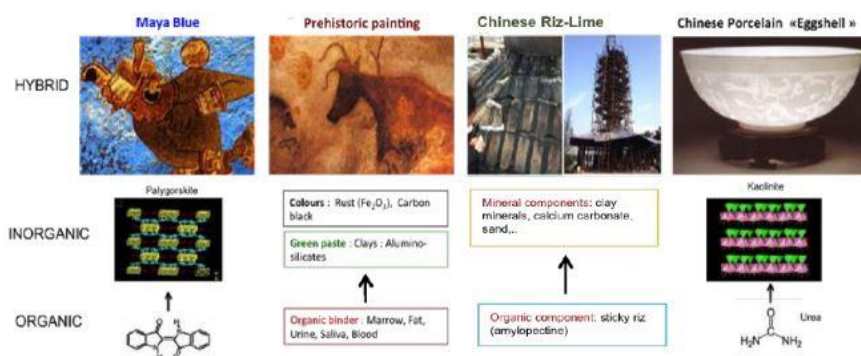
Εικόνα Δ.1.2 Ιαματικός άργιλος «Λημνία γη» των αρχαίων Ελλήνων (Καρβέλλη, 2017).

Πριν από αρκετούς αιώνες, οι Μάγια παρασκεύασαν ένα οργανικό-ανόργανο νανοϋλικό χρησιμοποιώντας την χρωστική ινδοκίνη και άργιλο (Gómez-Romero & Sanchez, 2005). Το προκύπτον υβριδικό υλικό, γνωστό και ως «Μπλε των Μάγια», αποτελεί μια εξαιρετικά σταθερή χρωστική καθώς έχει αντοχή στην ηλιακή και υπεριώδη ακτινοβολία, στις θερμικές

επεξεργασίες και παρουσιάζει υψηλή χημική σταθερότητα (Faustini, Nicole, Ruiz-Hitzky, & Sanchez, 2018).

Ο καολινίτης, πέραν της εφαρμογής του στην κατασκευή χαρτιού και κεραμικών, αποτέλεσε βασικό συστατικό της αρχαίας κινέζικης πορσελάνης. Η σύνθεση της τελευταίας στηριζόταν σε υβριδικά συστήματα ουρίας-καολινίτη, τα οποία βελτιώναν σημαντικά την πλαστικότητα της αργίλου, επιτρέποντας τη δημιουργία κεραμικών υψηλής ποιότητας (Faustini, Nicole, Ruiz-Hitzky, & Sanchez, 2018). Αντίστοιχες πρακτικές έχουν αναφερθεί και στην αρχαία Ρώμη, όπου ο συνδυασμός ουρίας-αργίλου αξιοποιούνταν για τον καθαρισμό και τη λεύκανση υφασμάτων (Rytwo, 2008).

Τέλος, τα πρώτα οργανικά-ανόργανα κονιάματα χρονολογούνται πιθανόν στην αρχαία Κίνα, πριν από περίπου 15 αιώνες. Μεταξύ άλλων, αναπτύχθηκε μια ιδιαίτερη σύνθεση κονιάματος από τον συνδυασμό ασβέστη, αργιλικών ορυκτών και κολλώδους ρυζιού, όπου η αμυλοπηκτίνη του τελευταίου δρούσε ως συνδετικό υλικό για τα ανόργανα συστατικά, δημιουργώντας ένα σύνθετο υλικό με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες (Zhang, et al., 2014). Η τεχνολογία αυτή εφαρμόστηκε σε εμβληματικά έργα, όπως σε τμήματα του Σινικού Τείχους, ενώ σήμερα χρησιμοποιείται στην αποκατάσταση ιστορικών μνημείων εκείνης της εποχής (Faustini, Nicole, Ruiz-Hitzky, & Sanchez, 2018).



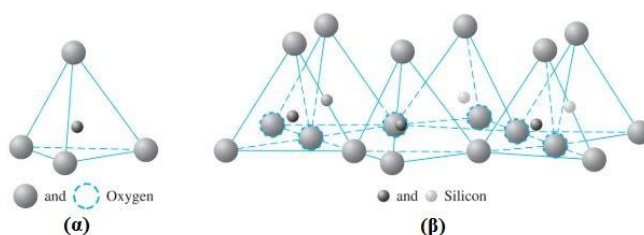
Εικόνα Δ.1.3 Ιστορικές εφαρμογές υβριδικών υλικών (Faustini, Nicole, Ruiz-Hitzky, & Sanchez, 2018)

Δ.1.2 Δομή των φυλλόμορφων αργίλων

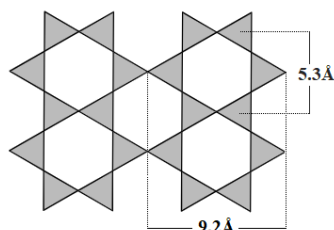
Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των ορυκτών της αργίλου καθορίζονται από τη δομή και τη σύνθεση τους, η οποία ποικίλλει μεταξύ των διαφορετικών ορυκτών. Ωστόσο, κοινό χαρακτηριστικό όλων των ορυκτών της αργίλου είναι η παρουσία φύλλων τετραέδρων πυριτίου $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$ και οκταέδρων ενός μετάλλου $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ με $\text{M}=\text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} ή $\text{Fe}^{2+,3+}$ ως βασικά δομικά στοιχεία (Murray, 2006).

Δ.1.2.1 Τετραεδρικό φύλλο

Το τετραεδρικό φύλλο οξειδίου του πυριτίου (SiO_4) αποτελεί την πρώτη βασική δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων και συγκροτείται από πολλαπλές τετραεδρικές μονάδες. Σε αυτή τη δομή, ένα άτομο πυριτίου ($r = 0.24 \text{ \AA}$) βρίσκεται στο κέντρο ενός τετραέδρου, στις κορυφές του οποίου τοποθετούνται τέσσερα άτομα οξυγόνου ($r = 1.4 \text{ \AA}$). Κάθε τετράεδρο μοιράζεται τρία από τα τέσσερα αυτά οξυγόνα με τα γειτονικά του τετράεδρα, σχηματίζοντας ένα δισδιάστατο φύλλο (Σχ. Δ.1.1). Έτσι, τα οξυγόνα της βάσης δημιουργούν εξαγωνικούς δακτυλίους ακτίνας περίπου $1.4 \text{ \AA}$ (Σχ. Δ.1.2). Το τέταρτο οξυγόνο, γνωστό ως κορυφαίο οξυγόνο (apical), ή το υδροξύλιο (OH) βρίσκεται κάθετα στο επίπεδο που δημιουργούν τα οξυγόνα της βάσης και μπορεί είτε να συνδέεται με το οκταεδρικό φύλλο είτε να παραμένει ελεύθερο (Γουρνής, 2011) (Δεληγιαννάκης, 2014).



Σχήμα Δ.1.1 Τετράεδρα οξειδίου του πυριτίου (α) και σχηματισμός τετραεδρικού φύλλου (β) (Das & Sobhan, 2013)

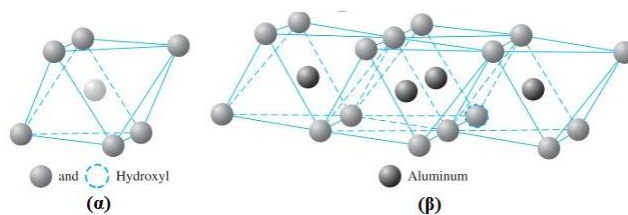


Σχήμα Δ.1.2 Δισδιάστατη απεικόνιση εξαγωνικών δακτυλίων Si-O (Ferraris & Gula, 2005).

Δ.1.2.2 Οκταεδρικό φύλλο

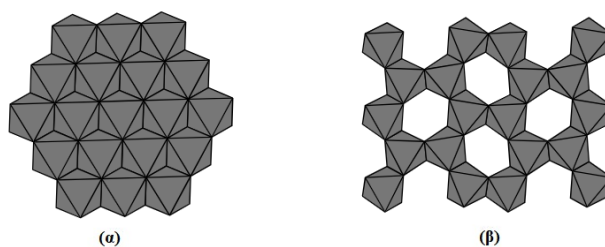
Το οκταεδρικό φύλλο αποτελεί τη δεύτερη βασική δομική μονάδα των φυλλόμορφων αργίλων και σχηματίζεται από επαναλαμβανόμενες οκταεδρικές μονάδες. Σε κάθε μία από αυτές, στο κέντρο του οκτάεδρου βρίσκονται συνήθως κατιόντα όπως Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ή Fe^{3+} , τα οποία συνδέονται με έξι άτομα οξυγόνου (O) ή υδροξυλίου (OH), που βρίσκονται στις κορυφές του (Γουρνής, 2011) (Δεληγιαννάκης, 2014). Τα οκτάεδρα είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους μέσω κοινών οξυγόνων, μοιράζοντας τέσσερα οξυγόνα με τα γειτονικά οκτάεδρα, σχηματίζοντας έτσι ένα οκταεδρικό φύλλο (Σχ. Δ.1.3). Τα δύο εναπομείναντα οξυγόνα

βρίσκονται πάνω και κάτω από το φύλλο (apical), προσδίδοντας σε κάθε οκτάεδρο αρνητικό φορτίο ίσο με 2 (Γουρνής, 2011) (Δεληγιαννάκης, 2014).



Σχήμα Α.1.3 Οκτάεδρο οξειδίου του αργιλίου (α) και σχηματισμός οκταεδρικού φύλλου (β) (Das & Sobhan, 2013).

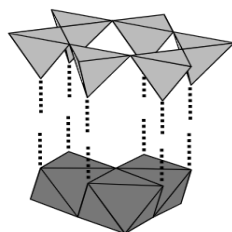
Το οκταεδρικό φύλλο μπορεί να διακριθεί σε δύο διαφορετικές διατάξεις, διοκταεδρικό ή τριοκταεδρικό, ανάλογα με την πλήρωση των κατιονικών θέσεων. Όταν το κεντρικό κατιόν που σχηματίζει το οκτάεδρο είναι δισθενές (π.χ. Mg^{2+}), τότε όλες οι θέσεις των οκταέδρων είναι κατειλημμένες. Στην περίπτωση αυτή, το φύλλο ονομάζεται τριοκταεδρικό, επειδή απαιτείται η πλήρωση και των τριών κατιονικών θέσεων σε μισή μοναδιαία κυψελίδα, προκειμένου να εξουδετερωθεί το αρνητικό φορτίο του περιβάλλοντος O ή OH (**Σχ. Α.1.4α**). Από την άλλη, όταν το κεντρικό κατιόν που σχηματίζει το οκτάεδρο είναι τρισθενές (π.χ. Al^{3+}), τότε μόνο τα 2/3 των κατιονικών θέσεων απαιτούν πλήρωση και το φύλλο ονομάζεται διοκταεδρικό (**Σχ. Α.1.4β**) (Γουρνής, 2011) (Δεληγιαννάκης, 2014).



Σχήμα Α.1.4 Αναπαράσταση της τριοκταεδρικής διάταξης (α) και της διοκταεδρικής διάταξης (β) (Ferraris & Gula, 2005).

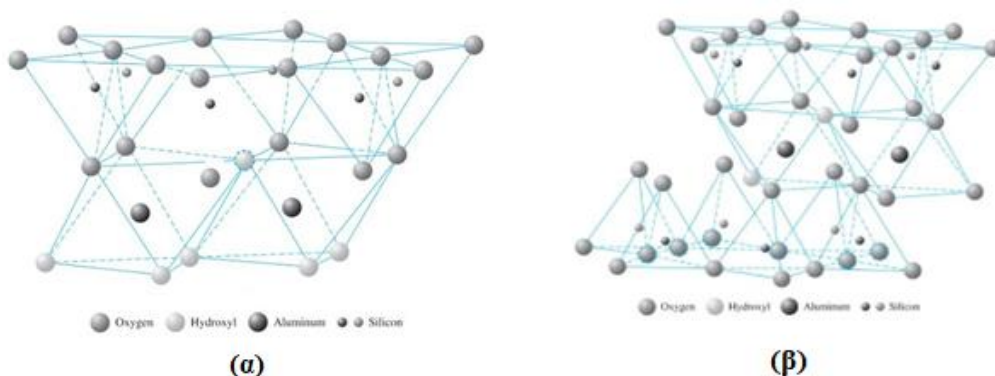
Δ.1.2.3 Σχηματισμός φυλλόμορφων αργίλων

Η τελική δομή των φυλλόμορφων αργίλων προκύπτει από την σύνδεση των τετραεδρικών φύλλων με τα οκταεδρικά φύλλα. Οι δύο αυτές δομές ενώνονται και σχηματίζουν στρώματα, μέσω της κοινής χρήσης των ασύνδετων (apical) οξυγόνων του τετραεδρικού και του οκταεδρικού φύλλου (**Σχ. Α.1.5**) (Γουρνής, 2011) (Δεληγιαννάκης, 2014).

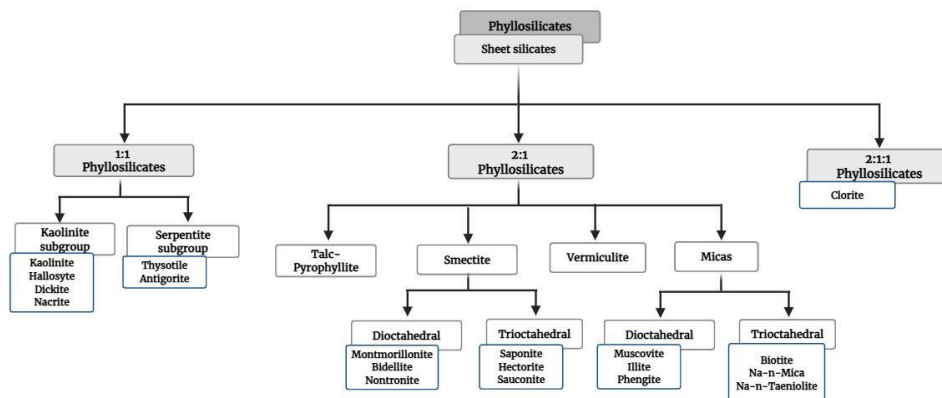


Σχήμα Α.1.5 Συνδέσεις μεταξύ των φύλλων T και O (Ferraris & Gula, 2005).

Οι φυλλόμορφοι άργιλοι μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις διαφορετικούς τύπους, με βάση την αναλογία συμπίκνωσης του τετραεδρικού φύλλου ως προς το οκταεδρικό φύλλο (Zabihi, Ahmadi, Nikafshar, Preyeswary, & Naebe, 2018). Ειδικότερα, οι άργιλοι που σχηματίζονται από την σύνδεση ενός τετραεδρικού και ενός οκταεδρικού φύλλου, ονομάζονται άργιλοι τύπου 1:1 ή αλλιώς TO (T=τετράεδρο, O=οκτάεδρο) (**Σχ. Α.1.6α**). Αυτοί που αποτελούνται από δύο τετραεδρικά φύλλα, ανάμεσα στα οποία παρεμβάλλεται ένα οκταεδρικό φύλλο ονομάζονται άργιλοι τύπου 2:1 ή αλλιώς TOT (**Σχ. Α.1.6β**), με πάχος περίπου 9.6Å. Επιπλέον, οι φυλλοπυριτικές δομές αποτελούνται από πολλαπλά στρώματα (τύπου 1:1 ή τύπου 2:1), στοιβαγμένα το ένα πάνω στο άλλο, με κάποια μορφή σύνδεσης στις περιοχές ενδιάμεσων επιπέδων μεταξύ γειτονικών στρωμάτων. Πέραν των βασικών δομών που αναφέρθηκαν, μπορούμε να συναντήσουμε αργίλους της κατηγορίας 2:1, οι οποίοι δύναται να διαθέτουν ένα επιπλέον οκταεδρικό φύλλο, αποτελούμενο εξ ολοκλήρου από OH στην περιοχή του ενδιάμεσου στρώματος. Αυτοί αναφέρονται ως άργιλοι τύπου 2:1:1 ή 2:2 (π.χ. χλωρίτες) (Γουρνής, 2011) (Δεληγιαννάκης, 2014).



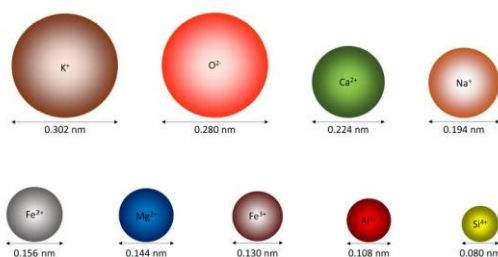
Σχήμα Α.1.6 Σχηματισμός φυλλόμορφης αργίλου τύπου 1:1 σαν αποτέλεσμα της συμπίκνωσης ενός τετραεδρικού και ενός οκταεδρικού φύλλου (α) και τύπου 2:1 σαν αποτέλεσμα της συμπίκνωσης δύο τετραεδρικών και ενός οκταεδρικού φύλλου (β) (Das & Sobhan, 2013).



Σχήμα Δ.1.7 Ταξινόμηση φυλλόμορφων ορυκτών της αργίλου (Pavon & Alba, 2021).

Δ.1.3 Ισόμορφη αντικατάσταση

Η δομική διάταξη των στοιχείων που αναφέρθηκε παραπάνω, αποτελεί πρότυπο για τα ορυκτά της αργίλου. Ωστόσο, η σύνθεση τους συχνά ποικίλλει λόγω της ισόμορφης αντικατάστασης, δηλαδή της αντικατάστασης ενός ατόμου από ένα άλλο παρόμοιου μεγέθους σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, χωρίς να διαταραχθεί ή να αλλάξει η κρυσταλλική δομή του ορυκτού (Morari Do Nascimento, 2021). Έτσι, αρκετά συχνά λόγω της αποσάθρωσης, παρατηρείται μερική αντικατάσταση των κατιόντων Si^{4+} από Al^{3+} στο τετραεδρικό φύλλο ή των κατιόντων Al^{3+} από Mg^{2+} , Fe^{2+} ή Fe^{3+} και Li^{+} στο οκταεδρικό φύλλο, χωρίς να αλλάξει η βασική δομή του κρυστάλλου (Δεληγιαννάκης, 2014).



Σχήμα Δ.1.8 Σχετικά μεγέθη (διάμετροι σε nm) των κυριότερων εδαφικών ιόντων (Krzic, Walley, Diochon, Pare, & Farrell, 2021)

Η ισόμορφη αντικατάσταση εντός της κρυσταλλικής δομής των φυλλόμορφων υλικών, οδηγεί κυρίως στον σχηματισμό μόνιμων (δεν επηρεάζονται από το pH) αρνητικών φορτίων (Krzic, Walley, Diochon, Pare, & Farrell, 2021). Ειδικότερα, η αντικατάσταση των αρχικών κατιόντων από άλλα κατιόντα μικρότερου σθένους οδηγεί, την αρχικά ουδέτερη άργιλο, στην απόκτηση αρνητικού φορτίου, γεγονός που ευθύνεται για ορισμένες από τις σημαντικότερες ιδιότητές της. Όταν η αντικατάσταση αυτή πραγματοποιηθεί στο τετραεδρικό φύλλο, το

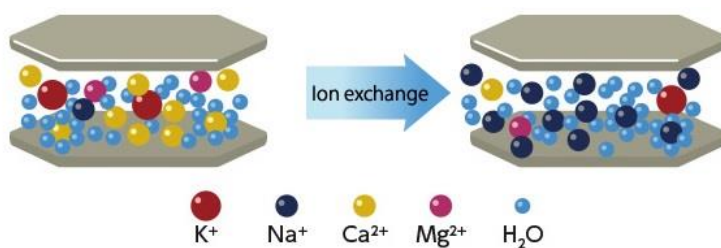
αρνητικό φορτίο εντοπίζεται κυρίως στη θέση του κατιόντος με το μικρότερο σθένος (π.χ. στον μπεϊντιλίτη), ενώ όταν πραγματοποιηθεί στο οκταεδρικό φύλλο, το αρνητικό φορτίο κατανέμεται ομοιόμορφα σε δώδεκα οξυγόνα της επιφάνειας, δημιουργώντας ένα ομοιογενές αρνητικό φορτίο (π.χ. στο μοντμοριλλονίτη) (Γουρνής, 2011) (Δεληγιαννάκης, 2014).

Δ.1.4 Βασικές ιδιότητες αργίλων

Δ.1.4.1 Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Cation exchange capacity, CEC) των αργιλικών ορυκτών, προκύπτει κυρίως από την ισόμορφη αντικατάσταση που αναφέρθηκε νωρίτερα. Ειδικότερα, το αρνητικό φορτίο που αποκτά η άργιλος λόγω της ισόμορφης αντικατάστασης, μπορεί να εξουδετερωθεί με την διαδικασία προσρόφησης διάφορων τύπων αντισταθμιστικών κατιόντων (κυρίως K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}), τα οποία βρίσκονται ανάμεσα στα φύλλα της αργίλου και μπορεί να είναι είτε εφυδατωμένα, είτε σύμπλοκα κατιόντα (Γουρνής, 2011).

Η ποσότητα του φορτίου στα φύλλα της αργίλου, χαρακτηριστική για κάθε είδος αργίλου, ονομάζεται κατιονανταλλακτική ικανότητα και εκφράζεται σε meq (milliequivalents) των ανταλλάξιμων κατιόντων ανά 100g μάζας της αργίλου (Δεληγιαννάκης, 2014). Πέραν της ισόμορφης αντικατάστασης, η CEC εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων, τον βαθμό κρυσταλλικότητας και τον τύπο των αντισταθμιστικών κατιόντων, με αποτέλεσμα να κυμαίνεται σε ένα εύρος τιμών αντί να έχει μια τιμή για κάθε ορυκτό. Επιπλέον, η CEC μπορεί να οφείλεται και στο pH, λόγω της παρουσίας υδροξυλομάδων στην επιφάνεια ορισμένων αργιλικών ορυκτών (π.χ. καολινίτης) (Morari Do Nascimento, 2021).

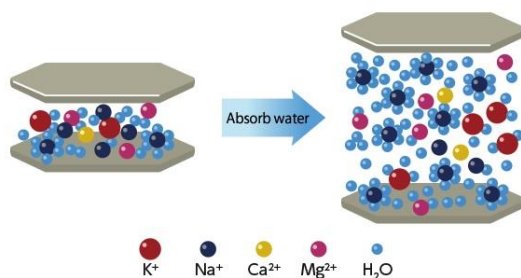


Σχήμα Δ.1.9 Σχηματική αναπαράσταση ανταλλαγής κατιόντων (Kunimine Industries, 2025).

Δ.1.4.2 Ικανότητα διόγκωσης

Η ικανότητα διόγκωσης (Swelling capacity) των αργιλικών ορυκτών αναφέρεται στην ιδιότητά τους να απορροφούν νερό και να το συγκρατούν, προκαλώντας έτσι την αύξηση του όγκου τους. Η ιδιότητα αυτή σχετίζεται με την φυλλόμορφη δομή των αργίλων και την

παρουσία ηλεκτροστατικών δυνάμεων ανάμεσα στις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες και τα αντισταθμιστικά κατιόντα που συγκρατούν τα φύλλα της αργίλου παράλληλα μεταξύ τους. Ειδικότερα, εάν η άργιλος έρθει σε επαφή με ένα πολικό διαλύτη (π.χ. νερό), τα μόρια του διαλύτη διεισδύουν στον ενδοστρωματικό χώρο της αργίλου και ενυδατώνουν τα κατιόντα, προκαλώντας τη διόγκωση της αργίλου. Για να συμβεί αυτό, θα πρέπει οι απωστικές δυνάμεις να υπερτερούν των ελκτικών δυνάμεων που συγκρατούν τη δομή της αργίλου. Η ιδιότητα αυτή εξαρτάται κυρίως από το είδος του αντισταθμιστικού κατιόντος και την πυκνότητα του φορτίου της αργίλου. Πρόκειται για μια αντιστρεπτή διαδικασία, καθώς η άργιλος μπορεί να επιστρέψει στην αρχική της κατάσταση με αφυδάτωση (Γουρνής, 2011) (Δεληγιαννάκης, 2014).



Σχήμα Δ.1.10 Σχηματική αναπαράσταση διόγκωσης (Kunimine Industries, 2025).

Δ.1.4.3 Ικανότητα προσρόφησης

Προσρόφηση (Adsorptive capacity) ορίζεται ως η ικανότητα των στερεών ουσιών να προσελκύουν στην επιφάνειά τους μόρια ενός ρευστού (υγρό ή αέριο) με το οποίο έρχονται σε επαφή (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2025). Ως υλικό προσρόφησης, τα ορυκτά της αργίλου μπορούν να ασκήσουν μη ομοιοπολική προσροφητική συμπεριφορά, επιτρέποντάς τους να προσελκύουν μόρια από υγρή έως αέρια κατάσταση με φυσική προσρόφηση, με προσρόφηση ανταλλαγής ιόντων ή με ζεολιθική προσρόφηση (Aboudi Mana, Hanafiah, & Chowdhury, 2017).

Η υψηλή προσροφητική ικανότητα των φυλλόμορφων αργίλων αποδίδεται στη φυλλόμορφη δομή τους, τη μεγάλη ειδική επιφάνεια, τη χαμηλή διαπερατότητα, την αυξημένη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και την ικανότητα συγκράτησης ουσιών. Αυτά τα χαρακτηριστικά, επιτρέπουν τη δέσμευση ποικίλων ιόντων και μορίων, συμπεριλαμβανομένων των μεταλλικών ιόντων και των οργανικών ενώσεων στην επιφάνεια της (Morari Do Nascimento, 2021).

Δ.1.4.4 Πλαστικότητα

Η πλαστικότητα (Plasticity) αποτελεί μια βασική ιδιότητα των ορυκτών της αργίλου, που τους επιτρέπει να σχηματίζουν ένα εύπλαστο σώμα (Modesto & Bernardin, 2008). Ειδικότερα, ορίζεται ως η ικανότητα της αργίλου να μπορεί να παραμορφώνεται επανειλημμένα υπό την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων, χωρίς υποστεί διάρρηξη και να διατηρεί το νέο της σχήμα μετά την άρση της εφαρμοζόμενης δύναμης (Perkins, 1995). Η πλαστική αυτή συμπεριφορά καθορίζεται από τη σύστασή (π.χ. τύπος αργιλικού ορυκτού), την παρουσία οργανικών ουσιών, την ειδική επιφάνεια, την διασπορά των σωματιδίων, την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων, τα χαρακτηριστικά του νερού (π.χ. ιζώδες), την εφαρμοζόμενη πίεση, την θερμοκρασία, καθώς και τη φύση του χρησιμοποιούμενου πρόσθετου (Morari Do Nascimento, 2021). Όταν προστίθεται νερό σε ξηρή άργιλο, η συνοχή αυξάνεται και τείνει να φτάσει στο μέγιστο μετά την απομάκρυνση του αέρα από τους πόρους των σωματιδίων της. Όταν το νερό εισχωρήσει στους πόρους, σχηματίζεται σώμα με υψηλό όριο διαρροής που οδηγεί στην δημιουργία ρωγμών ή ρήξη λόγω παραμόρφωσης. Η ελάχιστη ποσότητα νερού που απαιτείται για να καταστεί η άργιλος πλαστική, είναι γνωστή ως όριο πλαστικότητας (Kumari & Mohan, 2021).

Δ.1.4.5 Ειδική επιφάνεια

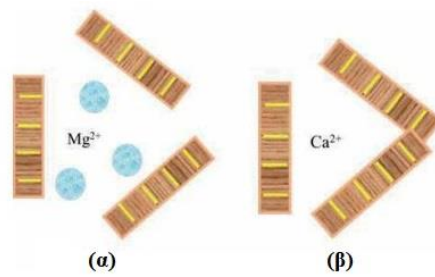
Η ειδική επιφάνεια (Specific surface area, SSA) των ορυκτών της αργίλου, αποτελεί βασικό παράγοντα για την ποσοτική αξιολόγηση των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ αερίου/υγρού και στερεού (Macht, Eusterhues, Pronk, & Totsche, 2011). Ορίζεται ως η επιφάνεια των εδαφικών σωματιδίων ανά μονάδα μάζας στερεών εδαφικών υλικών και μετριέται σε μονάδες m^2/g ή m^2/m^3 (Morari Do Nascimento, 2021). Η SSA των αργιλικών ορυκτών καθορίζεται κυρίως από το μέγεθος των σωματιδίων και τη μορφολογία των συστατικών που τα απαρτίζουν. Ειδικότερα, όσο μικρότερο το μέγεθος των σωματιδίων τόσο μεγαλύτερη η ειδική τους επιφάνεια, είτε εξωτερική είτε εσωτερική, λόγω της μεγαλύτερης αναλογίας επιφάνειας προς όγκο (Morari Do Nascimento, 2021). Τα αργιλικά ορυκτά, εξαιτίας των μικρών διαστάσεων των σωματιδίων τους και της ευρείας παρουσίας τους σε γεωλογικά περιβάλλοντα, αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο κλάσμα της συνολικής επιφάνειας των ορυκτών σε πολλά εδάφη και ιζήματα (Macht, Eusterhues, Pronk, & Totsche, 2011).

Δ.1.4.6 Αριθμός επιφανειακού φορτίου

Ο αριθμός επιφανειακού φορτίου (Surface charge number, SCN) αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες των αργιλικών σωματιδίων, καθώς οι περισσότερες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην επιφάνεια τους (Cao, et al., 2024). Ο σχηματισμός οργανικών συμπλόκων, η διόγκωση, η συρρίκνωση, η μετανάστευση ιόντων κλπ., επηρεάζονται σημαντικά από τον SCN που φέρουν τα αργιλικά ορυκτά (Guin, Singh, & De, 2025). Ο SCN καθορίζει τον αριθμό των ιόντων που μπορούν να προσροφηθούν, ενώ η πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου επηρεάζει την ισχύ αυτών των προσροφητικών αλληλεπιδράσεων. Επιπλέον, η ηλεκτροστατική δύναμη που παράγεται από το επιφανειακό φορτίο λειτουργεί ως σημαντική κινητήρια δύναμη για μια σειρά διεπιφανειακών αντιδράσεων (Cao, et al., 2024). Τα αργιλικά ορυκτά δύναται να φέρουν είτε μόνιμο αρνητικό φορτίο από ισόμορφη αντικατάσταση (ανεξάρτητο από το pH), είτε μεταβλητό φορτίο από την πρωτονίωση/αποπρωτονίωση των ομάδων σιλανόλης (Si-OH), που εξαρτάται από το pH του διαλύματος (Guin, Singh, & De, 2025).

Δ.1.4.7 Διασπορά και κροκίδωση (Dispersion and flocculation)

Η διασπορά (Dispersion) ορίζεται ως ένα σύστημα όπου στερεά ή υγρά σωματίδια διασπείρονται σε συνεχή φάση (στερεό, υγρό ή αέριο) διαφορετικής σύνθεσης. Στη φύση, μπορεί να παρατηρηθεί σε εδάφη που περιέχονται αργιλικά ορυκτά. Σε περίπτωση διαβροχής ενός τέτοιου εδάφους, τα σωματίδια των ορυκτών της αργίλου απομακρύνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν διασπορά, δηλαδή πραγματοποιείται διαχωρισμός του εδάφους σε μεμονωμένα σωματίδια. Η διασπορά των σωματιδίων αργίλου επηρεάζεται από τη διακύμανση του pH. Αντίθετα, ως κροκίδωση (Flocculation) ορίζεται η διαδικασία κατά την οποία τα σωματίδια των ορυκτών της αργίλου, τα οποία είναι διασκορπισμένα σε ένα διάλυμα, πλησιάζουν και προσκολλώνται μεταξύ τους, σχηματίζοντας συστάδες, σμήνη, νιφάδες ή συσσωματώματα μεγαλύτερου μεγέθους, που μπορεί να επιπλέουν στην κορυφή ή να κατακάθονται ως ίζημα στον πυθμένα του υγρού (Chibowski, 2014).



Σχήμα Δ.1.11 Σχηματική αναπαράσταση διασποράς (α) και κροκκίδωσης (β) στα ορυκτά της αργίλου (Kumari & Mohan, 2021).

Δ.1.4.8 Ρεολογικές ιδιότητες

Ως ρεολογία ορίζεται η επιστήμη που μελετά την παραμόρφωση και τη ροή της ύλης. Τα εναιωρήματα αργίλου μπορούν να παρουσιάσουν διάφορες ρεολογικές συμπεριφορές, όπως νευτώνεια, πλαστική Bingham, ψευδοπλαστική ή διασταλτική συμπεριφορά, και ενδέχεται να αναπτύξουν τάση διαρροής. Επιπλέον, μπορεί να εμφανίσουν φαινόμενα εξαρτώμενα από το χρόνο, όπως θιξοτροπία ή ρεοπηκτικότητα (Christidis, 2011). Η θιξοτροπία (Thixotropy) αποτελεί μία αντιστρεπτή ιδιότητα (Ruge, Molina-Gomez, & Rojas, 2019) κατά την οποία ένα εναιώρημα, υπό σταθερή θερμοκρασία, σύνθεση και όγκο (Mitchell, 1981), σχηματίζει πήκτωμα (gel) σε κατάσταση ηρεμίας και να γίνεται ρευστό όταν υποβάλλεται σε διατμητική τάση, δηλαδή κατά την ανάδευση. (Christidis, 2011)

Δ.1.5 Εφαρμογές φυσικών αργίλων

Οι άργιλοι και τα αργιλικά ορυκτά, είτε σε ακατέργαστη μορφή είτε μετά από τροποποίηση, έχουν ιδιαίτερη σημασία σε μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών, κυρίως επειδή αυτά τα υλικά είναι εύκολα διαθέσιμα, άφθονα, οικονομικά, μη τοξικά και φιλικά προς το περιβάλλον (Kalendova, Kupkova, Urbaskova, & Merinska, 2024). Χρησιμοποιούνται σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς, όπως στον κατασκευαστικό κλάδο, στην κεραμική, στα χρώματα, στη γεωργία και την κτηνοτροφία, στις επικαλύψεις χαρτιού, στα φαρμακευτικά και στα καλλυντικά προϊόντα, στις ηλεκτρικές εφαρμογές κλπ. Τέλος, τα σύνθετα και νανοσύνθετα υλικά αργίλου αναδεικνύονται ως προηγμένα υλικά με δυνατότητες εφαρμογής στη βιοϊατρική, την αυτοκινητοβιομηχανία, την πετρελαϊκή βιομηχανία, την επεξεργασία λυμάτων, την αεροδιαστημική και τη νανοτεχνολογία κλπ. (Kalendova, Alena; Kupkova, Jana; Urbaskova, Martina; Merinska, Dagmar;, 2024).

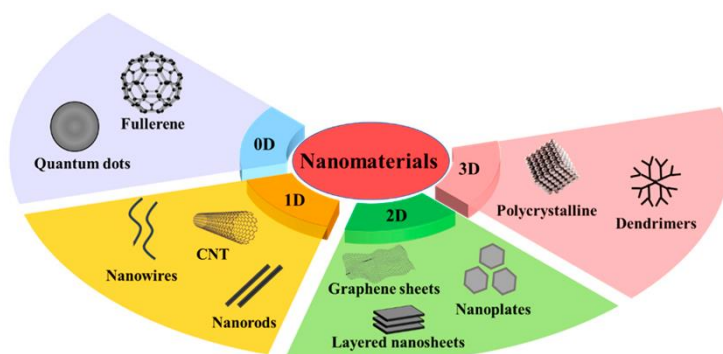
Πίνακας Δ.1 Εφαρμογές φυσικών αργίλων (Savic Gajic, Stojiljkovic, Savic, & Gajic, 2014), (Harvey & Lagaly, 2013) (Obaje, Omada, & Dambatta, 2013)

Βιομηχανία	Εφαρμογές
Κατασκευαστική	Θερμομόνωση, ηχομόνωση, τσιμέντο, θιξοτροπικός παράγοντας, στήριγμα/λίπανση τοίχων/θεμέλιων, κατασκευή σηράγγων/ γεωτρήσεων, στεγανοποίηση στην κατασκευή αναχωμάτων, υδραυλική μηχανική και κατασκευή χώρων υγειονομικής ταφής κλπ.
Κεραμική	Κεραμικά δομικά υλικά (π.χ. πλακάκια), οικιακά κεραμικά σκεύη, χημικά και τεχνικά κεραμικά (π.χ. νεροχύτες), ειδικά κεραμικά εργαστηρίων (π.χ. γουδοχέρι), κεραμικά ηλεκτρικής βιομηχανίας, πλαστικοποίηση οργανικών μαζών, βελτίωση αντοχής και ρευστοποιητές
Χρώματα	Πυκνωτικά, θιξοτροπικά, σταθεροποιητικά, αντικαθιζητικά, υλικά επικάλυψης, στεγανοποιητικό τσιμέντο, πρόσθετα για κεριά και κόλλες, αραιωτικές χρωστικές σε βαφές, επεκτατικό χρωστικής, αστάρια κλπ.
Γεωργία/ Κτηνοτροφία	Βελτίωση εδάφους, βάση σε λιπάσματα/ φυτοφάρμακα/ εντομοκτόνα/ μυκητοκτόνα, πρόσθετα ζωοτροφών
Χαρτιού	Επίστρωση και πλήρωση χαρτιού
Τρόφιμα	Διαύγαση αλκοολούχων και μη αλκοολούχων ποτών, αντιδράσεις λεύκανσης ελαίων και εστεροποίησης
Πετρελαίου	Καταλύτες στη θερμική πυρόλυση βαρέων κλασμάτων πετρελαίου σε βενζίνη, ως λάσπες γεώτρησης στη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου, Παρασκευή καουτσούκ, ενισχυμένων πολυεστερικών ρητινών και άλλων ενισχυμένων πλαστικών
Ηλεκτρική	Μονωτικά, πυκνωτικά μέσα για ηλεκτρολύτες ηλεκτρικών πυκνωτών, έκδοχο για τις πολυμερικές μπαταρίες, στην βελτίωση των υλικών ηλεκτρικής γείωσης
Άλλες εφαρμογές	Φαρμακευτικά και καλλυντικά προϊόντα, καθαρισμός νερού, απόρριψη ραδιενεργών αποβλήτων, βιοιατρική, αυτοκινητοβιομηχανία, αεροδιαστημική, νανοτεχνολογία κλπ.

Δ.2 NANOΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Δ.2.1 Εισαγωγή στα οργανικά-ανόργανα υβριδικά υλικά

Εδώ δεκαετίες, η μελέτη και η ανάπτυξη οργανικών-ανόργανων υβριδικών υλικών έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον τόσο στον ακαδημαϊκό όσο και στον βιομηχανικό κόσμο (Faustini, Nicole, Ruiz-Hitzky, & Sanchez, 2018), αποτελώντας έναν τομέα έρευνας που εξελίσσεται ραγδαία. Τα υλικά αυτά δεν αποτελούν απλώς ένα μείγμα υλικών, αλλά πρόκειται για πολυσυστατικές ενώσεις, που διαθέτουν τουλάχιστον ένα από τα συστατικά τους, είτε από τα οργανικά είτε από τα ανόργανα, σε διαστάσεις που κυμαίνονται στο νανομετρικό πεδίο μεγέθους (από μερικά Å έως δεκάδες nm) (Mir, et al., 2018) (Faustini, Nicole, Ruiz-Hitzky, & Sanchez, 2018). Τα νανοϋλικά (Nanomaterials, NMs) αυτά μπορεί να έχουν διαφορετικές μορφές, όπως φύλλα, σωλήνες, ράβδοι κλπ. και παρουσιάζουν ιδιαίτερα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά, όπως υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο, κβαντικό φαινόμενο μεγέθους, υψηλή σταθερότητα και αντιδραστικότητα, τα οποία είναι όλα αποτέλεσμα του νανομεγέθους τους (Niranjana, Ponnann, Mukundan, Prabu, & Wang, 2025).



Σχήμα Δ.2.1 Ταξινόμηση των νανοϋλικών με βάση τις διαστάσεις τους (Niranjana, Ponnann, Mukundan, Prabu, & Wang, 2025).

Στα οργανικά-ανόργανα υβριδικά υλικά, η έμφαση δίνεται στη χημική, ηλεκτροχημική ή βιοχημική δραστηριότητα, καθώς και στις μαγνητικές, ηλεκτρονικές, οπτικές και άλλες φυσικές ιδιότητες ή σε έναν συνδυασμό αυτών, ενώ οι μηχανικές ιδιότητες έχουν έναν δευτερεύοντα ρόλο, αλλά σίγουρα όχι ασήμαντο (Gómez-Romero & Sanchez, 2005). Οι ιδιότητες των υλικών αυτών δεν προκύπτουν απλώς το άθροισμα των επιμέρους χαρακτηριστικών των οργανικών και ανόργανων συστατικών τους. Αντιθέτως, καθοριστικό ρόλο στην διαμόρφωση του συνόλου των ιδιοτήτων τους, διαδραματίζει η ισχυρή συνδυαστική δράση που δημιουργείται από την παρουσία της υβριδικής διεπιφάνειας. Η φύση της οργανικής-ανόργανης διεπιφάνειας, συμπεριλαμβανομένων των τύπων των αλληλεπιδράσεων που υπάρχουν, της επιφανειακής ενέργειας και των δεσμών έχει ισχυρό ρόλο στην διαμόρφωση του συνόλου των

ιδιοτήτων του υλικού (Mir, et al., 2018) (Faustini, Nicole, Ruiz-Hitzky, & Sanchez, 2018). Πολυάριθμες νέες και πολλά υποσχόμενες εφαρμογές σε ποικίλους τομείς της προηγμένης επιστήμης των υλικών σχετίζονται με υλικά αυτά, όπως οπτική, ηλεκτρονική, αποθήκευση και μετατροπή ενέργειας, μηχανική, μεμβράνες, προστατευτικές επικαλύψεις, κατάλυση, αισθητήρες, βιοϊατρική κλπ. (Gómez-Romero & Sanchez, 2005).

Μεταξύ των υβριδικών αυτών υλικών, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει δοθεί στην ανάπτυξη μιας σειράς αυτοσυναρμολογούμενων φυλλόμορφων υβριδικών λειτουργικών υλικών, που συντίθενται μέσω απλών, φιλικών προς το περιβάλλον διαδικασιών, υπό ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Η ευκολία σύνθεσής τους, σε συνδυασμό με τη δυνατότητα ελέγχου της επιφανειακής χημείας μέσω της επιλογής κατάλληλων σιλανίων και μεταλλικών κέντρων, τα καθιστά ιδιαίτερα ελκυστικά για πολλές βιολογικές και ιατρικές εφαρμογές (Kaloudi A. , et al., 2023).

Δ.2.2 Συνθετικά ανάλογα οργανοαργίλου

Τα συνθετικά ανάλογα οργανοαργίλου (Synthetic Organoclay Analogues, SOCAs), ανήκουν στην κατηγορία των οργανικών-ανόργανων υβριδικών λειτουργικών υλικών καθώς συνδυάζουν οργανικές λειτουργικές ομάδες με μια ανόργανη πυριτική δομή. Πρόκειται στην ουσία για συντιθέμενα υλικά, τα οποία μιμούνται τη δομή των φυσικών αργίλων, έχοντας παράλληλα κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με αυτές, όπως καθαρή χημική σύνθεση, υψηλή πυκνότητα λειτουργικών ομάδων και ευκολία τροποποίησης της επιφάνειας με διαφορετικές λειτουργικές ομάδες μέσω της ενσωμάτωσης διαφορετικών οργανοσιλανίων (Lee Y.-C. , et al., 2013). Έτσι, η θεμελιώδης διαφορά μεταξύ των φυσικών και των συνθετικών αργιλικών υλικών έγκειται στις επιφάνειές τους, οι οποίες είναι ανάλογες με τον βαθμό αποφυλλοποίησης των αργιλικών στρωμάτων (Chandrasekaran, Han, Kim, & Shin, 2011).

Τα οργανοσιλάνια έχουν μια διλειτουργική διαμόρφωση, η οποία τα καθιστά κατάλληλο παράγοντα για λειτουργικοποίηση. Μπορούν να λειτουργήσουν ως «γέφυρα» για την ενίσχυση της διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης μεταξύ οργανικών και ανόργανων υλικών (Niranjana, Ponnann, Mukundan, Prabu, & Wang, 2025). Έτσι τα SOCAs, φέροντας κατάλληλες λειτουργικές ομάδες, μπορούν να έχουν βελτιωμένες ή ακόμη και νέες ιδιότητες σε σύγκριση με τους φυσικούς αργίλους, παρουσιάζοντας ομοιογενή διασπορά σε υδατικούς-οργανικούς διαλύτες και αλληλεπιδρώντας επιλεκτικά με επιθυμητά μόρια ή υποστρώματα, χαρακτηριστικά που τα καθιστούν κατάλληλα για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, με ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε τομείς όπως η βιολογία και το περιβάλλον (Datta, Achari, & Eswaramoorthy,

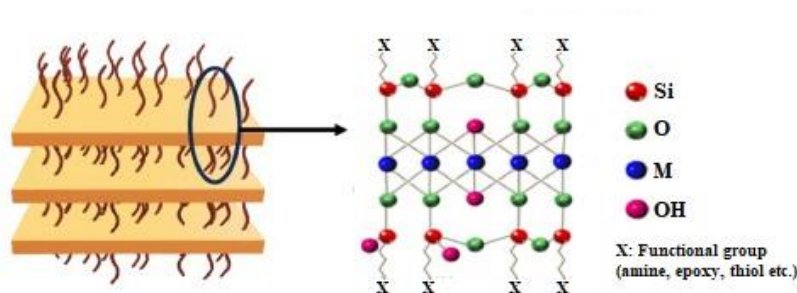
2013) (Sakavitsi, et al., 2025). Συνεπώς, αυτά τα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως επιστρώσεις επιφανειών σε ποικίλα υποστρώματα, προσδίδοντας ιδιότητες όπως αντιβακτηριακή, υδρόφοβη, απωθητική στους λεκέδες και επιβραδυντική φλόγας, καθώς και δυνατότητες ελεγχόμενης απελευθέρωσης φαρμάκων, προσρόφησης και ανίχνευσης μορίων κλπ.(Sfameni , Rando, & Rosaria Plutino, 2023).

Μπορούν να παρασκευαστούν εύκολα με την μέθοδο sol-gel σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας ως πρόδρομες ενώσεις διαφορετικά μεταλλικά άλατα και ενώσεις με βάση το αλκοξείδιο του πυριτίου (αλκοξυσιλάνια) που φέρουν κατάλληλες οργανικές ομάδες (Bui V. , Park, Nguyen, Moon, & Lee, 2019). Η επιλογή της οργανικής ομάδας του αλκοξυσιλανίου καθορίζεται ανάλογα με τις ιδιότητες που απαιτεί η εκάστοτε εφαρμογή, προσφέροντας τη δυνατότητα σύνθεσης ποικιλίας υλικών SOCAs με διαφορετικά επιφανειακά χαρακτηριστικά (Datta, Achari, & Eswaramoorthy, 2013). Τα τελευταία χρόνια, μέσω της υγρής χημείας έχουν συντεθεί και διερευνηθεί με μεγάλη λεπτομέρεια SOCAs, λόγω της πιθανής χρήσης τους σε έξυπνα υλικά, μπαταρίες, μηχανική πολυμερών, προστατευτικούς φραγμούς, νανοσύνθετα, ακινητοποίηση καταλυτών, καθαρισμός μειγμάτων, μηχανική ιστών, στοχευμένη χορήγηση φαρμάκων και διάφορες άλλες βιολογικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Η σύνθεση λειτουργικών αργίλων ικανών να αλληλεπιδρούν με στοχευμένα κύτταρα, μόρια ή υποστρώματα αναμένεται να είναι πλεονεκτική για πολλές ακόμη νέες εφαρμογές. (Mendes, Kluskens, Lanceros-Méndez, & Mota, 2021).

Δ.2.3 Δομή συνθετικού ανάλογου οργανοαργίλου

Η δομή ενός συνθετικού ανάλογου οργανοαργίλου (SOCA) είναι ανάλογη των φυσικών φυλλοπυριτικών σμεκτιτικών αργίλικών δομών τύπου 2:1 (αλλιώς TOT), με ομοιοπολικά συνδεδεμένα οργανοπυριτικά στη θέση των ανόργανων πυριτικών, με μια κατά προσέγγιση σύνθεση $X_8Si_8M_6O_{16}(OH)_4$ (όπου X: μια οργανική λειτουργική ομάδα και M: ένα μεταλλικό ιόν) (Kaloudi, et al., 2023). Ειδικότερα, άτομα πυριτίου (τετραεδρικό φύλλο SiO_4), προσκολλώνται πάνω σε ανόργανες δομές (οκταεδρικό φύλλο), στις οποίες υπάρχουν μεταλλικά κατιόντα, όπως ένυδρα Mg^{2+} , La^{3+} , Al^{3+} , Ce^{3+} κλπ., με χλωριούχα ή νιτρικά ανιόντα. Για τη δημιουργία του τετραεδρικού φύλλου SiO_4 , χρησιμοποιούνται διάφορα οργανοσιλάνια, τα οποία ακινητοποιούνται ομοιοπολικά (μέσω συντονιστικού δεσμού) στα μονο- ή δι-μεταλλικά κατιόντα μέσω της μεθόδου sol-gel, προσθέτοντας με τον τρόπο αυτό οργανικές

λειτουργικές ομάδες όπως -NH_2 , -OH , -SH κλπ., στην επιφάνεια των SOCAs (Lee Y.-C. , et al., 2013).



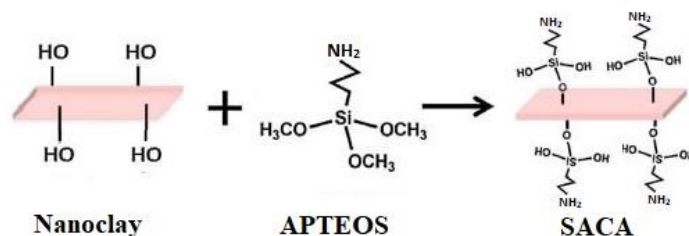
Σχήμα Δ.2.2 Τρισδιάστατη (3D) και δισδιάστατη (2D) απεικόνιση της δομής των φύλλων ενός SOCA (Kaloudi A. , et al., 2023).

Η διαφοροποίηση σε σχέση με τους φυσικούς αργίλους έγκειται στο γεγονός ότι, στην προκειμένη περίπτωση, απουσιάζουν τα αντισταθμιστικά ιόντα ανάμεσα στα φύλλα. Αυτό προσφέρει τη δυνατότητα ρύθμισης του χαρακτήρα και του επιφανειακού φορτίου των SOCAs, καθιστώντας τους οργανόφιλους ή οργανόφοβους, καθώς και θετικά ή αρνητικά φορτισμένους, ανάλογα με τις ιδιότητες που προσδίδει η λειτουργική ομάδα της πρόδρομης οργανικής ένωσης (Καλούδη, 2022). Ανάλογα με τον τύπο της προδρόμου πυριτίας που χρησιμοποιείται, η λειτουργικοποιημένη επιφάνεια μπορεί να φέρει ομάδες αμίνης (π.χ. APTEOS, EDAPTEOS, TAPTMOS), εποξειδικές ομάδες (π.χ. GPTMS, GPTES), ομάδες θειόλης (π.χ. MPTMS) κλπ. (Sypabekova, Hagemann, Rho, & Kim, 2022).

Δ.2.4 Κατηγορίες συνθετικών ανάλογων οργανοαργίλου

Δ.2.4.1 Συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλου

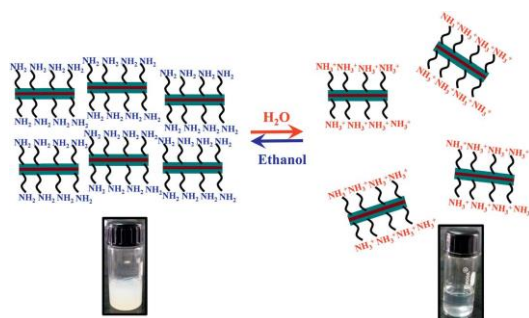
Τα συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλου (Synthetic Aminoclay Analogues, SACAs) προκύπτουν από την αντίδραση ενός μεταλλικού άλατος (π.χ. MgCl_2 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$) με ένα αλκοξυσιλάνιο που διαθέτει λειτουργικές ομάδες προπυλαμίνης, σε θερμοκρασία δωματίου στο πλαίσιο της μεθόδου sol-gel. Ανάλογα με την επιλογή του αμινοσιλανίου (π.χ. APTEOS, EDAPTEOS, TAPTMOS), μπορούμε να πάρουμε SACAs με διαφορετικές δομές (ως προς τον τύπο και τον αριθμό των αμινομάδων στις οργανικές τους αλυσίδες), μοναδικές ιδιότητες καθώς και υψηλή διασπορά στο νερό (Bui, Park, & Lee, 2017).



Σχήμα Δ.2.3 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της επιφανειακής τροποποίησης και της τελικής δομής ενός SACA (Kang, Park, Park, Park, & Im, 2018).

Δ.2.4.1.1 Ιδιότητες και εφαρμογές SACAs

Τα SACAs παρουσιάζουν υψηλή ικανότητα συγκράτησης νερού, εξαιρετικές ιδιότητες παρεμβολής, προσρόφησης, διόγκωσης, μεγάλη ειδική επιφάνεια, χαμηλή τοξικότητα καθώς και άλλες πολυλειτουργικές ιδιότητες που προκύπτουν από την φυλλόμορφη δομή τους (Ngoc, et al., 2019). Πέραν των παραπάνω βασικών ιδιοτήτων, η ελεύθερη και αναστρέψιμη οργάνωση της φυλλόμορφης δομής τους σε σχέση με την πολικότητα του διαλύτη, αποτελεί το πιο σημαντικό τους χαρακτηριστικό. Ειδικότερα, με την προσθήκη ενός πολικού διαλύτη (π.χ. H_2O), πραγματοποιείται πρωτονίωση των λειτουργικών αμινομάδων του SACA, σχηματίζοντας θετικά φορτισμένες τερματικές ομάδες αμίνης ($-NH_3^+$), οδηγώντας στην ελεγχόμενη, μέσω του pH του μέσου, αποφυλλοποίηση των στρωμάτων του SACA και στη δημιουργία μιας διαυγούς διασποράς. Αντίθετα, με την προσθήκη ενός χαμηλής πολικότητας διαλύτη (π.χ. EtOH) στην υδατική διασπορά των αποφυλλοποιημένων στρωμάτων SACA, προκαλείται επαναφορά της στοιβαγμένης δομής των στρωμάτων, οδηγώντας σε καθίζηση λόγω αποπρωτονίωσης (Datta, Achari, & Eswaramoorthy, 2013). Έτσι, λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους, της μοναδικής δομής τους και της εύκολης σύνθεσης τους, τα SACAs έχουν βρει σημαντική επίδραση σε μια σειρά από βιολογικές και περιβαλλοντολογικές εφαρμογές (Bui, Park, & Lee, 2017).



Σχήμα Δ.2.4 Σχηματική απεικόνιση της αναστρέψιμης οργάνωσης της δομής του SACA σε αιθανόλη και νερό αντίστοιχα και οι αντίστοιχες εικόνες (Datta, Achari, & Eswaramoorthy, 2013).

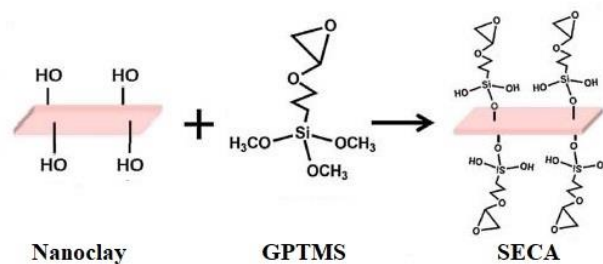
Πίνακας Δ.2.1 Κατηγορίες, ιδιότητες και παραδείγματα εφαρμογών SACA (Bui, Park, & Lee, 2017)

Κατηγορία	Ιδιότητες	Εφαρμογές/Πηγές
Βιο-ανόργανα σύνθετα υλικά	- Αποφυλλοποίηση/επαναστοιβαξη για την ενσωμάτωση βιομορίων - Διατήρηση δομής και λειτουργικότητας βιομορίων - ↑ Χημική και θερμική σταθερότητα	- Παρεμβολή πρωτεϊνών (Mb, Hb, Gox) σε MgAC (Patil, Muthusamy, & Mann, 2005) - MgAC: δέσμευση DNA σε NCs και DNA ή λ-DNA σε nanowires (Patil, Li, Dujardin, & Mann, 2007)
Μετασχηματισμός DNA	- ↓ Τοξικότητα - Ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με DNA και κυτταρικά τοιχώματα - Προστασία DNA από ένζυμα περιορισμού - Αντιμικροβιακές ιδιότητες	- MgAC και CaAC στον μετασχηματισμό DNA σε <i>E. coli</i> και <i>Streptococcus mutans</i>) Choi et al. (2013) - MgAC στον μετασχηματισμό του DNA σε <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (Kim, et al., 2014)
Αντιμικροβιακή δράση	- Υδροφιλικότητα - ↑ Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων - Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με μεμβράνες, αποπόλωση αυτών και διαρροή των ενδοκυτταρικών ενζύμων	- MgAC έναντι <i>E. coli</i> (↓95%), <i>S. Aureus</i> (↓95%) και <i>C. albicans</i> (↓80%) (Chandrasekaran, Han, Kim, & Shin, 2011) - Mg-APTES, Mg-PTES και Mg-APTES/PTES σε <i>E. coli</i>, <i>B. thuringiensis</i>, <i>Helminthosporium</i> sp. και <i>Fusarium</i> spp. (Lee Y.-C. , et al., 2013)
Φαρμακευτικές εφαρμογές	- Υδροφιλικότητα - Βελτίωση διασποράς υδρόφοβων μορίων - Διατήρηση μορφολογίας - Βελτίωση σταθερότητας - ↑ Αντικαρκινική δράση	- MgAC-λιπιδίου ↑ απελευθέρωσης και βιοδιαθεσιμότητας φαινοφιβράτης (Yang, Shao, & Han, 2016). - MgAC-Cur: ↓IC50 σε HeLa κύτταρα (Wang, Cao, Zhong, Yang, & Shao, 2016)
Χρωματομετρικοί αισθητήρες	- ↑ Διασπορά - Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση με υποστρώματα (χρωστικές) - Σταθερή υπεροξειδική δράση (Fe-AC) σε ευρύ φάσμα pH	Προσδιορισμός της υπεροξειδικής δράσης του Fe-AC για ανοσολογική ανάλυση καρκίνου του πνεύμονα (Lee, Kim, Woo, Park, & Han, 2013)

Κατηγορία	Ιδιότητες	Εφαρμογές/Πηγές
Βιο-δύλιση μικροφυκών	- Βελτίωσης της καλλιέργειας - Ενίσχυση αποτελεσματικότητας της συγκομιδής μικροφυκών - Υδροφιλικότητα - Θετικό φορτίο αμινομάδων	- MgAC ως συν-πρόσθετο στην καλλιέργεια <i>Chlorella vulgaris</i> (Farooq, Lee, Huh, & Lee, 2016) - Μείγμα MgAC και CeAC για τη συλλογή κυανοβακτηρίων (Ji, et al., 2016)
Κυτταροτοξικότητα/βιοαπεικόνιση	- ↓ Κυτταροτοξικότητας (MgAC και CaAC) - Υδροφιλικότητα - Θετικά φορτισμένη επιφάνεια	- Κυτταροτοξικότητα MgAC και CaAC σε φυσιολογικά (MRC-5, CCD-986sk) και καρκινικά κύτταρα (A549, HT-29) (Han, Lee, Lee, Patil, & Shin, 2011) - Κυτταροτοξικότητα FeAC και η σύζευξή του με CD NPs για εφαρμογές βιοαπεικόνισης (Kang, et al., 2015)
Επεξεργασία νερού/καθαρισμός αέρα	Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση αμινομάδων και του ανιοντικού μετάλλου	Επεξεργασία νερού και καθαρισμός αέρα

Δ.2.4.2 Συνθετικά ανάλογα εποξειδικής αργίλου

Τα συνθετικά ανάλογα εποξειδικής αργίλου (Synthetic Epoxyclay Analogues, SECAs) προκύπτουν από την αντίδραση ενός μεταλλικού άλατος (π.χ. $MgCl_2$ ή $La(NO_3)_3$) με ένα αλκοξυσιλάνιο που διαθέτει εποξειδικές λειτουργικές ομάδες (π.χ. GPTMS ή GLYMO, GPTES κλπ.), στο πλαίσιο της μεθόδου sol-gel. Στην περίπτωση του GPTMS, η λειτουργική ομάδα αποτελείται από έναν αντιδραστικό εποξειδικό δακτύλιο, το άνοιγμα του οποίου, υπό συγκεκριμένες συνθήκες (π.χ. pH, θερμοκρασία κλπ.), επιτρέπει την σταθερή σύνδεση του με κατάλληλα οργανικά μόρια. Με αυτόν τον τρόπο, τα εποξειδικά σιλάνια λειτουργούν ως ενδιάμεσος παράγοντας σύζευξης, συνδέοντας τα ανόργανα και τα οργανικά μόρια, βελτιώνοντας την πρόσφυση και τις μηχανικές ιδιοτήτων του προκύπτοντος υβριδικού υλικού (Garibay-Martínez, και συν., 2021).



Σχήμα Α.2.5 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της επιφανειακής τροποποίησης και της τελικής δομής ενός SECA (Kang, Park, Park, Park, & Im, 2018).

Δ.2.4.3 Ιδιότητες και εφαρμογές SECAs

Η υδρόφιλη φύση των αργιλικών ορυκτών τα καθιστά μη ικανά να αλληλεπιδρούν και να διασπείρονται αποτελεσματικά στα περισσότερα υδρόφοβα οργανικά μέσα ή πολυμερικές μήτρες. Με την λειτουργικοποίηση της επιφάνειας της αργίλου με την χρήση εποξειδικών σιλανίων, όπως το 3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS), πραγματοποιείται ισχυρή ομοιοπολική σύνδεση του αργιλικού ορυκτού με την οργανική φάση, προωθώντας έτσι την πρόσφυση μεταξύ ανόμοιων υλικών. Η σύνδεση αυτή βελτιώνει σημαντικά τη διεπιφανειακή συμβατότητα και τη διασπορά του αργιλικού ορυκτού μέσα στη μονομερή ή πολυμερική μήτρα (Ianchis, et al., 2015). Με τη συγκεκριμένη τροποποίηση, η επιφάνεια των SECAs γίνεται πιο υδρόφοβη σε σχέση με την φυσική άργιλο, διατηρεί όμως επαρκή πολικότητα ώστε να επιτρέπει καλή διασπορά σε υδατικά μέσα (Yegan, et al., 2020). Συνεπώς, τα SECAs αποτελούν μια ευέλικτη πλατφόρμα υλικών, οι ιδιότητες των οποίων μπορούν να ρυθμιστούν για ποικίλες χρήσεις, όπως την οπτική, την ηλεκτρονική, τις μεμβράνες, τις προστατευτικές επιστρώσεις, την κατάλυση και τους αισθητήρες (Monteiro, Gozzi, Chinaglia, Oliveira Jr, & De Vicente, 2020).

Πίνακας Α.2.2 Κατηγορίες, ενδεικτικές ιδιότητες και παραδείγματα εφαρμογών SECAs.

Κατηγορία	Ιδιότητες	Εφαρμογές/Παραδείγματα
Νανοςύνθετα υλικά	- Καλή διασπορά στη μήτρα και καλύτερη συμβατότητα διεπιφάνειας - ↑ Αντοχή στη φθορά - ↑ Θερμική σταθερότητα	GPTMS–NiPS/EP για προστατευτικές επιστρώσεις και προηγμένα σύνθετα υλικά (Yang, Xu, Nie, Feng, & Jiang, 2021)

Κατηγορία	Ιδιότητες	Εφαρμογές/Παραδείγματα
Αντιμικροβιακές επιστρώσεις	- Υβριδική μήτρα λειτουργεί ως "δεξαμενή" AgNp - ↑ Διαπερατότητα - Ελεγχόμενη απελευθέρωση ιόντων Ag⁺ - Σταθεροποίηση AgNp	Υβριδικό νανοσύνθετο GPTMS/TEOS με νανο-άργιλο (Laponite) και AgNp ως αντιβακτηριακές επιστρώσεις, έναντι E. coli, για εφαρμογές υγειονομικής περίθαλψης (Giraldo Mejía, et al., 2021).
Προστατευτικές επιστρώσεις	- Ισχυρή διεπιφάνεια - Πυκνά στοιβαγμένη δομή - ↑ Οπτική διαφάνεια - ↑ Απόδοση φραγμού υγρασίας - Παράταση διάρκειας ζωής ενθυλακώμενης συσκευής	SECA ως υλικό φραγμού υγρασίας υψηλής απόδοσης στην ενθυλάκωση συσκευής (OLED) με υψηλές δυνατότητες για προηγμένες εύκαμπτες οργανικές συσκευές (Kang, Park, Park, Park, & Im, 2018).
Μεμβράνες	- Βελτίωση φυσικοχημικών ιδιοτήτων - ↑ Θερμικής σταθερότητας - ↓ Διαπερατότητα μεθανόλης - ↑ Αγωγιμότητα πρωτονίων	Μεμβράνες ηλεκτρολυτών με βάση βιοπολυμερή από χιτοζάνη με GPTMS-MMT για εφαρμογές σε κυψέλες καυσίμου με άμεση μεθανόλη (Purwanto, et al., 2016).

Δ.3 ΣΠΑΝΙΕΣ ΓΑΙΕΣ

Δ.3.1 Εισαγωγή στα στοιχεία των σπάνιων γαιών

Τα στοιχεία σπάνιων γαιών (Rare Earth Elements, REEs) είναι μια ομάδα 17 χημικά παρόμοιων στοιχείων του περιοδικού πίνακα, που αποτελείται από τα 15 μεταλλικά στοιχεία της σειράς των λανθανίδων ή λανθανιδίων (Lns: Λανθάνιο (₅₇La) έως Λουτήτιο (₇₁Lu), καθώς και το Ύτριο (₃₉Y) με το Σκάνδιο (₂₁Sc) (Balaram, 2019). Με βάση τον ατομικό τους αριθμό, διακρίνονται σε ελαφρά στοιχεία σπάνιων γαιών (LREEs, ₅₇La έως ₆₃Eu) και σε βαριά στοιχεία σπάνιων γαιών (HREEs, ₆₄Gd έως ₇₁Lu συμπεριλαμβανομένου του ₃₉Y) (Geological Society of London, 2011).

Legend: Light Rare Earth Elements (LREE), Heavy Rare Earth Elements (HREE)

Elements highlighted: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Εικόνα Α.3.1 Τα στοιχεία σπανίων γαιών (REEs), χωρισμένα σε ελαφρά (LREE) και βαριά (HREE) στον περιοδικό πίνακα (Pennsylvania State University, 2020).

Παρά την ονομασία τους, όλα τα REEs, εκτός του ραδιενεργού ${}_{61}\text{Pm}$, είναι διαθέσιμα στη φύση και στην πραγματικότητα δεν είναι ιδιαίτερα σπάνια. Αυτό που κάνει τα REEs σπάνια είναι η δυσκολία της εύρεσής τους σε ποσότητες που υποστηρίζουν την εξόρυξή τους με οικονομικά βιώσιμο τρόπο (Drobniak & Mastalerz, 2022) καθώς δεν εμφανίζονται ως μεμονωμένα εγγενή μέταλλα, αλλά συχνά μαζί ως στοιχειακά συστατικά των ορυκτών που τα φιλοξενούν (Duchna & Cieřlik, 2022). Λόγω των μοναδικών μαγνητικών, οπτικών και ηλεκτρονικών τους ιδιοτήτων, τα REEs αποτελούν κρίσιμα υλικά για τεχνολογίες αιχμής. Χρησιμοποιούνται ευρέως σε μόνιμους μαγνήτες, φθορίζοντα υλικά, μπαταρίες, καταλύτες και κεραμικά, καθώς και σε εξειδικευμένες εφαρμογές στη μεταλλουργία, την ιατρική και τη νανοτεχνολογία. (Duchna & Cieřlik, 2022) (Manglik, 2024).

Α.3.2 Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση και καταστάσεις οξείδωσης λανθανιδίων

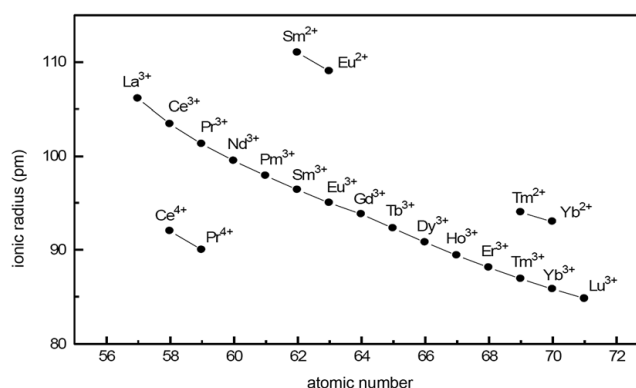
Οι λανθανίδες (Lns) χαρακτηρίζονται και ως εσω-μεταβατικά στοιχεία, επειδή η προοδευτική πλήρωση των ηλεκτρονίων τους λαμβάνει χώρα στην υποστιβάδα $4f$ που βρίσκεται εσωτερικά από τις πλήρεις υποστιβάδες $5d$ και $6s$ και προστατεύεται από την έκθεση στο περιβάλλον της (Madan, 2022). Οι ηλεκτρονιακές δομές των Lns, διαφέρουν κυρίως ως προς τον αριθμό των ηλεκτρονίων $4f$ της εσωτερικής στιβάδας και δεν λαμβάνουν μέρος σε δεσμούς (Λεκάτου & Λεκάτος, 2009), σε αντίθεση με τα εξωτερικά ηλεκτρόνια που καθορίζουν κυρίως τις ιδιότητες των στοιχείων (Χατζηλιάδης, 2014). Έτσι, τα Lns εμφανίζουν παρόμοιες ιδιότητες μεταξύ τους.

Η σταθερότερη κατάσταση οξείδωσης των Lns είναι $n+3$, επειδή η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δομών $5d^1 4f^n$ και $5d^0 4f^{n+1}$ είναι μικρή (Χατζηλιάδης, 2014). Παρόλα αυτά, ορισμένα στοιχεία της σειράς μπορούν να σχηματίσουν και άλλες καταστάσεις οξείδωσης, όπως $+2$ (${}_{60}\text{Nd}$, ${}_{61}\text{Pm}$, ${}_{62}\text{Sm}$, ${}_{63}\text{Eu}$, ${}_{69}\text{Tm}$, ${}_{70}\text{Yb}$) και $+4$ (${}_{58}\text{Ce}$, ${}_{59}\text{Pr}$, ${}_{65}\text{Tb}$, ${}_{66}\text{Dy}$), χωρίς μεγάλη

δυσκολία (Ganjali, Gupta, Faridbod, & Norouzi, 2016) (Swart, Dhoble, Chopra, & Pawade, 2019).

Α.3.3 Συστολή των λανθανιδίων

Η συστολή των λανθανιδίων (Lanthanides Constriction) αποτελεί ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των Lns και μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια μικρή και συνεχής μείωση στο μέγεθος των ιόντων των Lns με την αύξηση του ατομικού αριθμού (Madan, 2022). Το φαινόμενο αυτό, αποδίδεται στην ατελή θωράκιση του αυξανόμενου πυρηνικού φορτίου από τα ηλεκτρόνια της υποστιβάδας 4f. Η ισχυρότερη έλξη που ασκείται στα ηλεκτρόνια προκαλεί τη σταδιακή μείωση της ιοντικής ακτίνας κατά μήκος της σειράς (Wells & Wells, 2001) (Madan, 2022). Με τον τρόπο αυτό, μπορούν να προκληθούν μεταβολές στον βαθμό στον οποίο εμφανίζονται ορισμένες ιδιότητες (Moeller , 2013). Έτσι παράλληλα με την μικρή μείωση της ιοντικής ακτίνας, υπάρχει μια μικρή αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας των τρισθενών κατιόντων, μια μικρή μείωση στην βασικότητα των οξειδίων και των υδροξειδίων των Lns με την αύξηση των ατομικών αριθμών, καθώς και μια μικρή αύξηση στις τιμές του τυπικού δυναμικού ηλεκτροδίων E^0 (Madan, 2022).



Σχήμα Α.3.1 Ιονικές ακτίνες και ατομικοί αριθμοί των Lns (Atanassova & Kurteva, 2016).

Πίνακας Α.3.1 Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση, καταστάσεις οξείδωσης και ιονική ακτίνα λανθανιδίων (Οικονόμου, 2012) (Manglik, 2024) (Swart, Dhoble, Chopra, & Pawade, 2019).

Στοιχείο	Z	Σύμβολο	Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση	Καταστάσεις οξείδωσης	Ln3+	Ιοντική ακτίνα (Å)
Λανθάνιο	57	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	+3	[Xe]	1.061
Δημήτριο	58	Ce	[Xe] 4d ¹ f ¹ 6s ²	+3, +4	4f ¹	1.034

Στοιχείο	Z	Σύμβολο	Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση	Καταστάσεις οξειδωσης	Ln3+	Ιοντική ακτίνα (Å)
Πρασεοδύμιο	59	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	+3, +4	4f ²	1.013
Νεοδύμιο	60	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	+2, +3	4f ³	0.995
Προμήθειο	61	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	+2, +3	4f ⁴	0.979
Σαμάριο	62	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	+2, +3	4f ⁵	0.964
Ευρώπιο	63	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	+2, +3	4f ⁶	0.95
Γαδολίνιο	64	Gd	[Xe]5d ¹ 4f ⁷ 6s ²	+3	4f ⁷	0.938
Τέρβιο	65	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	+3, +4	4f ⁸	0.923
Δυσπρόσιο	66	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	+3, +4	4f ⁹	0.908
Όλμιο	67	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	+3	4f ¹⁰	0.894
Έρβιο	68	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	+3	4f ¹¹	0.881
Θούλιο	69	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	+2, +3	4f ¹²	0.87
Υττέρβιο	70	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	+2, +3	4f ¹³	0.858
Λουτέτιο	71	Lu	[Xe]5d ¹ 4f ¹⁴ 6s ²	+3	4f ¹⁴	0.85

Δ.3.4 Ιδιότητες λανθανιδίων

Δ.3.4.1 Βασικές ιδιότητες λανθανιδίων

Γενικά, τα περισσότερα Lns είναι αργυρόλευκα, δραστικά μέταλλα υψηλής πυκνότητας και υψηλών σημείων τήξης και βρασμού (Οικονόμου, 2012). Είναι ηλεκτροθετικά στη φύση τους και αντιδρούν με άλλα μέταλλα, ενώ οι ενέργειες ιονισμού τους ποικίλλουν, με ελάχιστες τιμές στα στοιχεία με άδεια, μισά και γεμάτα τροχιακά ($_{57}\text{La}$, $_{64}\text{Gd}$, $_{71}\text{Lu}$) και μέγιστες στα $_{63}\text{Eu}$ και $_{70}\text{Yb}$, τα οποία σχετίζονται με την θραύση μισής ή πλήρους στιβάδας (Swart, Dhoble, Chopra, & Pawade, 2019).



Εικόνα Α.3.2 Οξείδια λανθανιδίων (δεξιόστροφα από το πίσω αριστερά στοιχείο): Γαδολίνιο (${}_{64}\text{Gd}$), Πρασεοδύμιο (${}_{59}\text{Pr}$), Δημήτριο (${}_{58}\text{Ce}$), Λανθάνιο (${}_{57}\text{La}$), Νεοδύμιο (${}_{60}\text{Nd}$) και Σαμάριο (${}_{62}\text{Sm}$) (Ritter, 2017).

Λόγω της παρουσίας ασύζευκτων ηλεκτρονίων $4f$, τα ιόντα των λανθανιδίων (Ln^{3+}) παρουσιάζουν παραμαγνητική συμπεριφορά, με εξαίρεση τα ιόντα ${}_{57}\text{La}$ και ${}_{58}\text{Ce}$ ($4f^0$) και ${}_{71}\text{Lu}$ ($4f^{14}$) που είναι διαμαγνητικά (Swart, Dhoble, Chopra, & Pawade, 2019). Παράλληλα, οι οπτικές τους ιδιότητες καθορίζονται από τις f - f μεταπτώσεις, οι οποίες, αν και απαγορευμένες κατά Laporte, καθίστανται εν μέρει επιτρεπτές λόγω ανάμιξης με τροχιακά d . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση στενών και ευκρινών ζωνών απορρόφησης και εκπομπής στο ορατό και υπέρυθρο φάσμα, προσδίδοντας στα λανθανίδια μοναδικές ιδιότητες φωταύγειας (Swart, Dhoble, Chopra, & Pawade, 2019).

Δ.3.4.2 Αντιβακτηριακές ιδιότητες λανθανιδίων

Πέραν των βασικών τους ιδιοτήτων, REEs όπως ${}_{57}\text{La}$, ${}_{58}\text{Ce}$ κλπ., καθώς και τα οξείδια τους, αναγνωρίζονται ολοένα και περισσότερο για την αντιμικροβιακή τους δράση έναντι βακτηρίων και μυκήτων, καθώς φέρεται να μπορούν να διαταράσσουν μικροβιακή λειτουργία αλληλεπιδρώντας με αρνητικά φορτισμένα φωσφολιπίδια, λιποπολυσακχαρίτες, πεπτιδογλυκάνη βακτηριακών μεμβρανών, αυξάνοντας τη διαπερατότητα και προκαλώντας διαρροή κυτταρικού περιεχομένου, οδηγώντας τελικά σε κυτταρική βλάβη (Luong, Maruthapandi, Gedanken, & Luong, 2025).

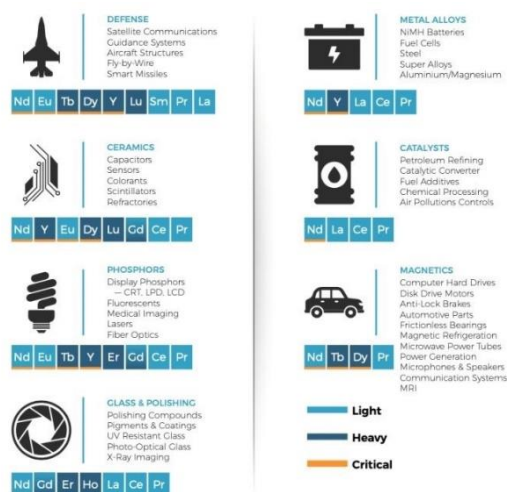
Μεταξύ άλλων, η μελέτη των Zheng et al. έδειξε έντονη κυτταροτοξική δράση των REOs έναντι των Gram (-) βακτηρίων, αλλά και κάποια επίδραση σε Gram (+) βακτήρια. Ειδικότερα, διαπιστώθηκε ότι το La_2O_3 , ως αντιπροσωπευτικό REO, έχοντας υψηλή συγγένεια σύνδεσης με τις φωσφορικές ομάδες, βιομετασχηματίζεται σε LaPO_4 στη νανο-βιοδιεπαφή προκαλώντας αποφωσφορυλίωση των φωσφολιπιδίων της μεμβράνης, μια πολύ λιγότερο διατεταγμένη διαμόρφωση αυτών και αυξήσεις στη ρευστότητα, καθώς και τη διαπερατότητα της μεμβράνης, οδηγώντας σε δομική βλάβη των κυττάρων (Zheng, et al., 2021).

Εκτός του La , πολλά REEs έχουν επιδείξει αντιβακτηριακή δράση χρησιμοποιώντας ποικίλους μηχανισμούς πέραν του αναφερόμενου, συμπεριλαμβανομένων των ${}_{39}\text{Y}$, ${}_{21}\text{Sc}$, ${}_{62}\text{Sm}$,

^{64}Gd κλπ. Μεταξύ αυτών, το ^{58}Ce έχει λάβει την μεγαλύτερη προσοχή λόγω των αναστρέψιμων οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων του μεταξύ των καταστάσεων Ce^{3+} και Ce^{4+} (Dong, et al., 2025).

Δ.3.5 Εφαρμογές σπάνιων γαιών

Τα τελευταία χρόνια, τα στοιχεία των REEs έχουν αποκτήσει ζωτικό ρόλο στην σύγχρονη ζωή, με αποτέλεσμα η καθημερινότητα των ανθρώπων να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την χρήση τους. Παρόλο που εμφανίζουν παρόμοια χημική συμπεριφορά, γεγονός που εξηγεί ένα μέρος των κοινών τους χρήσεων, η πλειονότητα των εφαρμογών τους βασίζεται στις μοναδικές ιδιότητες κάθε μεμονωμένου στοιχείου (Balaram, V., 2022).



Σχήμα Δ.3.2 Κύριες εφαρμογές των REEs (Vander Wal, Richter, & Shutlz, 2021)

Οι ιδιαίτερες φυσικές, χημικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητές των REEs, προσφέρουν πολλά τεχνολογικά πλεονεκτήματα όπως χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, υψηλή απόδοση, μείωση όγκου συσκευών, ταχύτητα, ανθεκτικότητα και θερμική σταθερότητα (Balaram, 2019), καθιστώντας τα χρήσιμα σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, από ανεπτυγμένους βιομηχανικούς τομείς έως σύγχρονες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας (Duchna & Cieřlik, 2022). Οι βασικοί τομείς αξιοποίησης τους περιλαμβάνουν εφαρμογές σε μόνιμους μαγνήτες, κράματα μετάλλων, καταλυτικά συστήματα, κεραμικά υλικά, γυαλί και στιλβωτικές ενώσεις, φωσφόρους, συστήματα άμυνας κλπ. Αυτοί οι τομείς εκτείνονται στην υγειονομική περίθαλψη, τις καταναλωτικές συσκευές, την ηλεκτρονική, τον φωτισμό, τις επικοινωνίες, τη διύλιση πετρελαίου, στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κλπ. (Nkiawete & Vander Wal, 2025).

Πέραν των παραπάνω εφαρμογών, τα REEs εξακολουθούν να αποτελούν αντικείμενο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας, ιδιαίτερα σε αναδυόμενους τομείς όπως η νανοτεχνολογία (Duchna & Cieřlik, 2022), με έμφαση στην ανάπτυξη νανοϋλικών με

αντιβακτηριακές ιδιότητες, μελέτη που αποτελεί και το κύριο αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

Πίνακας Δ.3.2 Αντιβακτηριακές εφαρμογές νανοϋλικών με REEs.

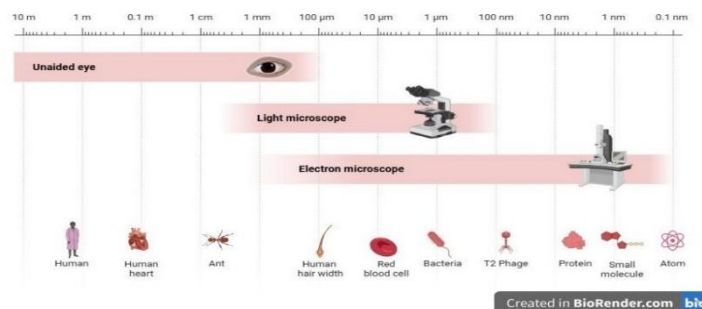
Κατηγορία	Εφαρμογή	Αποτελέσματα	Πηγή
La ₂ O ₃ NPs	<i>E. coli</i> , <i>P. aeruginosa</i>	Διατάραξη ισορροπίας Gram (-)/(+) βακτηρίων λόγω αποφωσφορυλίωσης	(Zheng, και συν., 2021)
Ανόργανα ιόντα σπάνιων γαιών (εκτός Pm)	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>A. Niger</i> , <i>P. citrinum</i> και <i>C. elegans</i>	Αντιβακτηριακές, αντιμυκητιασικές και αντιμνηματωδοκτόνες δράσεις	(Wakabayashi, et al., 2016)
CeO ₂ NPs	<i>P. aeruginosa</i>	Αναστολή βακτηριακής ανάπτυξης	(Zamani, et al., 2021)
Νανοςύνθετο Ce-doped Y	<i>P. aeruginosa</i> , <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> και <i>E. faecalis</i>	Εξαιρετική αντιβακτηριακή δράση έναντι Gram (-)/(+) βακτηρίων	(Saha, Venkatasubbu, & Sahabudeen, 2024)
NiFe ₂ O ₄ NPs με πρόσμιξη Nd	<i>S. aureus</i> , <i>B. Subtilis</i> , <i>E. coli</i> και <i>K. pneumoniae</i>	Αναστολή Gram (-)/(+) βακτηρίων	(Bhagwatwar & Wazalwar, 2026)
Multi-REO NPs	<i>S. aureus</i> , <i>B. cereus</i> , <i>E. coli</i> , <i>C. albicans</i> και <i>A. niger</i>	Αντιμικροβιακή και αντιμυκητιασική δράση	(Anis, Gamal, Emam, Fadl, & Fatah, 2025)

Δ.4 ΒΑΚΤΗΡΙΑ

Δ.4.1 Εισαγωγή στα βακτήρια

Τα βακτήρια είναι μονοκύτταροι, προκαρυωτικοί μικροοργανισμοί (0.2 - 10 μm), που συναντώνται ευρέως σε κάθε είδους βιότοπο (έδαφος, νερό), ενώ αποτελούν συμβιωτικά ή παρασιτικά μέλη άλλων οργανισμών (Vijayaraghavan & Yun, 2008). Παρόλο που μοιάζουν σχετικά απλές μορφές ζωής, στην πραγματικότητα είναι εξελιγμένοι και ιδιαίτερα προσαρμόσιμοι μικροοργανισμοί. Η ικανότητά τους να επιβιώνουν σε ποικίλα και

μεταβαλλόμενα περιβάλλοντα οφείλεται στη μεγάλη προσαρμοστικότητά τους, η οποία επιτυγχάνεται μέσω της φυσικής επιλογής αυθόρμητων μεταλλάξεων (Davis, Woods, & Niesel, 1996).



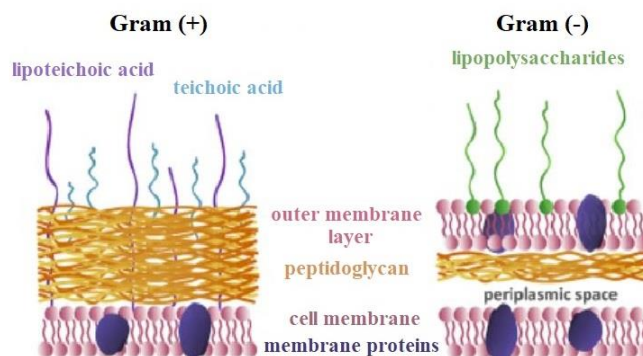
Σχήμα Δ.4.1 Κλίμακα μεγεθών και διακριτική ικανότητα διαφορετικών οπτικών μέσων (BioRender, n.d).

Με βάση το σχήμα τους διακρίνονται σε ραβδοειδή (π.χ. *Bacillus*), σπειροειδή (π.χ. *Rhodospirillum*), νηματοειδή (π.χ. *Sphaerotilus*) και σφαιροειδή (π.χ. *Streptococcus*) (Vijayaraghavan & Yun, 2008). Πέραν της μορφολογίας, ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες στην ανάλυση και διαφοροποίηση των βακτηριακών ειδών είναι η σύνθεση του κυτταρικού τοιχώματος και κατ' επέκταση η ευαισθησία τους στα αντιβιοτικά (Tetteh, Matthäus, & Hernandez-Vargas, 2020). Το κυτταρικό τοίχωμα των βακτηρίων είναι μια σύνθετη πολυστρωματική δομή που παρέχει αντοχή, ακαμψία και τα προστατεύει από οσμωτική ρήξη και μηχανική βλάβη, προστατεύοντάς τα από το μεταβαλλόμενο και συχνά δυσμενές περιβάλλον τους (Tripathy, Sen, Su, & Briscoe, 2017). Τα περισσότερα βακτήρια διαθέτουν κυτταρικό τοίχωμα το οποίο σύμφωνα με την δομή, τα συστατικά και τις λειτουργίες του μπορεί να ανήκει σε μια από τις δύο κατηγορίες: θετικό κατά Gram (Gram (+)) κυτταρικό τοίχωμα ή αρνητικό κατά Gram (Gram(-)) κυτταρικό τοίχωμα (Silhavy, Kahne, & Walker, 2010).

Δ.4.2 Διαχωρισμός βακτηρίων κατά Gram

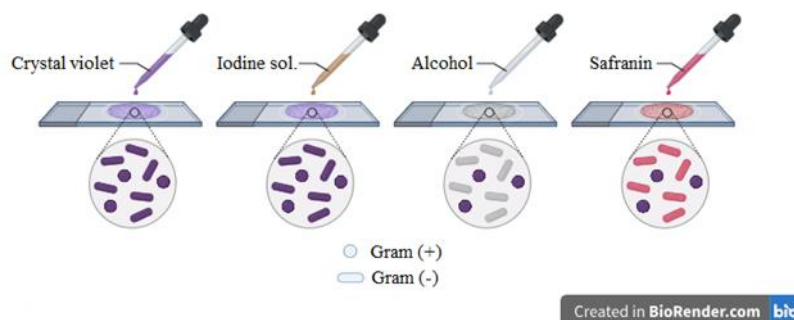
Το κυτταρικό τοίχωμα των Gram (+) βακτηρίων αποτελείται κυρίως από ένα παχύ στρώμα (20-80 nm) πεπτιδογλυκάνης ή μουρεΐνης (έως 90% του κυτταρικού τοιχώματος) (Davis, Woods, & Niesel, 1996) καθώς και άλλα συστατικά όπως τα τοιχωματικά τειχοϊκά οξέα (WTAs), τα οποία είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα με την πεπτιδογλυκάνη, καθώς και τα λιποτεϊχοϊκά οξέα (LTAs), τα οποία μπορούν να προκύψουν από την ομοιοπολική σύνδεση των τειχοϊκών οξέων με λιπίδια και βρίσκονται αγκυρωμένα στην κυτταρική μεμβράνη (Silhavy, Kahne, & Walker, 2010). Τα WTAs προσδίδουν ένα συνολικά αρνητικό φορτίο στην

επιφάνεια του κυττάρου των Gram (+) βακτηρίων, λόγω της παρουσίας φωσφορικών ομάδων (Vijayaraghavan & Yun, 2008).



Σχήμα Λ.4.2 Σχηματική αναπαράσταση των κυτταρικών τοιχωμάτων των Gram (+) και Gram (-) βακτηρίων (Pajerski, et al., 2019).

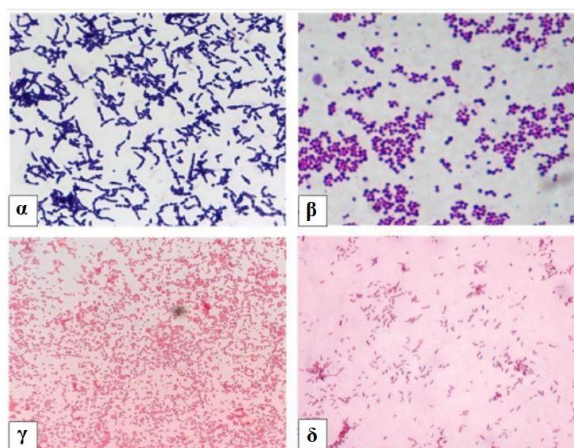
Σε αντίθεση με τα Gram (+) βακτήρια, τα Gram (-) βακτήρια έχουν πιο σύνθετο περίβλημα αποτελούμενο από τρία στρώματα: 1^{ον} την εσωτερική μεμβράνη (διπλοστιβάδα φωσφολιπιδίων), 2^{ον} ένα πολύ λεπτό κυτταρικό τοίχωμα πεπτιδογλυκάνης (έως 10% του κυτταρικού τοιχώματος) και 3^{ον} την εξωτερική μεμβράνη (7.5 - 10 nm). Η εξωτερική μεμβράνη απαρτίζεται από φωσφολιπίδια εσωτερικά και λιποπολυσακχαρίτες (LPS) εξωτερικά, καθώς και πρωτεΐνες (π.χ. πορίνες) (Breijyeh, Jubeh, & Karaman, 2020). Η παρουσία φωσφορικών και καρβοξυλικών ομάδων, ως συστατικά των λιποπολυσακχαριτών, προσδίδουν ένα συνολικό αρνητικό φορτίο στο Gram (-) κυτταρικό τοίχωμα (Vijayaraghavan & Yun, 2008). Αυτή η εξωτερική μεμβράνη αποτελεί βασικό παράγοντα στην προστασία των Gram (-) βακτηρίων και στην διάκριση τους από τα Gram (+) βακτήρια (Breijyeh, Jubeh, & Karaman, 2020).



Σχήμα Λ.4.3 Διαδικασία χρώσης κατά Gram (BioRender, n.d).

Η ταξινόμηση αυτή βασίζεται στη διαφορική μέθοδο χρώσης, που αναπτύχθηκε το 1884 από τον Hans.-C. Gram. Οι δύο διαφορετικοί τύποι κυτταρικού τοιχώματος μπορούν να αναγνωριστούν στο εργαστήριο με μια διαφορική χρώση, γνωστή ως χρώση κατά Gram (Gram Stain), η οποία αποτελεί ευρέως την πιο χρησιμοποιούμενη διαφορική χρώση στη βακτηριολογία, χρησιμοποιώντας τέσσερα αντιδραστήρια: κρυσταλλικό ιώδες ως κύρια

χρωστική, διάλυμα ιωδίου ως στερεωτικό χρώσης, αιθανόλη ως αποχρωματιστής και σαφρανίνη ως χρωστική αντιθέσεως. Κατά το στάδιο της αποχρωμάτισης, η αιθανόλη αφαιρεί το σύμπλοκο κρυσταλλικού ιώδους/διαλύματος ιωδίου από το λεπτό στρώμα της πεπτιδογλυκάνης των Gram (-) αλλά όχι από το παχύ στρώμα των Gram (+). Έτσι, τα Gram (+) διατηρούν το ιώδες χρώμα, ενώ τα Gram (-) βάφονται ροζ/κόκκινα από τη σαφρανίνη (Paray, Singh, Mir, & Kaur, 2023).



Εικόνα Δ.4.1 Διαφορετικοί τύποι κυτταρικής μορφολογίας των Gram (+) στέλεχος σε ραβδοειδή (α) και σφαιροειδή μορφή (β), Gram (-) στέλεχος σε ραβδοειδή (γ) και σφαιροειδή μορφή (δ) (Mohamad & Mohd Nor, 2019).

Δ.4.3 Βακτηριακή αντοχή

Οι αντιβακτηριακοί παράγοντες παίζουν κρίσιμο ρόλο στην πρόληψη και τη θεραπεία διαφόρων μολυσματικών ασθενειών που προκαλούνται από παθογόνα βακτήρια, αναστέλλοντας την ανάπτυξη τους και οδηγώντας τα, τελικά, σε κυτταρικό θάνατο (Bedair, Hamed, & Mansour, 2024). Η χρήση τους χαρακτηρίζεται από ευρύ φάσμα εφαρμογών, τόσο σε ιατρικό όσο και σε μη ιατρικό περιβάλλον, σε βιομηχανίες τροφίμων, φαρμακευτικές βιομηχανίες, φάρμακα (π.χ. αντιβιοτικά), κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, απολυμαντικά προϊόντα, αποστείρωση νερού κλπ. (Kanungo & Acharya, 2023).

Παρόλο που η αξία των αντιβακτηριακών παραγόντων είναι ιδιαίτερα σημαντική, η αποτελεσματικότητά τους απειλείται διαρκώς (Parvin, Joo, & Mandal, 2025) καθώς η θεραπευτική τους δράση στοχεύει σε συγκεκριμένες βακτηριακές διεργασίες, όπως η αναστολή της σύνθεσης του κυτταρικού τοιχώματος, η παρεμβολή στην παραγωγή πρωτεϊνών και η διατάραξη του μηχανισμού αντιγραφής του DNA (Gupta, Mumtaz, Li, Hussain, & Rotello, 2019). Συγκεκριμένα, τα αντιβιοτικά αποτελούν την κύρια κλινική θεραπεία για παθογόνες βακτηριακές λοιμώξεις (Yan, Wang, & Gao, 2023). Ωστόσο, η υπερβολική και ακατάλληλη χρήση τους τις τελευταίες δεκαετίες, τα ανεπαρκή μέτρα ελέγχου των λοιμώξεων, η

περιορισμένη ανάπτυξη νέων αντιβιοτικών σε συνδυασμό με την προσαρμοστικότητα των βακτηρίων που τους επιτρέπει να αναπτύσσουν εξελιγμένους μηχανισμούς αντοχής, έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη ανθεκτικών βακτηριακών στελεχών και κατ' επέκταση σε μια κλιμακούμενη κρίση βακτηριακής αντοχής στα αντιβιοτικά (Parvin, Joo, & Mandal, 2025).

Δ.4.4 Νανοϋλικά ως αντιβακτηριακοί παράγοντες

Τα νανοϋλικά έχουν αναδειχθεί ως ένα πολλά υποσχόμενο μέσο που μπορεί να παρέχει νέες δυνατότητες στην αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, είτε ενισχύοντας την αποτελεσματικότητα των υπαρχόντων αντιβιοτικών, είτε παρακάμπτοντας τους μηχανισμούς αντοχής των βακτηρίων, εισάγοντας νέες αντιβακτηριακές μεθόδους (Gao & Zhang, 2021). Η αντιβακτηριακή τους δράση οφείλεται κυρίως στις μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες της νανομετρικής κλίμακας, στην ρυθμιζόμενη χημεία της επιφάνειας και στην ικανότητα τους να αλληλεπιδρούν αποτελεσματικά με βιολογικά συστήματα σε μοριακό επίπεδο (Parvin, Joo, & Mandal, 2025), μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων, αλληλεπιδράσεων υποδοχέα-υποκαταστάτη και δυνάμεων van der Waals (Thakur, Ganesan, & Dutta, 2026).

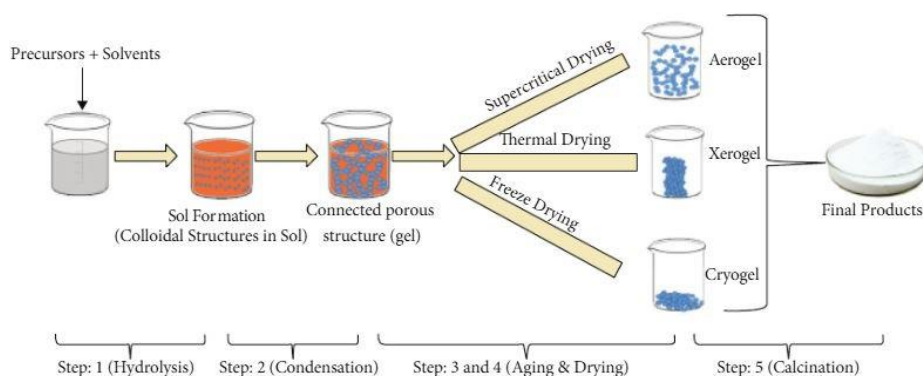
Η επίδραση των νανοϋλικών έναντι στα βακτήρια εμφανίζεται μέσω ποικίλων συνεργιστικών και πολυπαραγοντικών μηχανισμών που περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, την αλληλεπίδραση τους με το κυτταρικό τοίχωμα και τη μεμβράνη, όπου τα θετικά φορτισμένα νανοϋλικά μπορούν να αλληλεπιδράσουν επιλεκτικά με τις βακτηριακές μεμβράνες, λόγω του γενικά πιο ισχυρού αρνητικού επιφανειακού φορτίου συγκριτικά με τα υπόλοιπα κύτταρα, διαταράσσοντας την και προκαλώντας διαρροή ενδοκυτταρικού περιεχομένου (Thakur, Ganesan, & Dutta, 2026) (Gupta, Mumtaz, Li, Hussain, & Rotello, 2019). Επίσης, με την παραγωγή δραστικών μορφών οξυγόνου (ROS), προκαλώντας οξειδωτικό στρες εντός των βακτηριακών κυττάρων, βλάπτοντας βασικά βιομόρια όπως λιπίδια, πρωτεΐνες και DNA και οδηγώντας, τελικά, σε κυτταρικό θάνατο (Mouzakis, Panagopoulos, Papazoglou, & Petrakis, 2025). Επιπλέον μηχανισμοί αφορούν την διείσδυση στην κυτταρική μεμβράνη, την αναστολή της πρωτεϊνικής σύνθεσης και την βλάβη του DNA, την βλάβη στις μεταβολικές οδούς και την αναστολή σχηματισμού του βιοφίλμ (Balderrama-González, et al., 2021). Τέλος, μελέτες έχουν δείξει ότι ο συνδυασμός νανοϋλικών με συμβατικά αντιβιοτικά μπορεί να αποκαταστήσει την αποτελεσματικότητα των αντιβιοτικών έναντι ανθεκτικών στελεχών ενισχύοντας την πρόσληψη φαρμάκων ή αναστέλλοντας τις οδούς αντοχής των βακτηρίων. Ωστόσο, οι προκλήσεις παραμένουν και στην περίπτωση των νανοϋλικών, καθώς πρέπει να ξεπεράσουν

ανησυχίες που σχετίζονται με την τοξικότητα, τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις και την παραγωγή μεγάλης κλίμακας (Parvin, Joo, & Mandal, 2025).

Δ.5 ΜΕΘΟΔΟΣ SOL-GEL

Δ.5.1 Γενικές αρχές μεθόδου sol-gel

Το 1844, ο Ebelmen ανέφερε την πρώτη σύνθεση πυριτίας από αλκοξείδιο του πυριτίου. Έκτοτε η sol-gel ή «υγρή χημεία» συνιστά μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο, τόσο σε ερευνητικό όσο και σε βιομηχανικό τομέα, για τη σύνθεση ενός εκτενούς φάσματος καινοτόμων νανοσύνθετων υλικών, συμπεριλαμβανομένων των οργανικών-ανόργανων υβριδικών υλικών (Pelaez-Vargas, et al., 2012). Χρησιμοποιείται για την παρασκευή μεμβρανών, νανο/μικροσωματιδίων, ινών, πηκτωμάτων και σκόνων (powder), τόσο υαλωδών όσο και κρυσταλλικών, που εφαρμόζονται σε ποικίλους τομείς, όπως ο βιοϊατρικός, ο ενεργειακός, ο αεροδιαστημικός, η κατάλυση, η ηλεκτρονική, η οπτοηλεκτρονική κλπ. (Bifulco, et al., 2024) (Zarkov, 2024). Είναι μια απλή μέθοδος που δεν απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες, ενώ τα υλικά που συντίθενται με αυτήν παρουσιάζουν υψηλή καθαρότητα (99.99%), ομοιογένεια και ελεγχόμενη κατανομή μεγέθους των σωματιδίων τους σε νανοκλίμακα (Pelaez-Vargas, και συν., 2012).



Σχήμα Δ.5 Σχηματική αναπαράσταση της πορείας σύνθεσης της μεθόδου sol-gel, των διεργασιών ξήρανσης και των τελικών προϊόντων σε κάθε περίπτωση (Bokon, και συν., 2021).

Η πορεία σύνθεσης ενός υλικού με τη μέθοδο sol-gel ακολουθεί την προσέγγιση «από κάτω προς τα πάνω» (Bottom-Up) και εξελίσσεται με την εκτέλεση μιας σειράς διαδοχικών μη αναστρέψιμων χημικών αντιδράσεων (Bokon, et al., 2021). Η διαδικασία συνιστά την παρασκευή ενός ομοιογενούς διαλύματος (sol), όπου ανόργανες πρόδρομες ουσίες (συνήθως

αλκοξειδια μετάλλων) διαλύονται σε κατάλληλο οργανικό ή υδατικό διαλύτη (π.χ. νερό, αλκοόλη) (Bartino, 2024). Οι θεμελιώδεις αντιδράσεις που καθορίζουν την σταδιακή μετάβαση του κolloειδούς διαλύματος σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο πηκτώματος (gel), που περιλαμβάνει τόσο υγρή όσο και στερεή φάση, είναι η υδρόλυση και η συμπύκνωση (Niculescu, et al., 2024).

- *Υδρόλυση*: Πραγματοποιείται πυρηνόφιλη επίθεση από το O_2 του H_2O στο μεταλλικό αλκοξείδιο, με αποτέλεσμα την ταυτόχρονη απομάκρυνση της λειτουργικής ομάδας του αλκοξειδίου και τον σχηματισμό της λειτουργικής ομάδας της αλκοόλης ($M - OH$) (Navas, Fuentes, Castro-Alvarez, & Chavez-Angel, 2021).



- *Συμπύκνωση ή πολυσυμπύκνωση*: Σχηματίζεται ένα πολυμερές δίκτυο, κατασκευασμένο από δεσμούς μεταλλικών οξειδίων ως αποτέλεσμα της απομάκρυνσης του διαλύτη (H_2O ή αλκοόλη) για το σχηματισμό ενός sol. Καθώς το πολυμερές δίκτυο μεγαλώνει, το ιξώδες του διαλύματος αυξάνεται και σχηματίζεται μια πορώδης δομή εντός της υγρής φάσης (gel) (Navas, Fuentes, Castro-Alvarez, & Chavez-Angel, 2021).



Όπου M = μέταλλο, $X = H$ ή αλκυλική ομάδα (C_nH_{2n+1}).

- *Γήρανση*: η πολυσυμπύκνωση συνεχίζεται εντός του τοπικού διαλύματος μαζί με την καταβύθιση του δικτύου πηκτώματος (Navas, Fuentes, Castro-Alvarez, & Chavez-Angel, 2021).

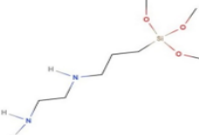
Με την απομάκρυνση διαλύτη, μπορεί να προκύψουν σημαντικές αλλαγές στη δομή του gel. Εάν η δομή διατηρηθεί, σχηματίζεται αερογέλη (aerogel) αντίθετα, εάν η δομή "καταρρεύσει", σχηματίζεται ξερογέλη (xerogel). Τέλος, στην περίπτωση που ο διαλύτης απομακρυνθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιείται ο όρος κρυογέλη (cryogel) (Navas, Fuentes, Castro-Alvarez, & Chavez-Angel, 2021).

Δ.5.2 Πρόδρομες ενώσεις οργανοσιλανίων

Οι πρόδρομες ουσίες που χρησιμοποιούνται κατά την μέθοδο sol-gel, αποτελούν ουσιαστικά τα δομικά στοιχεία σύνθεσης και πρέπει είναι διαλυτά στα μέσα αντίδρασης, καθώς και αρκετά αντιδραστικά ώστε να συμμετέχουν στην διαδικασία σχηματισμού gel (Liu, Tian, & Liao, 2020). Τα οργανοσιλάνια χρησιμοποιούνται ευρέως ως πρόδρομες ουσίες στη σύνθεση

διαφόρων υλικών, συμπεριλαμβανομένων των SACA και SECA, λόγω της ικανότητας τους να συμμετέχουν σε αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης, σχηματίζοντας ομάδες σιλανόλης (Si-OH), οι οποίες μπορούν περαιτέρω να συμπυκνωθούν σχηματίζοντας δεσμούς σιλοξανίου (Si-O-Si) και οδηγώντας στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου πυριτικού δικτύου με λειτουργικές οργανικές ομάδες στην επιφάνεια. Η επιλογή των οργανοσιλανίων γίνεται με βάση τον τύπο και τον αριθμό των λειτουργικών ομάδων, ανάλογα με τις επιθυμητές εφαρμογές (Arkles, 2014) (Bokon, και συν., 2021). Παραδείγματα οργανοσιλανίων είναι το 3-αμινο-προπυλο-τριαιθοξείδιο του πυριτίου (APTEOS), το (Τρι-μεθοξυ-σιλilo)-προπυλο-αιθυλενοδιαμίνη (EDAPTEOS), το 3-[2-(2-αμινο-αιθυλαμινο)-αιθυλαμινο]προπυλο-τριμεθοξείδιο του πυριτίου (TAPTMOS), το 3-Γλυκιδ-οξυ-προπυλο-τριμεθοξυ-σιλάνιο (GPTMS ή GLYMO) κλπ.

Πίνακας Δ.5 Χημικές ενώσεις και λειτουργικές ομάδες των APTEOS, EDAPTEOS, TAPTMOS και GPTMS.

Πρόδρομη ουσία	Χημική ένωση	Λειτουργική ομάδα
APTEOS [(3-Aminopropyl)triethoxysilane]		Πρωτοταγής (-NH ₂) αμινομάδα
EDAPTEOS [N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine]		Διαμίνη: μία πρωτοταγής (-NH ₂) και μία δευτεροταγής (-NH-) ομάδες αμίνης
TAPTMOS [3-[2-(2-Aminoethylamino)ethylamino]propyl-trimethoxysilane]		Τριαμίνη: πρωτοταγής (-NH ₂) και δύο δευτεροταγείς (-NH-) ομάδες αμίνης
GPTMS [(3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilane]		Εποξειδική ομάδα (οξιρανικός δακτύλιος)

Δ.6 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

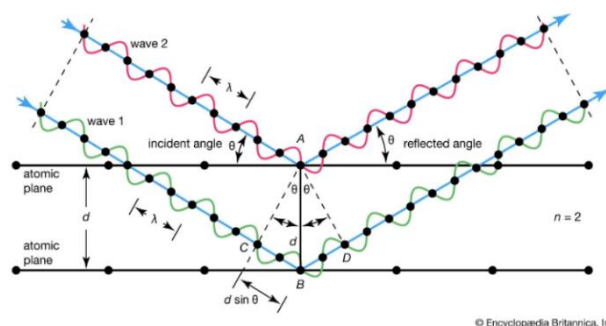
Δ.6.1 Περίθλαση ακτίνων X

Οι ακτίνες X αποτελούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, η οποία χρησιμοποιείται ως μέσο αλληλεπίδρασης με τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στιβάδων,

επιτρέποντας την μελέτη της ατομικής διάταξης των κρυσταλλικών δομών (Temenoff & Mikos, 2017). Το μήκος κύματος των ακτίνων X τυπικά κυμαίνεται μεταξύ 10^{-5} έως $100 \text{ \AA}$ (Skoog, Holler, & Crouch, 2007), ωστόσο η φασματομετρία ακτίνων-X συνήθως περιορίζεται σε ένα στενότερο εύρος (περίπου 0.5 έως $50 \text{ \AA}$), παρόμοιο με την απόσταση μεταξύ των ατόμων σε ένα στερεό.

Δ.6.1.1 Βασικές αρχές περίθλασης ακτίνων X

Η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD), αποτελεί μια μη καταστροφική αναλυτική μέθοδο για την ανάλυση των ιδιοτήτων των υλικών, όπως η σύνθεση της φάσης, η δομή, η υφή κλπ., σε δείγματα με μορφή σκόνης, σε στερεά ή υγρά (Ermrich & Detlef, 2011). Βασίζεται στην κυματική φύση της ακτινοβολίας και εξετάζει τον τρόπο με τον οποίο τα κύματα ανακλώνται από τα άτομα μιας διατεταγμένης διάταξης ενός υλικού. Μέσω της τεχνικής αυτής καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των υλικών, ο υπολογισμός των κρυσταλλικών επιπέδων μέσω των δεικτών Miller, καθώς και του μεγέθους των μοναδιαίων κυψελών (Temenoff & Mikos, 2017).



Σχήμα Δ.6.1 Περίθλαση Bragg (Britannica Editors, 2024).

Η περίθλαση των ακτίνων X προκύπτει από τη σκέδαση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από τα άτομα της επιφάνειας ενός στερεού, υπό συνθήκες που ευνοούν την ενισχυτική συμβολή των κυμάτων. Για να επιτευχθεί αυτό, απαιτείται τα σκεδαζόμενα κύματα να διαθέτουν το ίδιο μήκος κύματος (λ) και πλάτος (A), παραμένοντας σε πλήρη συμφωνία φάσης τόσο πριν όσο και μετά την αλληλεπίδρασή τους με το υπό εξέταση υλικό. Αυτό συμβαίνει μόνο αν η διαφορά της συνολικής απόστασης που διανύεται από τα κύματα, αντιστοιχεί σε έναν ακέραιο αριθμό n του μήκους κύματος (**Σχ. Δ.6.1**). Σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση, τα κύματα αποκτούν διαφορά φάσης, με αποτέλεσμα να αλληλοαναιρούνται μέσω του φαινομένου της καταστρεπτικής συμβολής (Temenoff & Mikos, 2017). Αυτές οι σκεδάσεις συμβαίνουν μόνο υπό ορισμένες συνθήκες που ικανοποιούν την συνθήκη του νόμου Bragg (**Εξ. 3**).

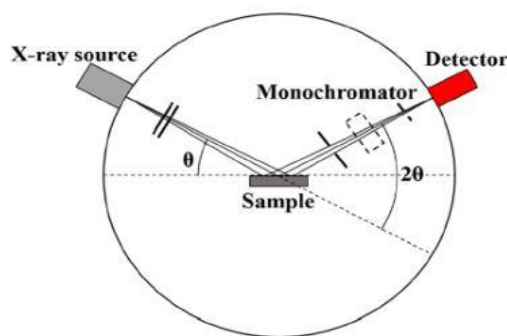
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (3)$$

Όπου λ το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, θ η γωνία περίθλασης και d_{hkl} η απόσταση μεταξύ των επιπέδων του κρυστάλλου.

Τα πειραματικά δεδομένα της περίθλασης ακτίνων X παρουσιάζονται υπό τη μορφή διαγράμματος, όπου απεικονίζεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (άξονας y) σε συνάρτηση με τη γωνία περίθλασης 2θ (άξονας x). Οι κορυφές που εμφανίζονται αντιστοιχούν στις γωνίες εκείνες που πληρούν τις προϋποθέσεις του νόμου του Bragg για τα συγκεκριμένα κρυσταλλικά επίπεδα του δείγματος. (Temenoff & Mikos, 2017) Η αναγνώριση των φάσεων επιτυγχάνεται συγκρίνοντας το περιθλασίγραμμα που λαμβάνεται από το δείγμα με τα πρότυπα μιας βάσης δεδομένων αναφοράς (Ermrich & Detlef, 2011).

Δ.6.1.2 Οργανολογία περιθλασίμετρου ακτίνων-X

Η οργανολογία ενός περιθλασίμετρου ακτίνων-X αποτελείται από μια σειρά βασικών εξαρτημάτων, συμπεριλαμβανομένων της πηγής, της διάταξης που περιορίζει την περιοχή του μήκους κύματος της εισερχόμενης ακτινοβολίας (μονοχρωμάτορας), τον περιστρεφόμενο δειγματοφορέα, τον ανιχνευτή ή μεταλλάκτη της ακτινοβολίας και το σύστημα επεξεργασίας και ανάγνωσης του αναλυτικού σήματος (H/Y) (Skoog, Holler, & Crouch, 2007).



Σχήμα Δ.6.2 Σχηματική αναπαράσταση οργανολογίας περιθλασίμετρου ακτίνων-X (Jung, Jeong, Park, Shin, & Jeong, 2022).

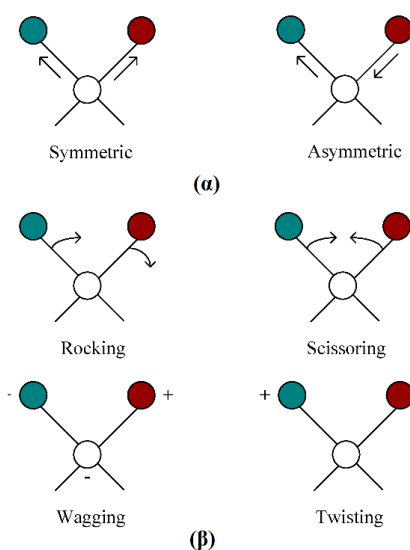
Δ.6.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου

Δ.6.2.1 Βασικές αρχές φασματοσκοπίας υπερύθρου

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (Infrared Spectroscopy IR, FT-IR), αποτελεί μια μη καταστροφική αναλυτική τεχνική που μελετά την αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας με την ύλη, εστιάζοντας στο εύρος συχνοτήτων του μέσου-IR που κυμαίνεται από 4000 έως

400 cm^{-1} . Η βασική προϋπόθεση ώστε ένα μόριο να εμφανίσει απορρόφηση στο υπέρυθρο, είναι η μεταβολή της διπολικής του ροπής κατά τη διάρκεια της μοριακής δόνησης, σύμφωνα με τον κανόνα επιλογής για τις μεταβάσεις IR. Τα μόρια που παρουσιάζουν τέτοια μεταβολή χαρακτηρίζονται ενεργά στο υπέρυθρο (Kumar, Khandelwa, Gupta, Kumar, & Rani, 2019).

Όταν η συχνότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας ταυτίζεται με τη συχνότητα της δόνησης ενός μοριακού δεσμού τότε υπάρχει ενισχυτική αλληλεπίδραση, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του πλάτους της ταλάντωσης του δεσμού, ενώ η συχνότητα δόνησής του παραμένει αμετάβλητη. Επομένως, το μόριο αυτό εμφανίζει χαρακτηριστική απορρόφηση στη συγκεκριμένη συχνότητα. Καθώς ένα δείγμα περιέχει ποικιλία χημικών δεσμών, καθένας από τους οποίους εκτελεί διαφορετικούς τύπους δονήσεων (Σχ. Α.6.3), η απορρόφηση λαμβάνει χώρα σε ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος, ανάλογα με τη χημική δομή του μορίου (Temenoff & Mikos, 2017).



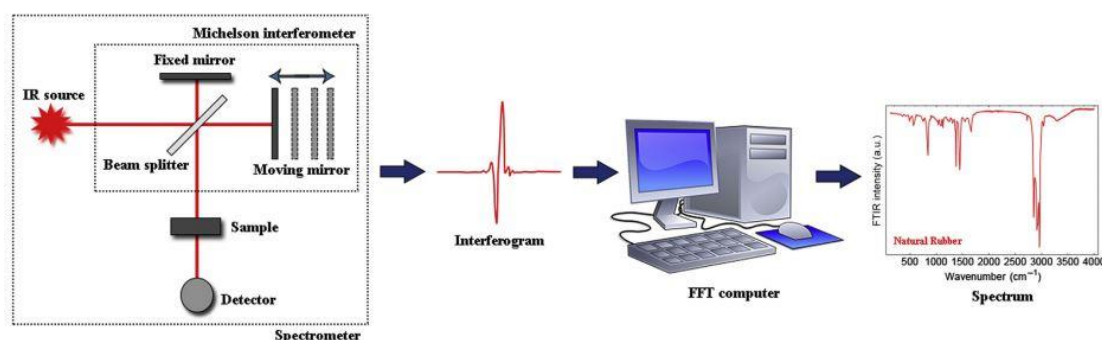
Σχήμα Α.6.3 Είδη μοριακών δονήσεων (α) δονήσεις τάσης και (β) δονήσεις κάμψης (Yu, et al., 2019).

Τα πειραματικά δεδομένα φασματοσκοπίας μέσου υπέρυθρου παρουσιάζονται υπό τη μορφή διαγράμματος, όπου απεικονίζεται η απορρόφηση (Absorbance) ή διαπερατότητα (%T) (άξονας y) σε συνάρτηση κυματάριθμου (cm^{-1})(άξονας x). Το φάσμα απορρόφησης στο υπέρυθρο χωρίζεται σε δύο κύριες ζώνες, ανάλογα με τον τύπο των πληροφοριών που παρέχουν. Η περιοχή του φάσματος κάτω από τα 1400 cm^{-1} ονομάζεται «περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος» και αποδίδει κορυφές απορρόφησης που είναι σχετικά δύσκολο να προσδιοριστούν, αλλά μοναδικές για συγκεκριμένες χημικές ενώσεις. Η περιοχή πάνω από τα 1400 cm^{-1} ονομάζεται «διαγνωστική περιοχή ή περιοχή λειτουργικής ομάδας», καθώς από

αυτήν είναι συχνά ευκολότερο να εξαχθούν συγκεκριμένες λεπτομέρειες σχετικά με τις λειτουργικές ομάδες (El-Azazy, El-Shafie, & Al-Saad, 2023).

Δ.6.2.2 Οργανολογία φασματόμετρου υπέρυθρου

Η λειτουργία ενός τυπικού φασματόμετρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), βασίζεται στην χρήση μιας πηγής υπέρυθρης ακτινοβολίας και ενός συμβολόμετρου Michelson. Η πηγή εκπέμπει ταυτόχρονα όλες τις συχνότητες, οι οποίες μέσω του συμβολόμετρου δημιουργούν σήματα συμβολής που μεταδίδονται μέσω της αλληλεπίδρασης με το δείγμα. Τα σήματα αυτά καταγράφονται από έναν ανιχνευτή και αφού περάσουν από τον επεξεργαστή για την εφαρμογή του μαθηματικού μετασχηματισμού Fourier, μετατρέπονται στο τελικό υπέρυθρο φάσμα (Petry, και συν., 2019).



Σχήμα Δ.6.4 Σχηματική αναπαράσταση φασματόμετρου FT-IR (Petry, et al., 2019).

Δ.6.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X

Δ.6.3.1 Βασικές αρχές φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για την ανάλυση της χημικής σύστασης της επιφάνειας (στοιχειακή ανάλυση) (Leng, Yang, 2013). Κατά την τεχνική αυτή, το δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες X ($< 6 \text{ keV}$) και αναλύεται η κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων (Stevie & Donley, 2020). Τα φωτοηλεκτρόνια που εκπέμπονται, είναι το αποτέλεσμα της πλήρους μεταφοράς της ενέργειας των ακτίνων X σε ένα ηλεκτρόνιο στο επίπεδο του πυρήνα (Εξ. 4) και παρουσιάζουν χαρακτηριστικά ενεργειακά επίπεδα, αποκαλύπτοντας τη φύση των χημικών στοιχείων των εξεταζόμενων δειγμάτων. Τα χαρακτηριστικά αυτά ηλεκτρόνια μπορούν να διαφύγουν μόνο από τα ανώτατα ατομικά

στρώματα του στερεού (≤ 10 nm) λόγω της σχετικά χαμηλής τους ενέργειας (20 - 2000 eV) (Stevie & Donley, 2020) (Leng, Yang, 2013).

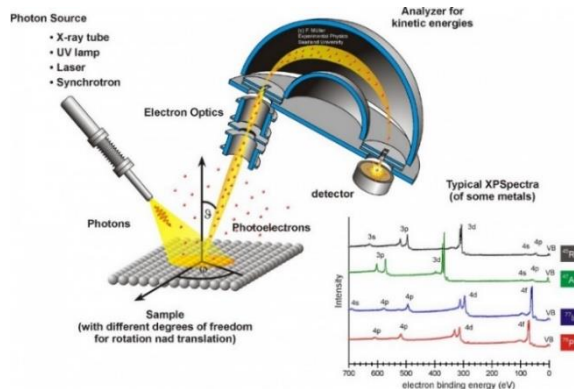
$$E_B = h\nu - E_K - \Phi_{\text{spec}}. \quad (4)$$

Όπου E_B η ενέργεια σύνδεσης του φωτοηλεκτρονίου του ατόμου, h η σταθερά του Planck, ν η συχνότητα, E_K η κινητική ενέργεια του φωτοηλεκτρονίου και Φ η παράμετρος που αντιπροσωπεύει την ενέργεια που απαιτείται για να διαφύγει ένα ηλεκτρόνιο από την επιφάνεια ενός υλικού. Οι ενέργειες σύνδεσης των ατομικών ηλεκτρονίων έχουν χαρακτηριστικές τιμές, και είναι αυτές που χρησιμοποιούνται για την αναγνώριση στοιχείων (Leng, Yang, 2013).

Ένα τυπικό φάσμα XPS είναι ένα διάγραμμα έντασης των ακτίνων X σε φωτόνια ανά δευτερόλεπτο (counts per second – cps) σε συνάρτηση με την ενέργεια δεσμού (binding energy σε eV). Τα φωτοηλεκτρόνια εκτοξεύονται από διαφορετικά ηλεκτρονικά κελύφη και υποκελύφη. Κάθε κορυφή ενέργειας σύνδεσης επισημαίνεται ως σύμβολο στοιχείου μαζί με ένα σύμβολο κελύφους, όπου εκπέμφθηκε το φωτοηλεκτρόνιο, ενώ αυτά που εκπέμπονται από τα υποκελύφη p, d και f επισημαίνονται συνήθως με έναν επιπλέον αριθμό κλάσματος (Leng, Yang, 2013).

Δ.6.3.2 Οργανολογία φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X

Ένα όργανο XPS περιέχει μια πηγή ακτίνων X, έναν δειγματοφορέα, φακούς εξαγωγής, έναν αναλυτή και έναν ανιχνευτή που στεγάζονται σε ένα περιβάλλον εξαιρετικά υψηλού κενού. Αυτό συμβαίνει διότι τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια δεν πρέπει να διασκορπίζονται από τα μόρια του αέρα κατά τη μεταφορά τους στον αναλυτή, καθώς και για να μειωθεί η επιφανειακή μόλυνση που εμφανίζεται εντός του θαλάμου (Stevie & Donley, 2020).



Σχήμα Δ.6.5 Σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής πειραματικής διάταξης XPS και των φασμάτων (Müller, n.d.).

Δ.6.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

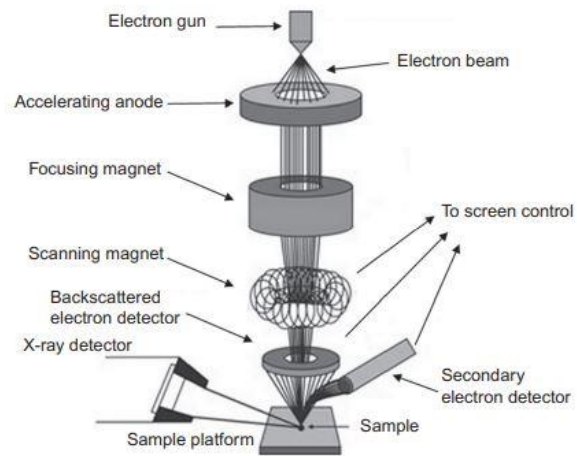
Δ.6.4.1 Βασικές αρχές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) παρέχει απεικόνιση εικόνων πολύ υψηλής ανάλυσης άνω των 50.000 μεγεθύνσεων, επιτρέποντας τη μελέτη από την μικρο- έως νανομετρική κλίμακα (Ramchandani, Rath, & Goyal, 2023). Η λειτουργία ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, βασίζεται στην χρήση μιας λεπτής εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων που σαρώνει την επιφάνεια του υλικού, για να αποκαλύψει λεπτομερή χαρακτηριστικά σχετικά με την τοπογραφία, την μορφολογία και τη χημεία αυτής, καθώς και να παρέχει πληροφορίες σχετικά με την τρισδιάστατη δομή (Webb & Holgate, 2003) (Raghavendra & Pullaiah, 2018).

Κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα, λαμβάνουν χώρα δύο θεμελιώδεις τύποι σκέδασης, η ελαστική και η ανελαστική. Στην πρώτη περίπτωση, τα ηλεκτρόνια αλλάζουν κατεύθυνση χωρίς να χάσουν την ενέργειά τους, ενώ πολλές φορές καταφέρνουν να εξέλθουν από το υλικό ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons, BSE), ενώ στην δεύτερη περίπτωση, τα ηλεκτρόνια μεταφέρουν την ενέργεια τους στα άτομα της επιφάνειας, εκπέμποντας είτε δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons, SE), είτε Auger ή ακτίνες X κλπ. (Temenoff & Mikos, 2017). Τα πλέον διαδεδομένα σήματα στο SEM, περιλαμβάνουν τα SE για την απόδοση της μορφολογίας και τοπογραφίας των δειγμάτων, τα BSE για την ανάδειξη των αντιθέσεων στη σύνθεση σε πολυφασικά δείγματα και τις ακτίνες X κυρίως για τη διεξαγωγή χημικής ανάλυσης (Swapp, n.d).

Δ.6.4.2 Οργανολογία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης

Ένα όργανο SEM περιέχει ένα ηλεκτρονικό όπλο που εκπέμπει την δέσμη ηλεκτρονίων, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς που εστιάζουν την δέσμη, μια βάση στήριξης του δείγματος και ανιχνευτές ηλεκτρονίων για την συλλογή του σήματος που παράγεται από την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δείγμα και την μετατροπή αυτής της πληροφορίας σε ηλεκτρικό σήμα. Επιπλέον, διαθέτει ένα σύστημα κενού για την παροχή χημικής και θερμικής σταθερότητας, για την ορθή λειτουργία του όπλου και των ανιχνευτών, καθώς και έναν H/Y για την μετάφραση του ηλεκτρικού σήματος των ανιχνευτών και την παραγωγή εικόνων (Temenoff & Mikos, 2017).



Σχήμα Δ.6.6 Σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής πειραματικής διάταξης SEM (Brunella, Serafini, & Tanzi, 2017).

Ε. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

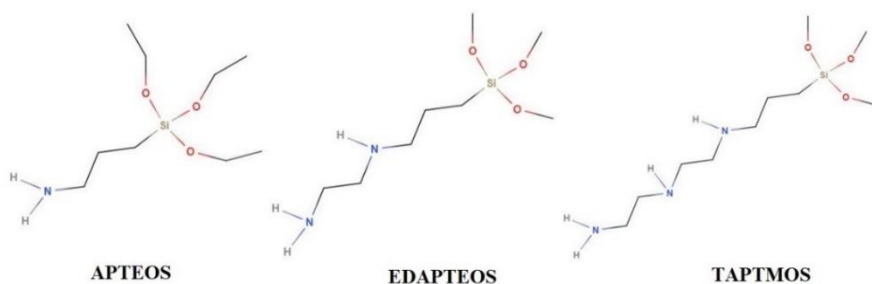
Ε.1 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα χημικά αντιδραστήρια, ειδικότερα οι πρόδρομες ενώσεις, οι διαλύτες, τα οξέα και οι βάσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των υλικών.

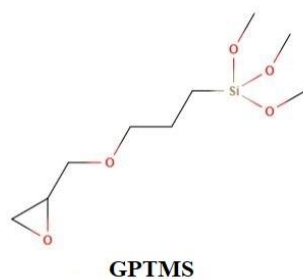
Πίνακας Ε.1 Χημικά αντιδραστήρια.

Ονομασία	Χημικός τύπος	Καθαρότητα	Εταιρία
Πρόδρομες ενώσεις			
Εξαένυδρο Νιτρικό Λανθάνιο (Lanthanum Nitrate Hexahydrate)	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	For analysis	Merck (105326)
Εξαένυδρο Χλωριούχο Μαγνήσιο (Magnesium Chloride Hexahydrate)	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99-101%	Sigma- Aldrich (13152)
APTEOS (3-Αμινο-προπυλο-τριαθοξείδιο του πυριτίου) ή [(3-Aminopropyl)triethoxysilane]	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3$ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	99%	Sigma- Aldrich (440140)
EDAPTEOS [(Τριμεθοξυ-σιλιλο)-προπυλο-αιθυλενοδιαμίνη] ή [N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine]	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	97%	Sigma- Aldrich (104884)
TAPTMOS [3-[2-(2-Αμινο-αιθυλαμινο)-αιθυλαμινο]προπυλο-τριμεθοξείδιο του πυριτίου] ή [3-[2-(2-Aminoethylamino)ethylamino]propyl-trimethoxysilane)]	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}$ $\text{H}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Technical grade	Sigma- Aldrich (413348)

Όνομασία	Χημικός τύπος	Καθαρότητα	Εταιρία
Πρόδρομες ενώσεις			
GPTMS (3-Γλυκιδ-οξυ-προπυλο-τριμεθοξυ-σιλάνιο) ή [(3-Glycidoxypropyl)trimethoxy silane]	$C_9H_{20}O_5Si$	97%	Acros Organics (21654)
Διαλύτες			
Αιθανόλη (Ethanol)	C_2H_5OH	Absolute for Analysis	Merck
Βιοαιθανόλη (Bioethanol)	C_2H_5OH	96.6%	-
Οξέα και βάσεις			
Υδροξείδιο του Νατρίου (Sodium Hydroxide)	NaOH	For analysis	-
Υδροχλωρικό οξύ (Hydrochloric Acid)	HCl	For analysis	-



Σχήμα E.1.1 Χημικές ενώσεις των αμινοσιλανίων που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλου (SACA).



Σχήμα E.1.2 Χημική ένωση του εποξειδικού σιλανίου που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των συνθετικών ανάλογων εποξειδικής αργίλου (SECA).

E.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

E.2.1 Εργαστηριακές συσκευές

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται οι εργαστηριακές συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στο εργαστήριο για την σύνθεση των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλου, καθώς και η εταιρία προέλευσης τους.

Πίνακας E.2 Εργαστηριακές συσκευές.

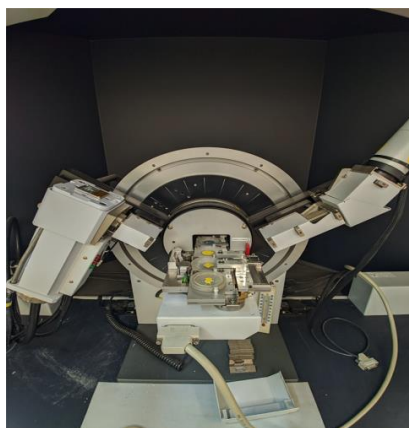
Εργαστηριακές συσκευές	Εταιρία
Θερμαινόμενοι αναδευτήρες	Velp Scientifica
Φυγόκεντρος (Z 366)	HERMLE
Πυριαντήριο	Memmert
Αναλυτικός ζυγός ακριβείας (0.1mg)	Kern 770
Ζυγός ακριβείας (0.01gr)	Kern 440-33N
Λουτρό υπερήχων (Sonication)	Branson

E.2.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού

Για τον χαρακτηρισμό των συνθετικών ανάλογων οργανοαργίλου (SOCA) χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες μέθοδοι χαρακτηρισμού:

E.2.2.1 Περίθλαση ακτίνων X

Η περίθλαση ακτίνων X σκόνης πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο D8 Advance Bruker του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (**Εικ. E.2.1**), χρησιμοποιώντας σύστημα μονοχρωμάτορα περιθλώμενης δέσμης και ακτινοβολία Cu με $\lambda_{K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$. Τα διαγράμματα περίθλασης καταγράφηκαν σε εύρος γωνιών (2θ) από 2° έως 80° , με βήμα 0.02° και με χρόνο 2 δευτερολέπτων το κάθε βήμα. Τα δείγματα, υπό την μορφή σκόνης, αλέστηκαν σε γουδί από αχάτη και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε γυάλινο δειγματοφορέα και πιέστηκαν ώστε να αποκτήσουν επίπεδη επιφάνεια.



Εικόνα Ε.2.1 Περιθλασίμετρο (XRD) του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ε.2.2.2 Φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου

Τα φάσματα μέσου υπέρυθρου καταγράφηκαν με Fourier-Transform (FT), μέσω του φασματόμετρου Jasco FT/IR 6200 του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (**Εικ. Ε.2.2**). Τα τελικά φάσματα που παρουσιάζονται, μετρήθηκαν στην περιοχή $400 - 4000\text{cm}^{-1}$ με διακριτική ικανότητα 2 cm^{-1} . Τα δείγματά ήταν σε στερεή μορφή κι έτσι χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των συμπιεσμένων διαφανών δισκίων KBr. Για την Παρασκευή των δισκίων, σκόνη δείγματος (περίπου 5% κ.β.) αναμίχθηκε με σκόνη KBr (95% κ.β.) σε γουδί από αχάτη, μέχρι να σχηματιστεί ομοιογενές μίγμα λεπτόκοκκης σκόνης. Με την κονιορτοποίηση, διασφαλίζεται ότι το μέγεθος των σωματιδίων θα είναι μικρότερο από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την πηγή του οργάνου, αποφεύγοντας με αυτόν τον τρόπο, την αρνητική επίδραση των φαινομένων σκέδασης στην ποιότητα του φάσματος. Στη συνέχεια το μίγμα κόνεων τοποθετήθηκε σε καλούπι και συμπίεστηκε μονοαξονικά (9N) με υδραυλική πρέσα Specac, ώστε να δημιουργηθεί συμπιεσμένο δισκίο διαμέτρου 1 cm και ύψους 1 - 1.5 mm.



Εικόνα Ε.2.2 Φασματόμετρο FT/IR JASCO 6200 του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

E.2.2.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X

Το φασματόμετρο XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας SPECS GmbH και είναι εξοπλισμένο με τον ημισφαιρικό αναλυτή Phoibos HAS-Phoibos 100. Ο θάλαμος είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο ατσάλι και βρίσκεται διαρκώς υπό συνθήκες υπέρ υψηλού κενού, με πίεση περίπου 5×10^{-9} mbar. Τα φωτόνια ακτίνων X παράγονταν με την χρήση μιας ανόδου Μαγνησίου (Mg) με ενέργεια $K\alpha=1253.6\text{eV}$, το οποίο είναι και το συνολικό ενεργειακό εύρος το οποίο μπορεί να σαρωθεί.

Η προετοιμασία των δειγμάτων για την ανάλυση XPS, ξεκίνησε με τη λειοτρίβηση της σκόνης των SOCA και τη διασπορά τους σε διάλυμα αιθανόλης υψηλής καθαρότητας (98%) υπό την επίδραση υπερήχων. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η τεχνική drop casting για την εναπόθεση της σκόνης πάνω σε καθαρά υποστρώματα μονοκρυσταλλικού πυριτίου Si (001), μια μέθοδος που εξασφαλίζει τη σταθερότητα του υλικού σε συνθήκες υψηλού κενού. Μετά την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη και τη σταθεροποίηση της σκόνης, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δειγματοφορείς Μολυβδαινίου (Mo) για τη διεξαγωγή των μετρήσεων.



Εικόνα E.2.3 Φασματοφωτόμετρο XPS της εταιρίας Specs του πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Η φασματοσκοπική ανάλυση περιέλαβε, αρχικά, τη λήψη ενός γενικού φάσματος (survey scan) μεγάλου βήματος σάρωσης για τον προσδιορισμό της επιφανειακής στοιχειακής σύστασης και στη συνέχεια μετρήσεις υψηλής ανάλυσης (high resolution) με την χρήση μικρού βήματος σάρωσης (ενεργειακό βήμα στα 0.05eV και χρόνο αναμονής ανά σημείο στα 1sec) σε συγκεκριμένη περιοχή ενδιαφέροντος, για την επίτευξη βέλτιστης λεπτομέρειας. Η ενεργειακή μετατόπιση που δύναται να συμβεί λόγω του ηλεκτρονιακού φορτίου των δειγμάτων έχει αφαιρεθεί στον οριζόντιο άξονα, παίρνοντας ως κορυφή αναφοράς την κορυφή του γραφιστικού άνθρακα (C-C δεσμός) με ενέργεια δεσμού στα 284.8eV .

E.2.2.4 Αντιβακτηριακή δράση

Για την αξιολόγηση της αντιβακτηριακής δράσης των συντιθέμενων υλικών χρησιμοποιήθηκε το Gram (-) στέλεχος *Escherichia coli* DH5α (NCBI Taxonomy ID: 668369) και το Gram (+) στέλεχος *Staphylococcus aureus* ATCC 25.923 (*S. aureus*), σύμφωνα με τις κατευθυντήριες οδηγίες του CLSI M07-A9 (CLSI, 2012) και M26-A (NCCLS, 1999). Οι καλλιέργειες *E. coli* αναπτύχθηκαν σε θρεπτικό μέσο Luria–Bertani (LB) στους 35 °C υπό σχετική υγρασία περίπου 90% για 18 ώρες, ενώ οι καλλιέργειες *S. aureus* αναπτύχθηκαν σε τρυπτικό ζωμό σόγιας (TSB) αερόβια στους 37 °C για 16 ώρες. Και τα δύο στελέχη βακτηρίων επωάστηκαν σε τροχιακό αναδευτήρα Stuart SI500 (Bibby Scientific Ltd., Staffordshire, Ηνωμένο Βασίλειο) με ανάδευση σε ~200 rpm. Τα βακτηριακά εμβόλια ρυθμίστηκαν σε θολότητα ισοδύναμη με το πρότυπο 0.5 McFarland πριν από τη χρήση. Η θολότητα των εναιωρημάτων *E. coli* και *S. aureus* μετρήθηκε στα 600 nm χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο Cary 100 Conc UV–Visible (Varian Inc., Mulgrave, Αυστραλία).

Οι τιμές της ελάχιστης ανασταλτικής συγκέντρωσης (MIC, Minimum Inhibitory Concentration) των δειγμάτων, προσδιορίστηκαν με την μέθοδο μακροαραίωσης σε ζωμό, σύμφωνα με το πρωτόκολλο CLSI M07-A9 (CLSI, 2012). Συνοπτικά, διαλύματα των δειγμάτων σε μέσα LB ή TSB, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 50 µg/mL έως 500 µg/mL, αναμίχθηκαν με αραιωμένες υποκαλλιέργειες βακτηρίων (5×10^5 CFU/mL). Κάθε διασπορά αναμίχθηκε με ίσο όγκο βακτηριακού εναιωρήματος (τελικός όγκος: 2 mL) και επωάστηκε για 24 ώρες στους 35 °C για το *E. coli* ή στους 37 °C για το *S. aureus*. Τα μη επεξεργασμένα βακτήρια και τα κενά μέσα, χρησιμοποιήθηκαν ως θετικοί και αρνητικοί έλεγχοι, αντίστοιχα. Μετά το πέρας της επώασης, η MIC καταγράφηκε ως η ελάχιστη συγκέντρωση στην οποία δεν παρατηρήθηκε ανιχνεύσιμη βακτηριακή ανάπτυξη.

Οι τιμές ελάχιστης βακτηριοκτόνου συγκέντρωσης (MBC, Minimum Bactericidal Concentration) προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο καταμέτρησης αποικιών, σύμφωνα με το πρωτόκολλο CLSI M26-A (NCCLS, 1999). Συνοπτικά, ελήφθησαν δείγματα των 100 µL από το σωληνάριο στο επίπεδο της MIC, καθώς και από τα σωληνάρια με την αμέσως χαμηλότερη και την αμέσως υψηλότερη υπό δοκιμή συγκέντρωση. Αυτά τα δείγματα υποβλήθηκαν σε σειριακές αραιώσεις και απλώθηκαν σε τρυβλία άγαρ. Μετά από επώαση 24 ωρών, καταμετρήθηκαν οι βακτηριακές αποικίες (CFU/mL) και υπολογίστηκε η μείωση των βιώσιμων βακτηρίων. Η τιμή MBC ορίστηκε ως η χαμηλότερη συγκέντρωση που επέφερε μείωση κατά 99.9% του αρχικού βακτηριακού εμβολίου.

Οι μορφολογικές αλλαγές στα βακτήρια *E. coli* και *S. aureus* μετά από κατεργασία με τους SACA υψηλότερης δραστηριότητας, εξετάστηκαν με SEM (Jeol JSM 7401F Field Emission SEM, Jeol, Τόκιο, Ιαπωνία). Τα κύτταρα εκτέθηκαν σε κάθε άργιλο σε συγκέντρωση που αντιστοιχούσε στο $\frac{1}{2}$ MIC για 24 ώρες. Τα κατεργασμένα κύτταρα σταθεροποιήθηκαν με γλουταραλδεΐδη 3% κ. β. σε ρυθμιστικό διάλυμα κακοδυλικού νατρίου 100 mM (pH: 7.1) για 12 ώρες, και στη συνέχεια εκπλύθηκαν για την απομάκρυνση της περίσσειας του σταθεροποιητικού και των παραπροϊόντων. Τα κύτταρα επανεναιωρήθηκαν στο ίδιο ρυθμιστικό διάλυμα, και 50 μ L από κάθε εναιώρημα τοποθετήθηκαν γυάλινες καλυπτρίδες επικαλυμμένες με πολυ(L-λυσίνη). Τα δείγματα αφυδατώθηκαν μέσω μιας σειράς διαβαθμισμένων διαλυμάτων αιθανόλης (50%, 70%, 95% και 100%) για 10 λεπτά σε κάθε διάλυμα, ξηράνθηκαν στον αέρα και, τέλος, επικαλύφθηκαν με χρυσό χρησιμοποιώντας μια συσκευή επικάλυψης με σπρέι πριν από τη λήψη εικόνων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) (Panagiotaki, Lyra, Papavasiliou, Stamatakis, & Sideratou, 2024) (Lyra, et al., 2024).

E.3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΑΝΑΛΟΓΩΝ ΑΡΓΙΛΟΥ

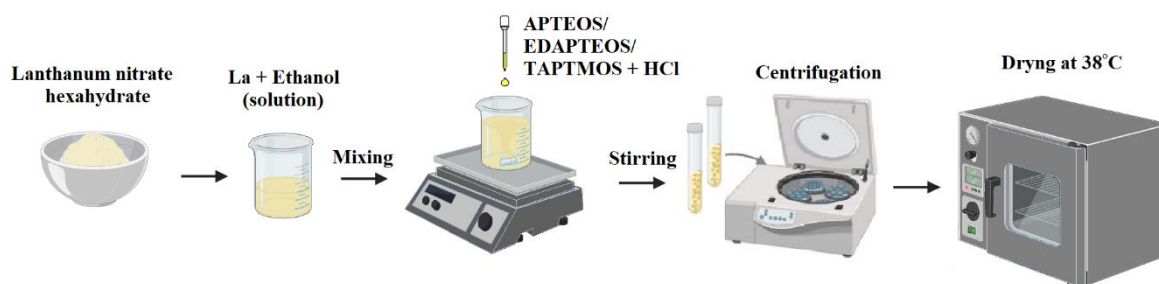
E.3.1 Συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλου με Λανθάνιο (SACA-La)

Χημικά αντιδραστήρια:

- 1.567 gr $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 20 ml Ethanol
- 1.30 ml APTEOS ή 1.26 ml EDAPTEOS ή 1.51 ml TAPTMOS
- 0.50 ml HCl (1M)

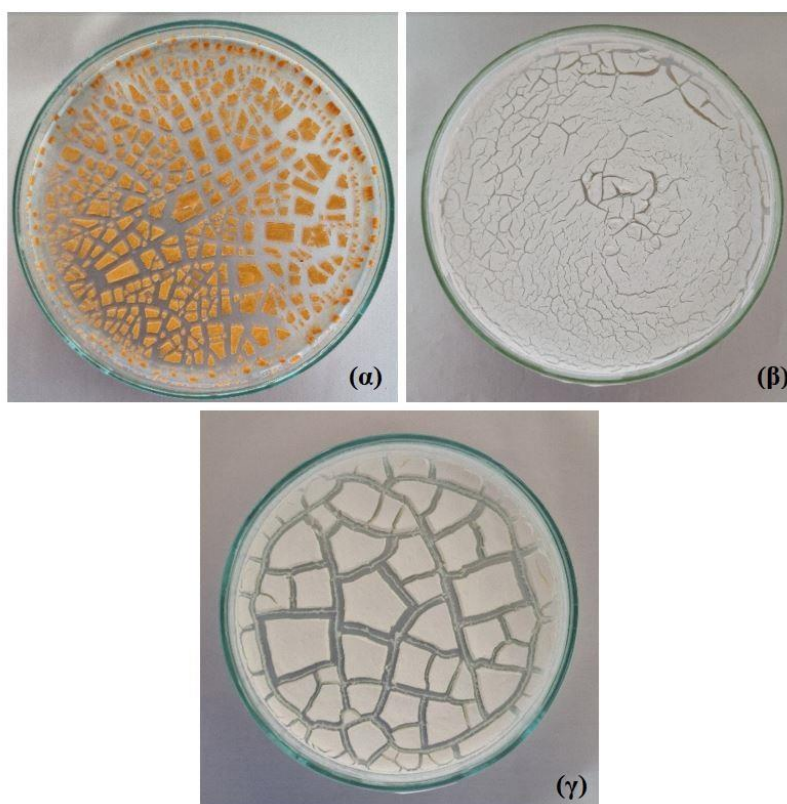
Πειραματική διαδικασία:

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml, αφού πρώτα τοποθετήθηκε ένα μαγνητάκι, προστέθηκαν 20 ml Ethanol. Στην συνέχεια, ζυγίστηκαν και προστέθηκαν στο ίδιο ποτήρι ζέσεως 1.567 gr $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και το διάλυμα μεταφέρθηκε σε έναν μαγνητικό αναδευτήρα για ανάδευση, μέχρις ότου να διαλυθούν οι κόκκοι του La και το διάλυμα να γίνει διαυγές. Στην περίπτωση της σύνθεσης SACA-La με το TAPTMOS, προκειμένου να ρυθμιστεί το pH, προστέθηκαν 0.50 ml HCl (1M). Στην συνέχεια, χρησιμοποιώντας μια πιπέτα ακριβείας προσθέσαμε 1.3 ml APTEOS ή 1.26 ml EDAPTEOS ή 1.51 ml TAPTMOS στάγδην στο διάλυμα, το οποίο συνέχισε να αναδεύεται για περίπου 24 ώρες μέχρι να σχηματίσει ένα λευκό λασπώδες στερεό.



Σχήμα E.3.1 Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης των δειγμάτων SACA-La.

Έγινε προσθήκη 20 ml Ethanol στο ποτήρι ζέσεως και παράλληλα πραγματοποιήθηκε ανάδευση ώστε το λασπώδες στερεό να γίνει θολό διάλυμα. Έπειτα, χωρίστηκε ισόποσα σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες και αφού ζυγίστηκε, πραγματοποιήθηκε φυγοκέντριση (6000 rpm, 9 επιτάχυνση, 3 - 4'), περισυλλογή του στερεού ιζήματος και 3 - 4 εκπλύσεις με Bioethanol. Τέλος, το στερεό ιζήμα που λήφθηκε από την φυγοκέντριση με την μορφή στερεού ιζήματος, χρησιμοποιώντας 1 - 2 πιπέτες Bioethanol, και μεταφέρθηκε στο πυριαντήριο στους 38 °C για ξήρανση, όπου και παρέμεινε για 1 - 2 ημέρες.



Εικόνα E.3.1 Τελική μορφή των δειγμάτων SACA-La με APTEOS (α), SACA-La με EDAPTEOS (β) και SACA-La με TAPTMOS (γ).

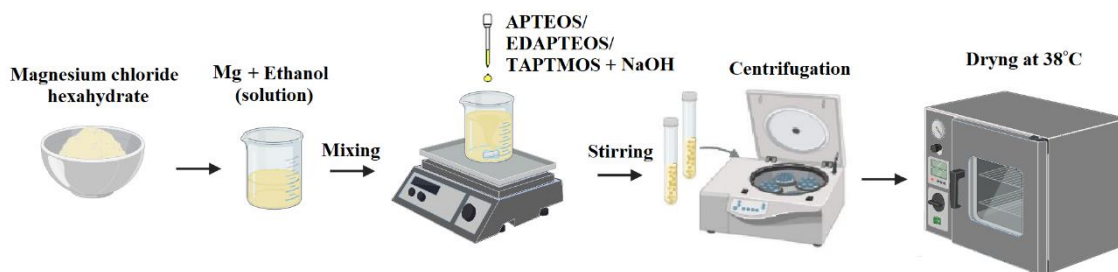
3.2 Συνθετικά ανάλογα αμινοαργίλου με Μαγνήσιο (SACA-Mg)

Χημικά αντιδραστήρια:

- 1.84 gr $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 20 ml Ethanol
- 1.30 ml APTEOS ή 1.26 ml EDAPTEOS ή 1.51 ml TAPTMOS
- 1 ml NaOH (1M)

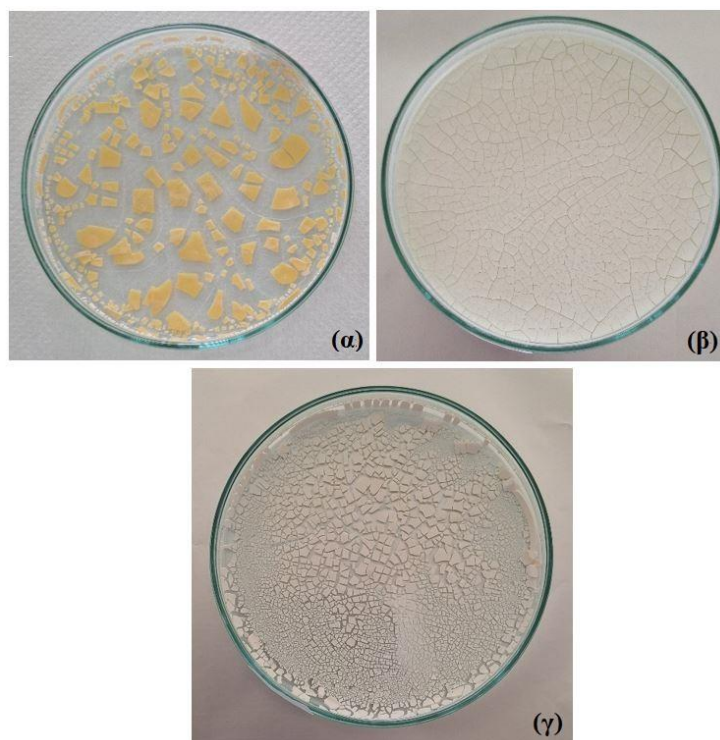
Πειραματική διαδικασία:

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml, αφού πρώτα τοποθετήθηκε ένα μαγνητάκι, προστέθηκαν 20 ml Ethanol. Στην συνέχεια, ζυγίστηκαν και προστέθηκαν στο ίδιο ποτήρι ζέσεως 1.84 gr $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και το διάλυμα μεταφέρθηκε σε έναν μαγνητικό αναδευτήρα για ανάδευση, μέχρις ότου να διαλυθούν οι κόκκοι του Mg και το διάλυμα να γίνει διαυγές. Στην συνέχεια, χρησιμοποιώντας μια πιπέτα ακριβείας προσθέσαμε 1.3 ml APTEOS ή 1.26 ml EDAPTEOS ή 1.51 ml TAPTMOS στάγδην στο διάλυμα. Στην περίπτωση της σύνθεσης SACA-Mg με το TAPTMOS, προκειμένου να ρυθμιστεί το pH, προστέθηκε 1 ml NaOH (1M). Το διάλυμα συνέχισε να αναδεύεται για περίπου 24 ώρες μέχρι να σχηματίσει ένα λευκό λασπώδες στερεό.



Σχήμα Ε.3.2 Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης των δειγμάτων SACA-Mg.

Έγινε προσθήκη 20 ml Ethanol στο ποτήρι ζέσεως και παράλληλα πραγματοποιήθηκε ανάδευση ώστε το λασπώδες στερεό να γίνει θολό διάλυμα. Έπειτα, χωρίστηκε ισόποσα σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες και αφού ζυγίστηκε, πραγματοποιήθηκε φυγοκέντρωση (6000 rpm, 10000 rpm και 13000 rpm, 9 επιτάχυνση, 3 - 4'), περισυλλογή του στερεού ιζήματος και 3-4 εκπλύσεις με Bioethanol. Τέλος, το στερεό ίζημα που λήφθηκε από την φυγοκέντρωση με την μορφή στερεού ιζήματος, χρησιμοποιώντας 1 - 2 πιπέτες Bioethanol, και μεταφέρθηκε στο πυριαντήριο της 38 °C για ξήρανση, όπου και παρέμεινε για 1 - 2 ημέρες.



Εικόνα E.3.2 Τελική μορφή των δειγμάτων SACA-Mg με APTEOS (α), SACA-Mg με EDAPTEOS (β) και SACA-Mg με TAPTMOS (γ).

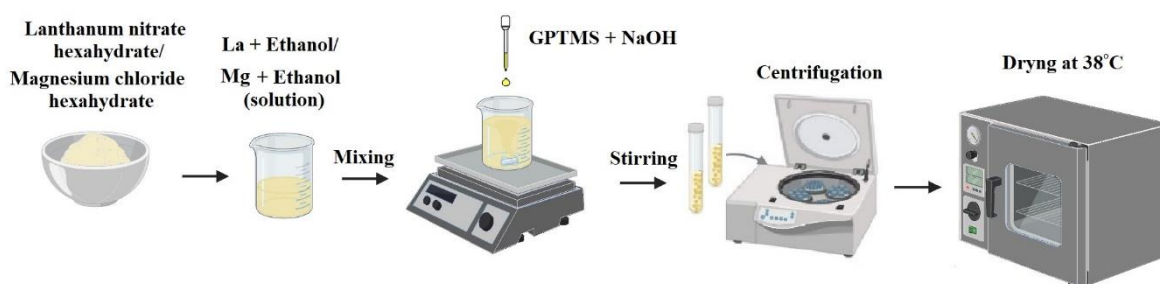
E.3.3 Συνθετικά ανάλογα εποξειδικής αργίλου με Λανθάνιο (SECA-La) και Μαγνήσιο (SECA-Mg)

Χημικά αντιδραστήρια:

- 1.567 gr $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ή 1.84gr $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 20 ml Ethanol
- 1.30 ml GPTMS
- 8 ml NaOH (1M)

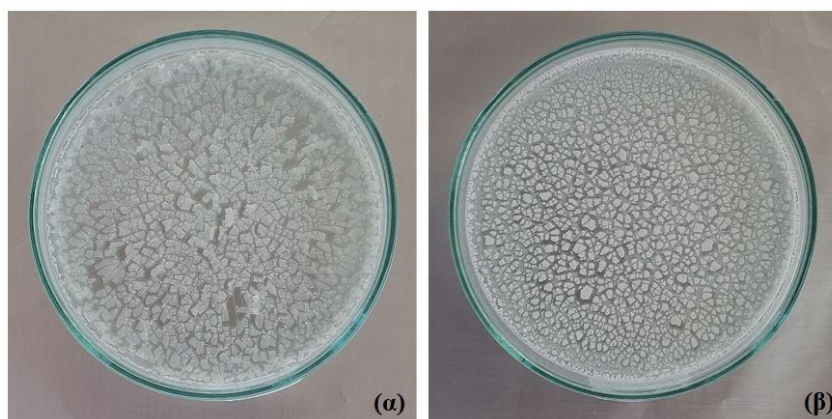
Πειραματική διαδικασία:

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 ml, αφού πρώτα τοποθετήθηκε ένα μαγνητάκι, προστέθηκαν 20 ml Ethanol. Στην συνέχεια, ζυγίστηκαν και προστέθηκαν στο ίδιο ποτήρι ζέσεως 1.567 gr $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ή 1.84gr $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και το διάλυμα μεταφέρθηκε σε έναν μαγνητικό αναδευτήρα για ανάδευση, μέχρις ότου να διαλυθούν οι κόκκοι του La ή του Mg και το διάλυμα να γίνει διαυγές. Στην συνέχεια, χρησιμοποιώντας μια πιπέτα ακριβείας προσθέσαμε 1.30 ml GPTMS στάγδην στο διάλυμα και προκειμένου να ρυθμιστεί το pH, προστέθηκαν 8ml NaOH (1 M). Πραγματοποιήθηκε μέτρηση pH όπου ήταν περίπου στο 9 για το SECA-La και στο 11 για το SECA-Mg. Το διάλυμα συνέχισε να αναδεύεται για περίπου 24 ώρες μέχρι να σχηματίσει ένα υπόλευκο λασπώδες στερεό.



Σχήμα E.3.3 Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης των δειγμάτων SECA-La και SECA-Mg.

Έγινε προσθήκη 20 ml Ethanol στο ποτήρι ζέσεως και παράλληλα πραγματοποιήθηκε ανάδευση ώστε το λασπώδες στερεό να γίνει θολό διάλυμα. Έπειτα, χωρίστηκε ισόποσα σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες και αφού ζυγίστηκε, πραγματοποιήθηκε φυγοκέντριση (13000 rpm, 9 επιτάχυνση, 3 - 4'), περισυλλογή του στερεού ιζήματος και 4 εκπλύσεις με Bioethanol. Τέλος, το στερεό ίζημα που λήφθηκε από την φυγοκέντριση με την μορφή στερεού ιζήματος, χρησιμοποιώντας 1 - 2 πιπέτες Bioethanol, και μεταφέρθηκε στο πυριαντήριο της 38 °C για ξήρανση, όπου και παρέμεινε για 1 - 2 ημέρες.



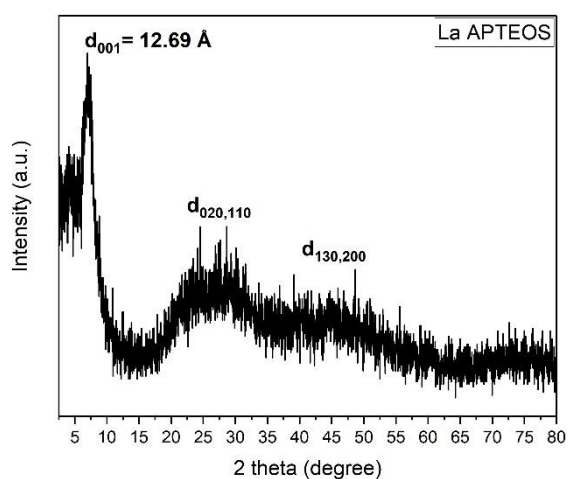
Εικόνα E.3.3 Τελική μορφή των δειγμάτων SECA-La (α) και SECA-Mg (β).

ΣΤ. ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

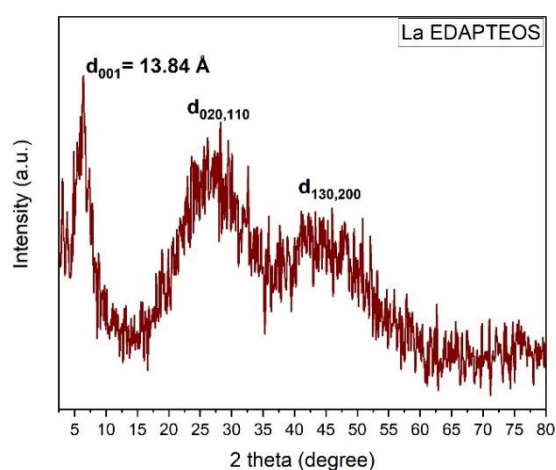
ΣΤ.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ XRD

ΣΤ.1.1 Μελέτη δειγμάτων SACA-La

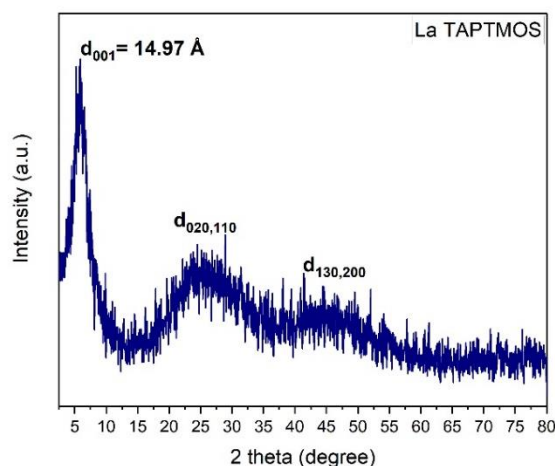
Από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD) των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλου που συντέθηκαν με βάση το Λανθάνιο (SACA-La), προέκυψαν τα περιθλασιογράμματα που παρατίθενται παρακάτω (Σχ. ΣΤ.1.1-1.3)



Σχήμα ΣΤ.1.1 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SACA-La/APTEOS.



Σχήμα ΣΤ.1.2 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SACA-La/EDAPTEOS.



Σχήμα ΣΤ.1.3 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SACA-La/TAPTMOS.

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα μπορούμε να επιβεβαιώσουμε ότι πρόκειται για υλικά με φυλλόμορφη δομή, καθώς και στα τρία δείγματα μπορούμε με ευκολία να διακρίνουμε την ύπαρξη των βασικών ανακλάσεων του επιπέδου d_{001} , μέσω των οποίων μπορούμε να προσδιορίσουμε την ενδοστρωματική απόσταση d του κάθε υλικού με την εφαρμογή του νόμου Bragg. Η κύρια διαφορά μεταξύ των δειγμάτων, εντοπίζεται στη θέση της κορυφής d_{001} . Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι η ανάκλαση του δείγματος La-EDAPTEOS βρίσκεται σε μικρότερη γωνία 2θ από αυτήν του La-APTEOS και η La-TAPTMOS σε ακόμη μικρότερη συγκριτικά με τα άλλα δύο δείγματα, γεγονός που υποδηλώνει τη σταδιακή διεύρυνση του ενδοστρωματικού χώρου ανάλογα με το μήκος των οργανικών αλυσίδων των πρόδρομων ενώσεων που παρεμβάλλονται ανάμεσα στα ανόργανα φύλλα. Επιπλέον, μπορούμε να διακρίνουμε δύο ακόμα ανακλάσεις, ευρύτερες και σε μεγαλύτερες γωνίες 2θ από αυτών της d_{001} , χαρακτηριστικές της φυλλόμορφης δομής.

Η βασική απόσταση (d - spacing) των δειγμάτων SACA-La αποκάλυψε αντανάκλασεις χαμηλής γωνίας ενδιάμεσης στιβάδας d_{001} στα 12.69 Å για την σύνθεση SACA-La με το APTEOS σε γωνία $2\theta = 6.96^\circ$ (Σχ. ΣΤ.1.1), στα 13.84 Å για την σύνθεση SACA-La με το EDAPTEOS σε γωνία $2\theta = 6.38^\circ$ (Σχ. ΣΤ.1.2) και στα 14.97 Å για την σύνθεση SACA-La με το TAPTMOS σε γωνία $2\theta = 5.90^\circ$ (Σχ. ΣΤ.1.3). Στην συνέχεια μπορούμε να διακρίνουμε άλλες δύο κορυφές σε κάθε διάγραμμα, στις οποίες υπολογίστηκε η κρυσταλλική απόσταση $d_{020,110} = 3.22$ Å και $d_{130,200} = 2.02$ Å σε γωνίες 27.66° και 44.73° αντίστοιχα για την σύνθεση SACA-La με το APTEOS, $d_{020,110} = 3.26$ Å και $d_{130,200} = 2.03$ Å σε γωνίες 27.32° και 44.57° αντίστοιχα για την σύνθεση SACA-La με το EDAPTEOS και $d_{020,110} = 3.38$ Å και

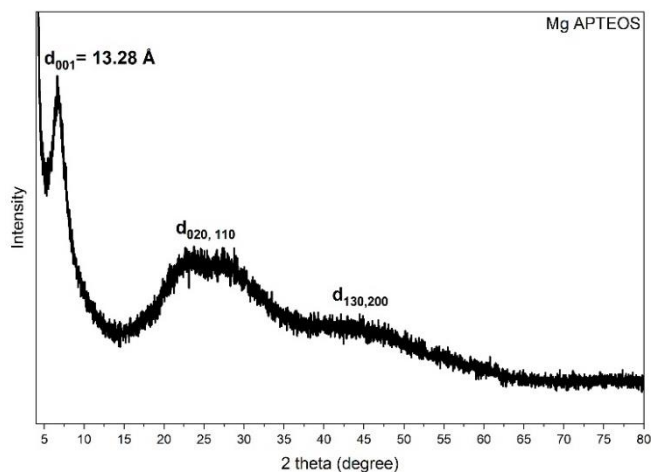
$d_{130,200} = 2.04 \text{ \AA}$ σε γωνίες 26.33° και 44.39° αντίστοιχα για την σύνθεση SACA-La με το TAPTMOS.

Πίνακας ΣΤ.1.1 Ανακλάσεις επιπέδου d_{001} και ενδοστρωματικές αποστάσεις SACA-La.

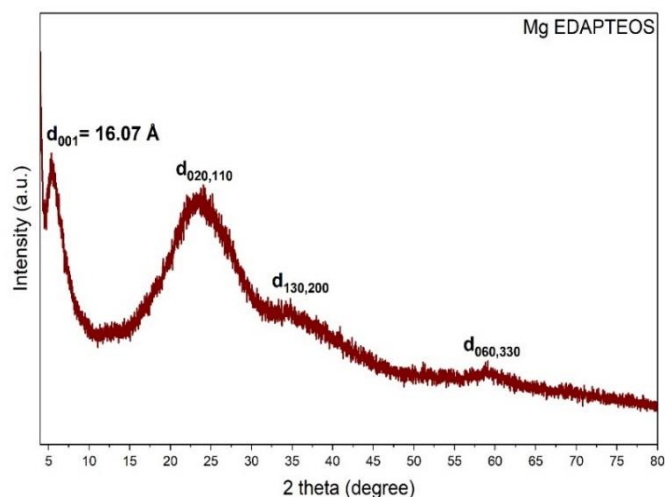
Δείγμα	Γωνία 2θ ($^\circ$)	Απόσταση d_{001} ($\text{\AA}$)	Συνολική αύξηση Δd ($\text{\AA}$)
La APTEOS	6.96	12.69	-
La EDAPTEOS	6.38	13.84	+1.15
La TAPTMOS	5.90	14.97	+2.28

ΣΤ.1.2 Μελέτη δειγμάτων SACA-Mg

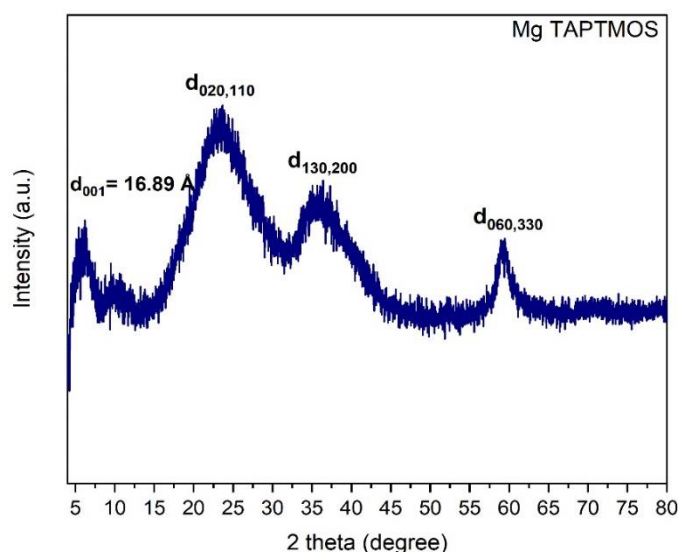
Από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD) των συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλου που συντέθηκαν με βάση το Μαγνήσιο (SACA-Mg), προέκυψαν τα περιθλασιογράμματα που παρατίθενται παρακάτω (Σχ. ΣΤ.1.4-1.6)



Σχήμα ΣΤ.1.4 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SACA-Mg/APTEOS.



Σχήμα ΣΤ.1.5 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SACA-Mg/EDAPTEOS.



Σχήμα ΣΤ.1.6 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SACA-Mg/TAPTMOS.

Η παρουσία των χαρακτηριστικών ανακλάσεων χαμηλής γωνίας ενδιάμεσης στιβάδας d_{001} επιβεβαιώνει την φυλλόμορφη δομή των παραπάνω υλικών. Μέσω της θέσης αυτών των κορυφών και με την εφαρμογή του νόμου του Bragg, μπορεί να προσδιοριστεί η ενδοστρωματική απόσταση d . Αρχικά, όπως και στα δείγματα SACA-La, παρατηρείται μια μετατόπιση της κορυφής d_{001} προς τα αριστερά ($\uparrow d$) όσο αυξάνει το μήκος της αλυσίδας του σιλανίου που χρησιμοποιείται σε κάθε σύνθεση. Συγκεκριμένα, η βασική απόσταση (d -spacing) των δειγμάτων SACA-Mg αποκάλυψε αντανakλάσεις d_{001} στα $13.28 \text{ \AA}$ για την σύνθεση SACA-Mg με το APTEOS σε γωνία $2\theta = 6.66^\circ$ (Σχ. ΣΤ.1.4), στα $16.07 \text{ \AA}$ για την

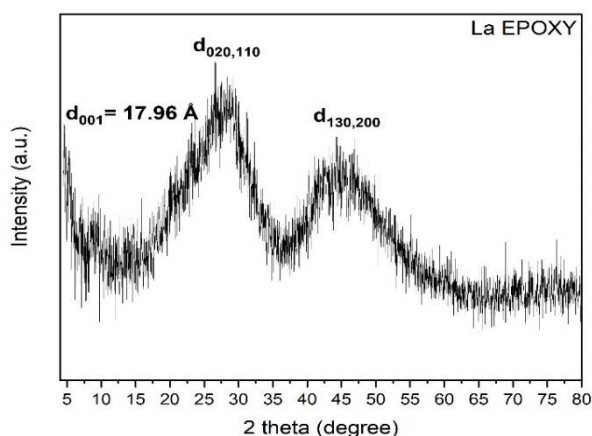
σύνθεση SACA-Mg με το EDAPTEOS σε γωνία $2\theta = 5.33^\circ$ (Σχ. ΣΤ.1.5) και στα 16.89 Å για την σύνθεση SACA-Mg με το TAPTMOS σε γωνία $2\theta = 5.23^\circ$ (Σχ. ΣΤ.1.6). Στην συνέχεια μπορούμε να διακρίνουμε άλλες δύο κορυφές σε κάθε διάγραμμα, στις οποίες υπολογίστηκε η κρυσταλλική απόσταση $d_{020,110} = 3.41$ Å και $d_{130,200} = 2.19$ Å σε γωνίες 26.84° και 44.65° αντίστοιχα για την σύνθεση SACA-Mg με το APTEOS, $d_{020,110} = 3.87$ Å και $d_{130,200} = 2.58$ Å σε γωνίες 23.47° και 34.73° αντίστοιχα για την σύνθεση SACA-Mg με το EDAPTEOS και $d_{020,110} = 3.87$ Å και $d_{130,200} = 2.61$ Å σε γωνίες 23.42° και 36.16° αντίστοιχα για την σύνθεση SACA-Mg με το TAPTMOS. Τέλος, στα περιθλασιογράμματα SACA-Mg/EDAPTEOS και SACA-Mg/TAPTMOS μπορούμε να διακρίνουμε μια ακόμα κορυφή όπου $d_{060,330} = 1.80$ Å σε γωνία 58.78° για την σύνθεση με το EDAPTEOS και $d_{060,330} = 1.79$ Å σε γωνία 59.22° για την σύνθεση με το TAPTMOS.

Πίνακας ΣΤ.1.2 Ανακλάσεις επιπέδου d_{001} και ενδοστρωματικές αποστάσεις SACA-Mg.

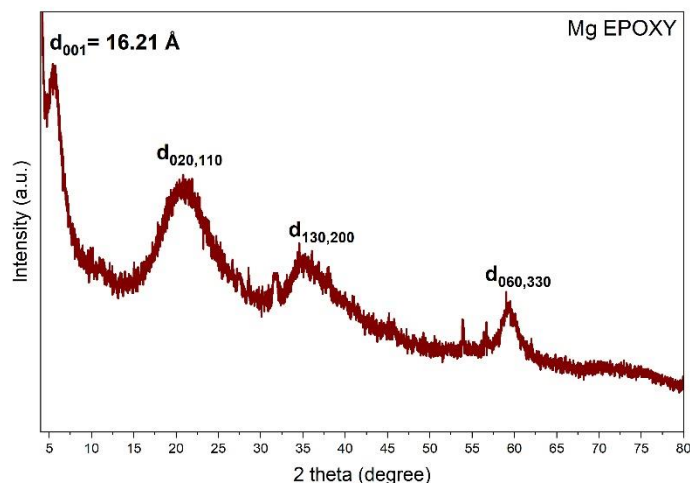
Δείγμα	Γωνία 2θ (°)	Απόσταση d_{001} (Å)	Συνολική αύξηση Δd (Å)
Mg APTEOS	6.66	13.28	-
Mg EDAPTEOS	5.33	16.07	+2.79
Mg TAPTMOS	5.23	16.89	+3.61

ΣΤ.1.3 Μελέτη δειγμάτων SECA-La και SECA-Mg

Από τις μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD) των συνθετικών ανάλογων εποξειδικής αργίλου που συντέθηκαν με βάση το Λανθάνιο (SECA-La) και το Μαγνήσιο (SECA-Mg), προέκυψαν τα περιθλασιογράμματα που παρατίθενται παρακάτω (Σχ. ΣΤ.1.7 και ΣΤ.1.8)



Σχήμα ΣΤ.1.7 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SECA-La.



Σχήμα ΣΤ.1.8 Περιθλασίγραμμα του δείγματος SECA-Mg.

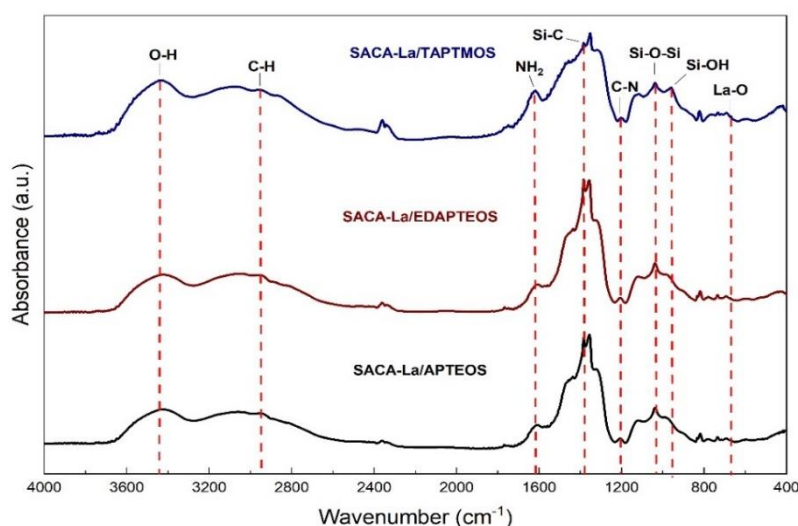
Όπως και στα προηγούμενα υλικά, έτσι και στην περίπτωση των SECA-La και SECA-Mg, η παρουσία χαρακτηριστικών ανακλάσεων d_{001} επιβεβαιώνει την φυλλόμορφη δομή των παραπάνω υλικών. Μέσω της θέσης αυτών των κορυφών και με την εφαρμογή του νόμου του Bragg, προσδιορίζεται η ενδοστρωματική απόσταση d . Η βασική απόσταση (d - spacing) των δειγμάτων SECA-La και SECA-Mg αποκάλυψε αντανakλάσεις χαμηλής γωνίας στα $17.96 \text{ \AA}$ για την σύνθεση SECA-La σε γωνία $2\theta = 4.92^\circ$ (Σχ. ΣΤ.1.7) και στα $16.21 \text{ \AA}$ για την σύνθεση SECA-Mg σε γωνία $2\theta = 5.45^\circ$ (Σχ. ΣΤ.1.8). Στην συνέχεια μπορούμε να διακρίνουμε τουλάχιστον άλλες δύο κορυφές σε κάθε διάγραμμα, στις οποίες υπολογίστηκε η κρυσταλλική απόσταση $d_{020,110} = 3.31 \text{ \AA}$ και $d_{130,200} = 2.19 \text{ \AA}$ σε γωνίες 27.70° και 44.77° αντίστοιχα για την σύνθεση SECA-La και $d_{020,110} = 4.29 \text{ \AA}$, $d_{130,200} = 2.68 \text{ \AA}$ και $d_{060,330} = 1.79 \text{ \AA}$ σε γωνίες 21.05° , 35.13° και 59.25° αντίστοιχα για την σύνθεση SECA-Mg.

Πίνακας ΣΤ.1.3 Ανακλάσεις επιπέδου d_{001} και ενδοστρωματικές αποστάσεις SECA-La και SECA-Mg.

Δείγμα	Γωνία 2θ ($^\circ$)	Απόσταση d_{001} ($\text{\AA}$)
La EPOXY	4.92	17.96
Mg EPOXY	5.45	16.21

ΣΤ.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ FT-IR

ΣΤ.2.1 Μελέτη δειγμάτων SACA-La



Σχήμα ΣΤ.2.1 Φάσμα FTIR για τις συνθέσεις SACA-La.

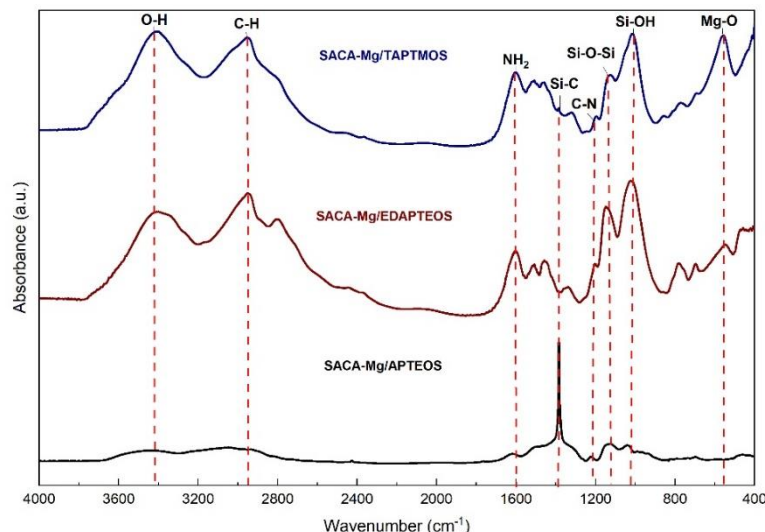
Η ταυτοποίηση των λειτουργικών ομάδων και η επιβεβαίωση της επιτυχούς σύνθεσης των δειγμάτων SACA-La, πραγματοποιήθηκε μέσω φασματοσκοπίας FT-IR στο εύρος συχνοτήτων 400 – 4000 cm^{-1} . Τα ληφθέντα φάσματα, παρουσιάζουν ένα σύνολο κοινών χαρακτηριστικών κορυφών που αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης και κάμψης της δομής των SACA, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή τους σύνθεση. Συγκεκριμένα, και στα τρία φάσματα παρουσιάζονται κορυφές δόνησης με κέντρο περίπου στα 3439 cm^{-1} , 2959 cm^{-1} , 1628 cm^{-1} , 1387 cm^{-1} , 1204 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 961 cm^{-1} και 673 cm^{-1} που αποδίδονται στις δονήσεις O-H, C-H, -NH₂, Si-C, C-N, Si-O-Si, Si-OH και La-O αντίστοιχα (Kaloudi A. S., et al., 2023) (Ganayee, Manju, Dar, Mondal, & Pradeep, 2020).

Πίνακας ΣΤ.2.1 Μοριακές δονήσεις φάσματος IR των δειγμάτων SACA-La.

Μοριακές δονήσεις	Wavenumber (cm^{-1})
O-H	3439 cm^{-1}
C-H	2959 cm^{-1}
-NH ₂	1628 cm^{-1}
Si-C	1387 cm^{-1}
C-N	1204 cm^{-1}

Μοριακές δονήσεις	Wavenumber (cm ⁻¹)
Si-O-Si	1040 cm ⁻¹
Si-OH	961 cm ⁻¹
La-O	673 cm ⁻¹

ΣΤ.2.2 Μελέτη δειγμάτων SACA-Mg



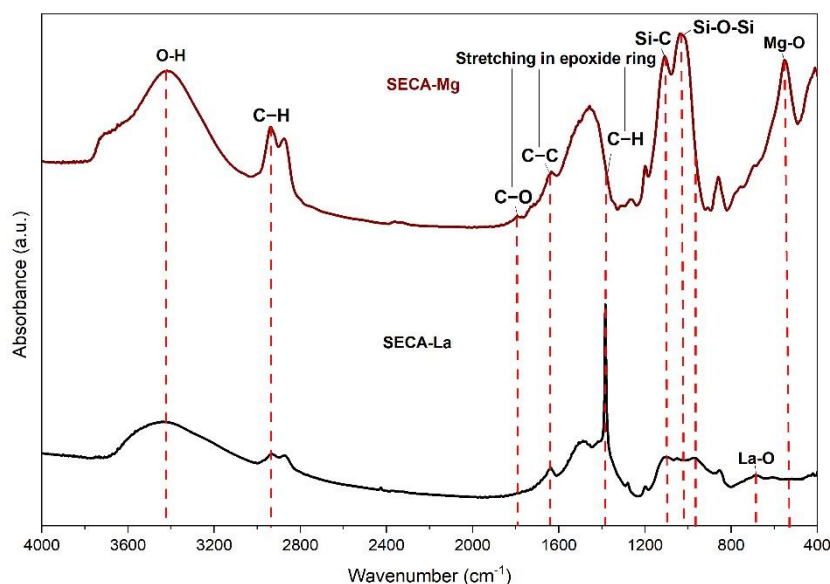
Σχήμα ΣΤ.2.2 Φάσμα FTIR για τις συνθέσεις SACA-Mg.

Στην περίπτωση των SACA-Mg, τα ληφθέντα φάσματα παρουσιάζουν ένα σύνολο κοινών χαρακτηριστικών κορυφών, τόσο μεταξύ τους όσο και με τα δείγματα SACA-La που εξετάστηκαν παραπάνω. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης και κάμψης, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή σύνθεση και τη δομική σταθερότητα την επιτυχή σύνθεση της δομής των SACA. Συγκεκριμένα, και στα τρία φάσματα παρουσιάζονται κορυφές δόνησης με κέντρο περίπου στα 3421 cm⁻¹, 2954 cm⁻¹, 1602 cm⁻¹, 1381 cm⁻¹, 1213 cm⁻¹, 1131 cm⁻¹, 1007 cm⁻¹ και 555 cm⁻¹ που αποδίδονται στις δονήσεις O-H, C-H, -NH₂, Si-C, C-N, Si-O-Si, Si-OH και Mg-O αντίστοιχα (Kaloudi A. S., et al., 2023) (Ganayee, Manju, Dar, Mondal, & Pradeep, 2020) (Sakavitsi, και συν., 2025).

Πίνακας ΣΤ.2.2 Μοριακές δονήσεις φάσματος IR των δειγμάτων SACA-Mg.

Μοριακές δονήσεις	Wavenumber (cm ⁻¹)
O-H	3421 cm ⁻¹
C-H	2954 cm ⁻¹
-NH ₂	1602 cm ⁻¹
Si-C	1381 cm ⁻¹
C-N	1213 cm ⁻¹
Si-O-Si	1131 cm ⁻¹
Si-OH	1007 cm ⁻¹
Mg-O	555 cm ⁻¹

ΣΤ.2.3 Μελέτη δειγμάτων SECA-La και SECA-Mg



Σχήμα ΣΤ.2.3 Φάσμα FTIR για τις συνθέσεις SECA-La και SECA-Mg.

Όπως και στις προηγούμενες συνθέσεις, τα ληφθέντα φάσματα των δειγμάτων SECA-La και SECA-Mg παρουσιάζουν ένα σύνολο κοινών χαρακτηριστικών κορυφών που αντιστοιχούν στις δονήσεις έκτασης και κάμψης της δομής των SECA, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή τους σύνθεση. Συγκεκριμένα, και στα δύο φάσματα παρουσιάζονται κορυφές δόνησης με κέντρο περίπου στα 3426 cm⁻¹, 2935 cm⁻¹, 1101 cm⁻¹ και 1030 cm⁻¹ που αποδίδονται στις δονήσεις O-H, C-H, Si-C και Si-O-Si, ενώ ανάλογα την σύνθεση, παρατηρούνται ζώνες απορρόφησης στα

689 cm^{-1} και 551 cm^{-1} , οι οποίες αποδίδονται στους δεσμούς La-O και Mg-O για τα δείγματα SECA-La και SECA-Mg. Οι τρεις ζώνες στα 1793 cm^{-1} , 1639 cm^{-1} και 1379 cm^{-1} αποδίδονται στην τάνυση των δεσμών C-O, C-C και C-H, αντίστοιχα, του εποξειδικού δακτυλίου (Sakavitsi, et al., 2025) (Rachna, 2015).

Πίνακας ΣΤ.2.3 Μοριακές δονήσεις φάσματος IR των δειγμάτων SECA-La και SECA-Mg.

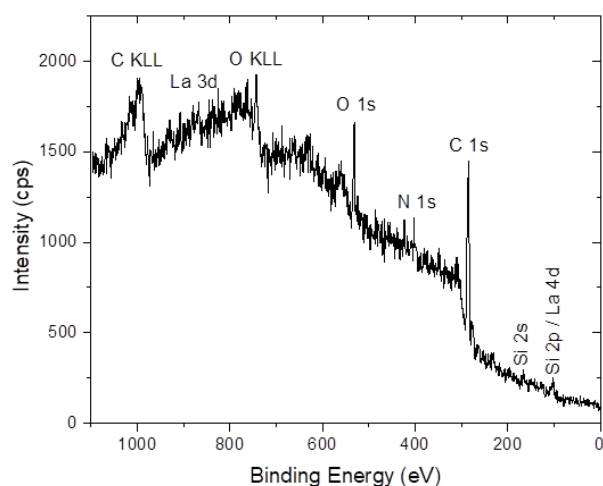
Μοριακές δονήσεις	Wavenumber (cm^{-1})
O-H	3426 cm^{-1}
C-H	2935 cm^{-1}
C-O	1793 cm^{-1}
C-C	1639 cm^{-1}
C-H	1379 cm^{-1}
Si-C	1101 cm^{-1}
Si-O-Si	1030 cm^{-1}
La-O	689 cm^{-1}
Mg-O	551 cm^{-1}

ΣΤ.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ XPS

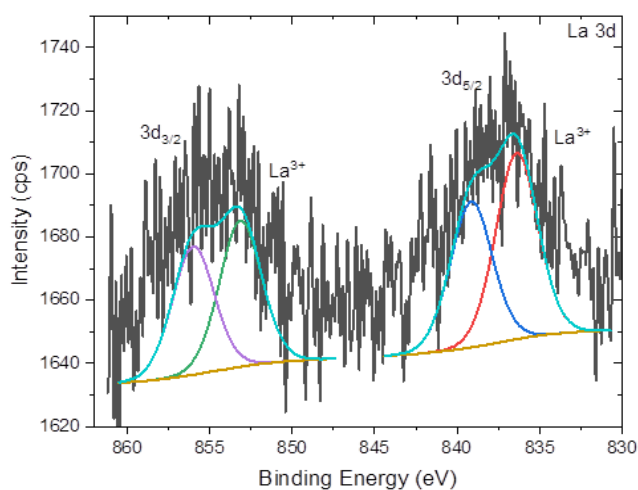
ΣΤ.3.1 Μελέτη δειγμάτων SACA-La

ΣΤ.3.1.1 Δείγμα SACA-La/APTEOS

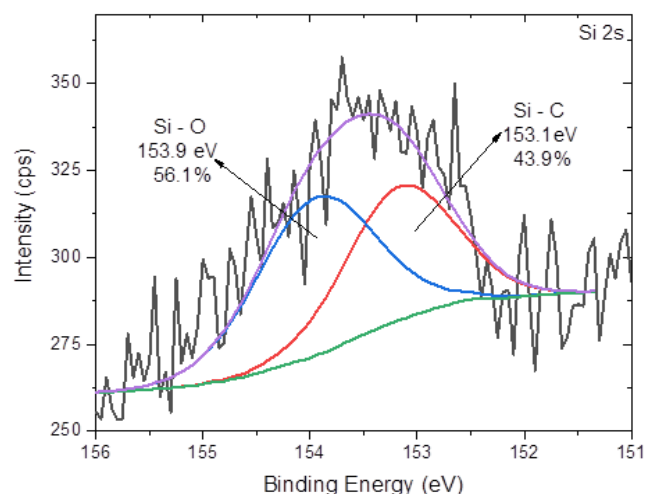
Το γενικό φάσμα του δείγματος SACA-La με το APTEOS (Σχ. ΣΤ.3.1) αποκαλύπτει την συνύπαρξη των στοιχείων La, Si, C, O και N, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή σύνθεση μέσω της μεθόδου sol-gel. Από αυτό το φάσμα επιλέξαμε τις κορυφές La 3d, Si 2s, C 1s και N 1s για περαιτέρω ανάλυση. Όσον αφορά την κορυφή του O δεν θα ασχοληθούμε περαιτέρω, καθώς η εστίαση στα δείγματα με πρόδρομο αμίνης γίνεται στο N.



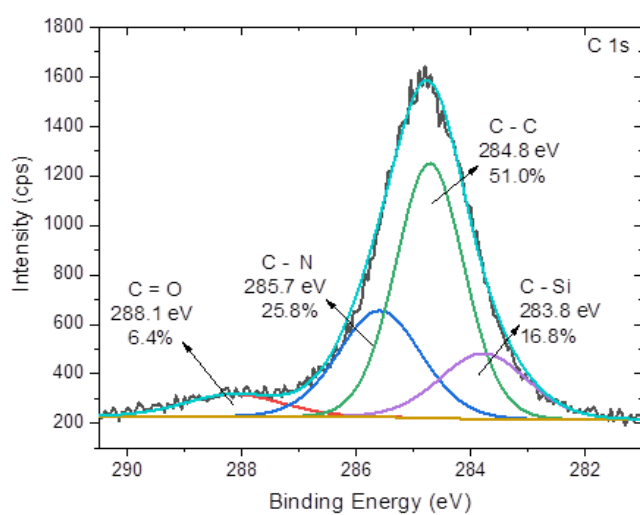
Σχήμα ΣΤ.3.1 Γενικό φάσμα XPS για το SACA-La/APTEOS.



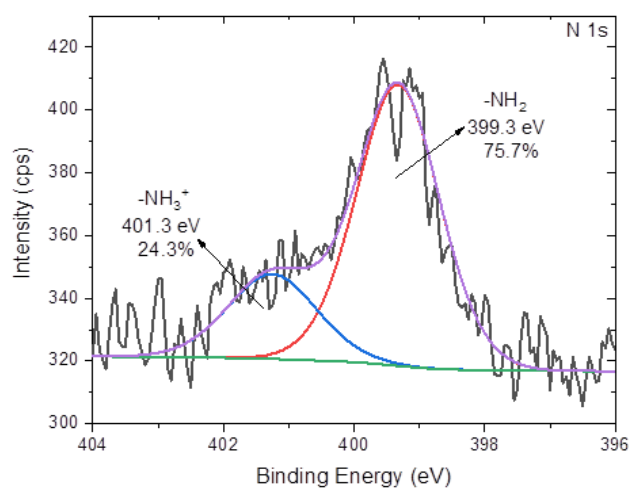
Σχήμα ΣΤ.3.2 Κορυφή La 3d SACA-La/APTEOS.



Σχήμα ΣΤ.3.3 Κορυφή Si 2s SACA-La/APTEOS.



Σχήμα ΣΤ.3.4 Κορυφή C 1s SACA-La/APTEOS.



Σχήμα ΣΤ.3.5 Κορυφή N 1s SACA-La/APTEOS.

Το φάσμα La 3d (**Σχ. ΣΤ.3.2**) απαρτίζεται συνολικά από 4 κορυφές εκ των οποίων οι δύο σχετίζονται με τις κύριες φωτοηλεκτρικές κορυφές, ενώ οι άλλες δύο είναι οι κορυφές «δορυφόροι». Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των κορυφών του La 3d_{5/2} είναι περίπου στα 3.5 eV, τιμή χαμηλότερη της αναμενόμενης θεωρητικής του La₂O₃ στα 4.6 eV. Η απόκλιση αυτή μπορεί να αποδοθεί στο πλούσιο σε H₂O περιβάλλον που περιβάλλει τις ενώσεις του τρισθενούς La (Kaloudi A. S., et al., 2023) (Li, et al., 2019). Επομένως, αναμένουμε αυτή η ενεργειακή διαφορά να είναι αντιληπτή και στα φάσματα των υπόλοιπων δειγμάτων SACA-La.

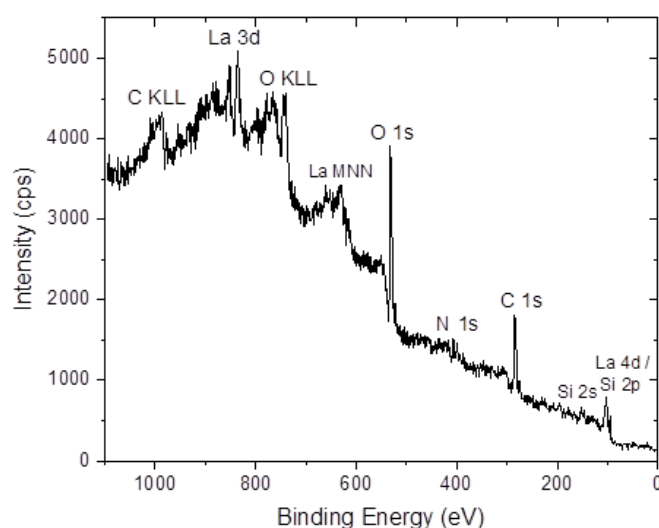
Όσον αφορά την κορυφή του Si, που σχετίζεται με τον πρόδρομο πυριτίου, επιλέχθηκε η ανάλυση της κορυφής Si 2s έναντι της Si 2p, λόγω της πολυπλοκότητας που εμφανίζεται στην τελευταία εξαιτίας της ύπαρξης της κορυφής La 4d σε αυτό το ενεργειακό εύρος. Το φάσμα Si 2s (**Σχ. ΣΤ.3.3**) αναλύθηκε σε 2 κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στην ύπαρξη των Si-O και Si-C δεσμών. Ο Si-O δεσμός σύμφωνα με την βιβλιογραφία εντοπίζεται σε ενέργειες δεσμού μεγαλύτερες των ≈ 153 eV, ενώ ο Si-C δεσμός σε μικρότερες ενέργειες αλλά και μεγαλύτερες από τις ενέργειες που αντιστοιχεί το μεταλλικό Si του υποστρώματος (Ray, Mishra, Strydom, & Papakonstantinou, 2015).

Στο φάσμα του C (**Σχ. ΣΤ.3.4**), από την αποσύνθεση της C 1s κορυφής, προκύπτουν 4 επιμέρους κορυφές, οι οποίες αποδίδονται στους δεσμούς C-Si, C-C, C-N και C=O (Huang, et al., 2019). Οι τρεις πρώτοι δεσμοί επιβεβαιώνουν την επιτυχή σύνθεση του SACA-La/APTEOS, ενώ τελευταίος (C=O) πιθανόν να οφείλεται σε κάποια μόλυνση, καθώς δεν αντιστοιχεί σε κάποιον αναμενόμενο δεσμό της χημικής δομής του συντιθέμενου υλικού. Λόγω των παραπλήσιων ενεργειών των δεσμών C-N και C-O, η πλήρης διάκρισή τους είναι δύσκολη, επομένως, θα πρέπει να εξεταστεί και η κορυφή N 1s.

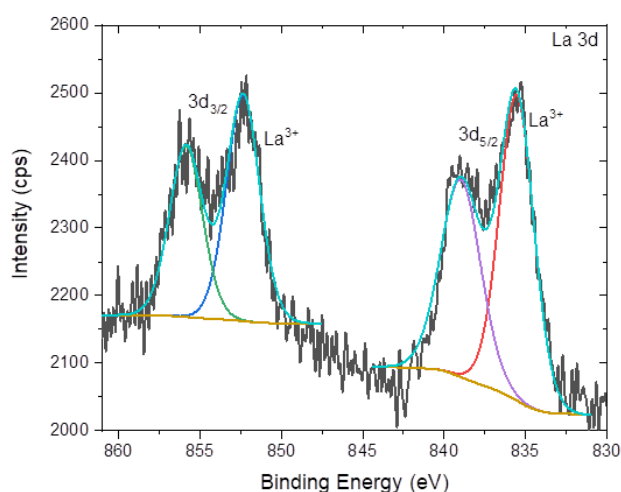
Τέλος, στο φάσμα N 1s (**Σχ. ΣΤ.3.5**) αναγνωρίζονται δύο επιμέρους συνιστώσες από τις οποίες, η κύρια κορυφή που εντοπίζεται στα 399.3 eV αντιστοιχεί στις ελεύθερες πρωτοταγείς αμινομάδες (-NH₂) του APTEOS (Kaloudi A. S., et al., 2023) (Olayo, Alvarado, González-Torres, Gómez, & Cruz, 2023) και βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με την ανίχνευση του δεσμού C-N στο φάσμα του άνθρακα, ενώ η δεύτερη, σε υψηλότερη ενέργεια δεσμού (401.3 eV), αποδίδεται στην πρωτονιωμένη μορφή της πρωτοταγούς αμίνης (NH₃⁺).

ΣΤ.3.1.2 Δείγμα SACA-La/EDAPTEOS

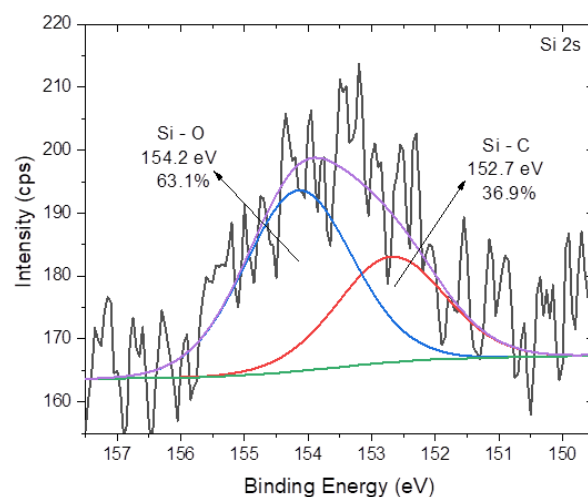
Στο γενικό φάσμα του δείγματος SACA-La/EDAPTEOS (Σχ. ΣΤ. 3.6) ανιχνεύονται, όπως αναμενόταν, τα ίδια χημικά στοιχεία (La, Si, C, O, N) με το αντίστοιχο δείγμα με το σιλάνιο APTEOS. Οι τυχόν διαφορές αυτής της κατηγορίας υλικών, αναμένουμε κυρίως να φανούν στα λεπτομερή φάσματα της κορυφής N 1s.



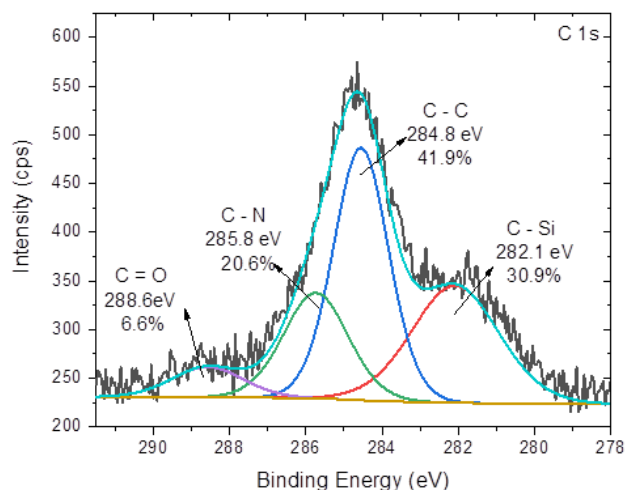
Σχήμα ΣΤ.3.6 Γενικό φάσμα XPS για το SACA-La/EDAPTEOS.



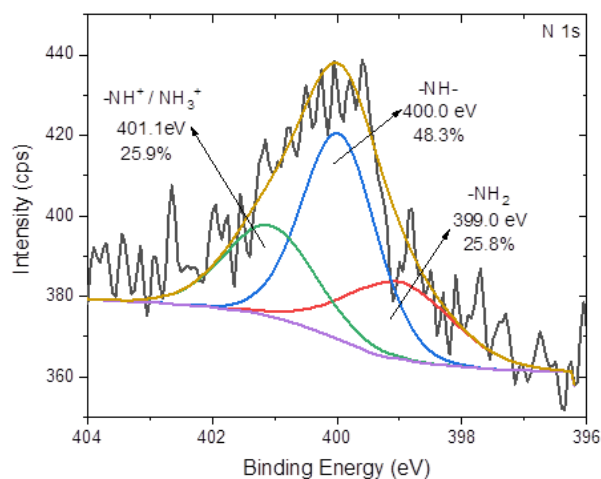
Σχήμα ΣΤ.3.7 Κορυφή La 3d SACA-La/EDAPTEOS.



Σχήμα ΣΤ.3.8 Κορυφή Si 2s SACA-La/EDAPTEOS.



Σχήμα ΣΤ.3.9 Κορυφή C 1s SACA-La/EDAPTEOS.

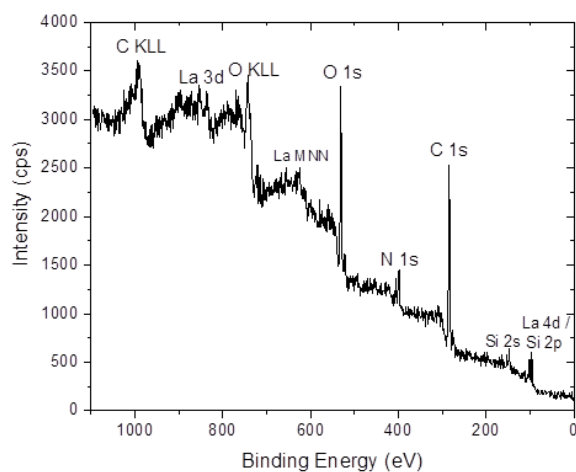


Σχήμα ΣΤ.3.10 Κορυφή N 1s SACA-La/EDAPTEOS.

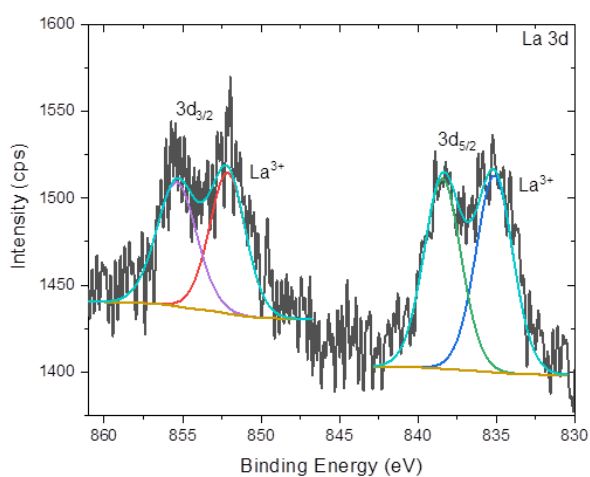
Όσον αφορά τις κορυφές La 3d και Si 2s (**Σχ. ΣΤ.3.7** και **ΣΤ.3.8**) δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφορά σε σχέση με το δείγμα SACA-La/APTEOS, ενώ στην κορυφή C 1s (**Σχ. ΣΤ.3.9**) αναμενόμενη ήταν η αύξηση του ποσοστού του C-Si δεσμού. Τέλος, στο φάσμα N 1s (**Σχ. ΣΤ.3.10**), συγκριτικά με το προηγούμενο δείγμα, προκύπτει μία επιπλέον κορυφή στα 400 eV, σε ενδιάμεση ενέργεια σχετικά με τις υπόλοιπες δύο, που αντιστοιχεί στην λειτουργική ομάδα της δευτεροταγούς αμίνης -NH- του δείγματος SACA-La/EDAPTEOS.

ΣΤ.3.1.3 Δείγμα SACA-La/TAPTMOS

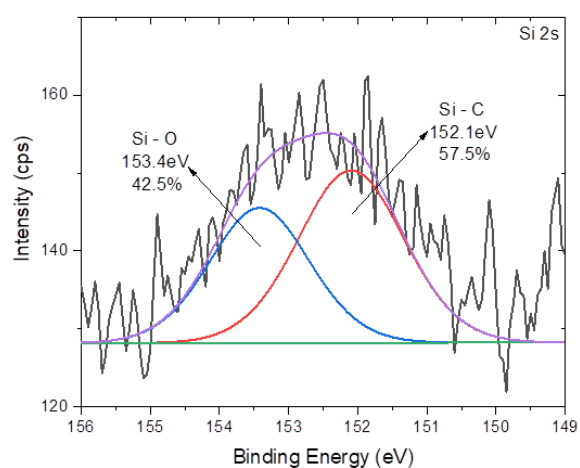
Στο γενικό φάσμα του δείγματος SACA-La/TAPTMOS (**Σχ. ΣΤ. 3.11**) ανιχνεύονται, όπως αναμενόταν, τα ίδια χημικά στοιχεία (La, Si, C, O, N) με τα προηγούμενα δείγματα SACA-La. Επιπλέον, στα υπόλοιπα φάσματα (Si 2s, C 1s, N 1s) παρατηρούνται κάποιες διαφορές στα ποσοστά των κορυφών Si-C και -NH- που σχετίζονται με την ύπαρξη της επιπρόσθετης δευτεροταγούς αμίνης του SACA-La/TAPTMOS έναντι του αντίστοιχου δείγματος με το σιλάνιο EDAPTEOS.



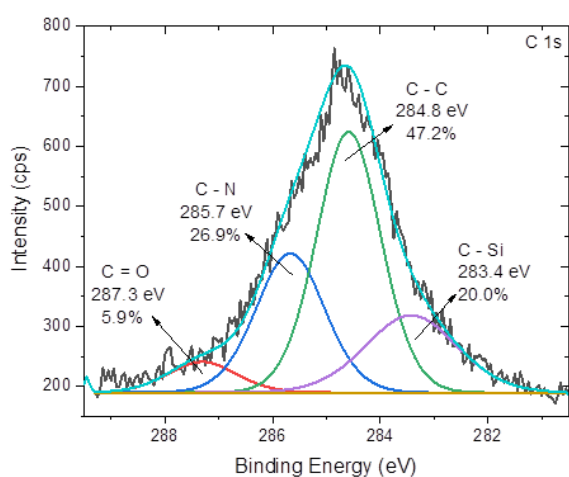
Σχήμα ΣΤ.3.11 Γενικό φάσμα XPS για το SACA-La/TAPTMOS.



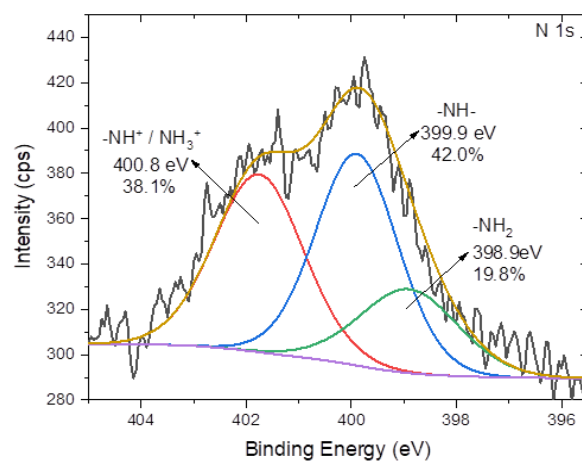
Σχήμα ΣΤ.3.12 Κορυφή La 3d SACA-La/TAPTMOS.



Σχήμα ΣΤ.3.13 Κορυφή Si 2s SACA-La/TAPTMOS.



Σχήμα ΣΤ.3.14 Κορυφή C 1s SACA-La/TAPTMOS.

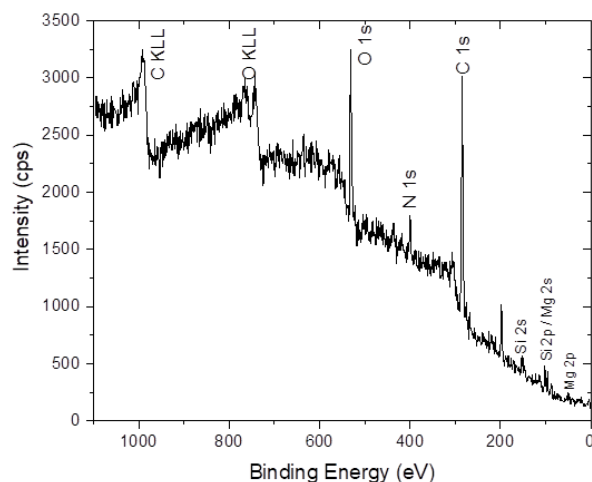


Σχήμα ΣΤ.3.15 Κορυφή N 1s SACA-La/TAPTMOS.

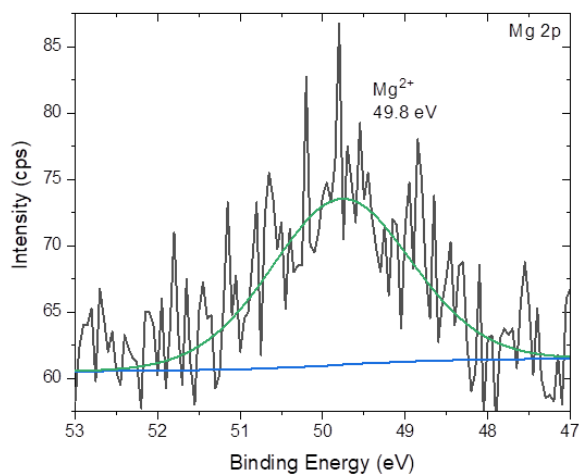
ΣΤ.3.2 Μελέτη δειγμάτων SACA-Mg

ΣΤ.3.2.1 Δείγμα SACA-Mg/APTEOS

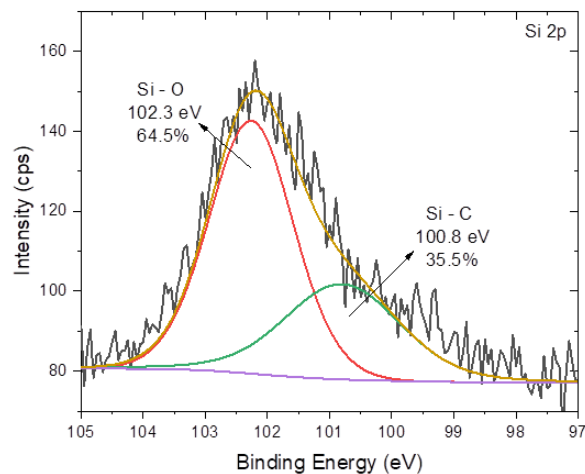
Το γενικό φάσμα του δείγματος SACA-Mg με το APTEOS (Σχ. ΣΤ.3.16) αποκαλύπτει την συνύπαρξη των στοιχείων Mg, Si, C, O και N, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή σύνθεση μέσω της μεθόδου sol-gel. Από αυτό το φάσμα επιλέξαμε τις κορυφές Mg 2p, Si 2p, C 1s και N 1s για περαιτέρω ανάλυση.



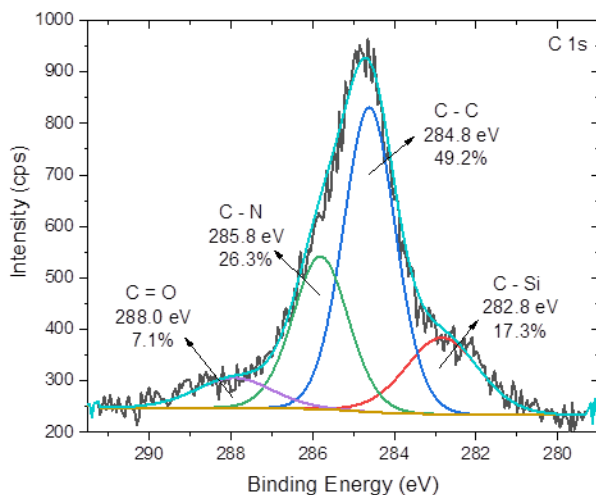
Σχήμα ΣΤ.3.16 Γενικό φάσμα XPS για το SACA-Mg/APTEOS.



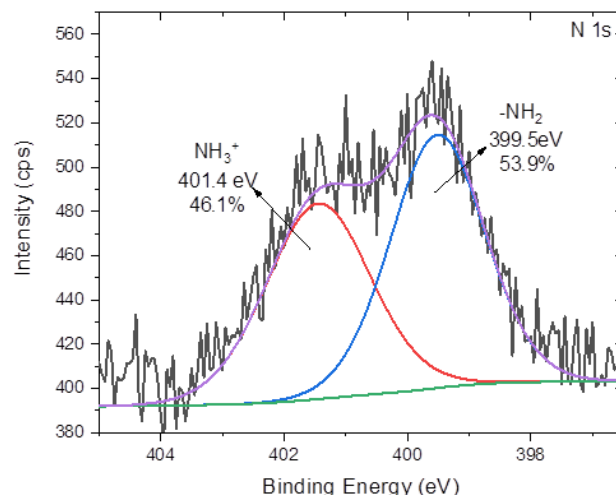
Σχήμα ΣΤ.3.17 Κορυφή Mg 2p SACA-Mg/APTEOS.



Σχήμα ΣΤ.3.18 Κορυφή Si 2p SACA-Mg/APTEOS.



Σχήμα ΣΤ.3.19 Κορυφή C 1s SACA-Mg/APTEOS.

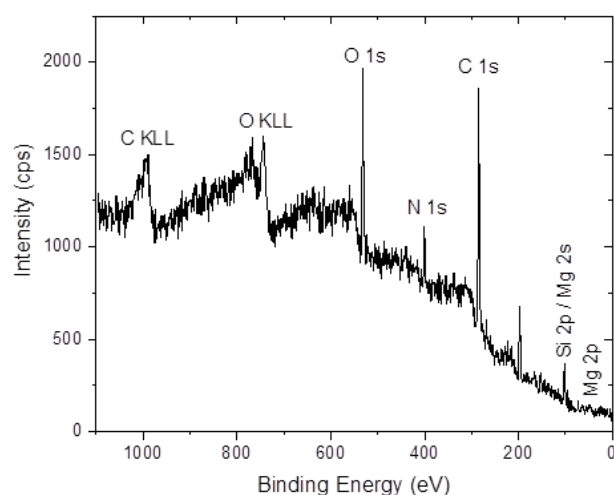


Σχήμα ΣΤ.3.20 Κορυφή N 1s SACA-Mg/APTEOS.

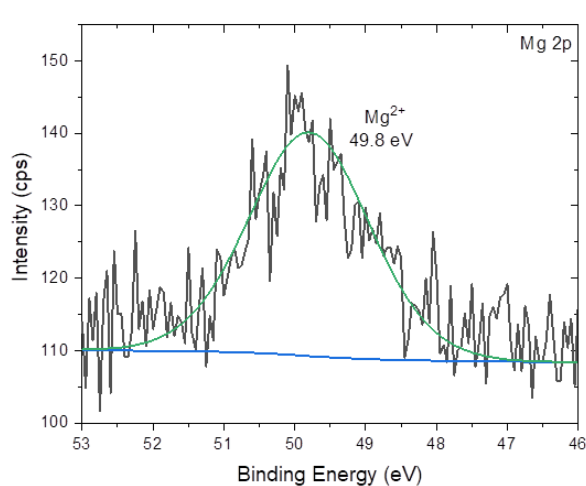
Η κορυφή Mg 2p (Σχ. ΣΤ.3.17) που βρίσκεται στα 49.8 eV, αντιστοιχεί στο ηλεκτρονιακό σθένος Mg^{2+} και πιθανότατα σχετίζεται με τον σχηματισμό MgO (Cruz, Luévano-Hipólito, Garza-Hernández, & Torres-Martínez, 2022) (Aditya, Panda, & Tatiparti, 2021), ενώ στο φάσμα Si 2p (Σχ. ΣΤ.3.18) μπορούμε να διακρίνουμε την ύπαρξη δύο κορυφών που αντιστοιχούν στους δεσμούς Si-C και Si-O, με τον δεύτερο να έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση από τον πρώτο. Όσον αφορά τα φάσματα C 1s (Σχ. ΣΤ.3.19) και N 1s (Σχ. ΣΤ.3.20), δεν φέρουν κάποια σημαντική διαφορά με τα φάσματα των υλικών που αναλύθηκαν παραπάνω και ειδικότερα με το δείγμα SACA-La/APTEOS.

ΣΤ.3.2.2 Δείγμα SACA-Mg/EDAPTEOS

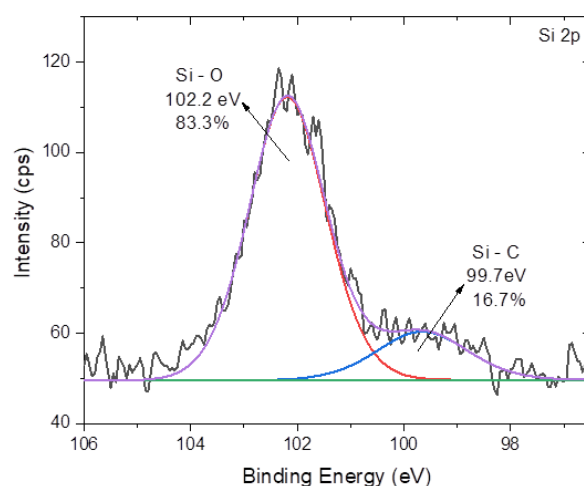
Στο γενικό φάσμα του δείγματος SACA-Mg/EDAPTEOS (Σχ. ΣΤ. 3.21) ανιχνεύονται, όπως αναμενόταν, τα ίδια χημικά στοιχεία (Mg, Si, C, O, N) με το αντίστοιχο δείγμα με το σιλάνιο APTEOS, ενώ όπως και στην προηγούμενη σειρά υλικών SACA-La, οι διαφορές θα φανούν στα λεπτομερή φάσματα N 1s



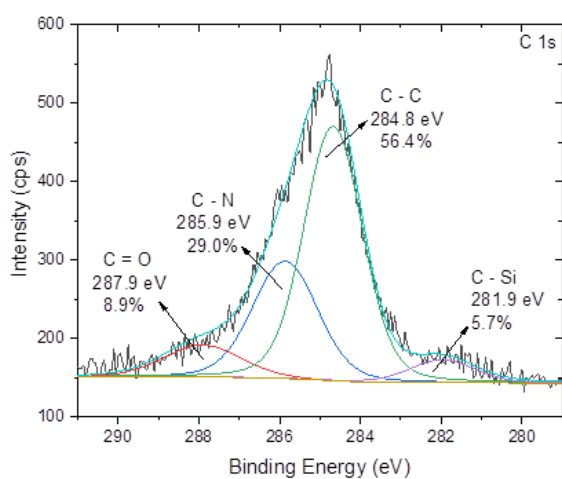
Σχήμα ΣΤ.3.21 Γενικό φάσμα XPS για το SACA-Mg/EDAPTEOS.



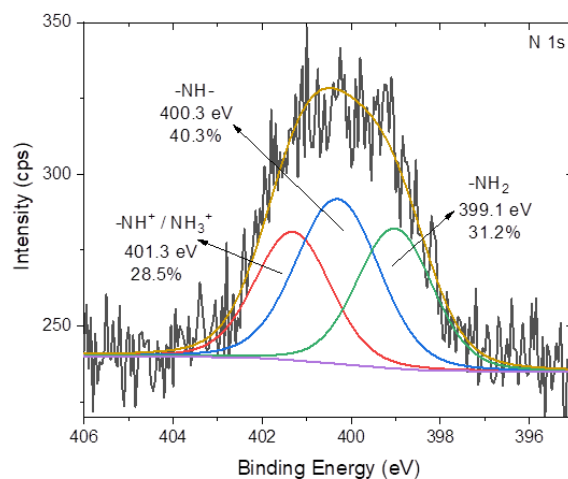
Σχήμα ΣΤ.3.22 Κορυφή Mg 2p SACA-Mg/EDAPTEOS.



Σχήμα ΣΤ.3.23 Κορυφή Si 2p SACA-Mg/EDAPTEOS.



Σχήμα ΣΤ.3.24 Κορυφή C 1s SACA-Mg/EDAPTEOS.

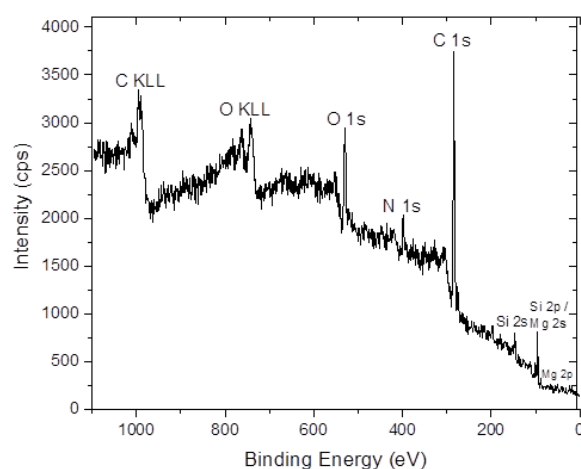


Σχήμα ΣΤ.3.25 Κορυφή N 1s SACA-Mg/EDAPTEOS.

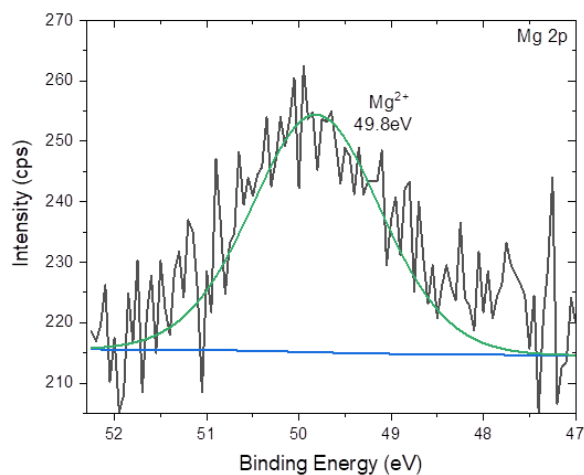
Οι κορυφές Mg 2p, Si 2p και C 1s είναι αναμενόμενες και προσδίδουν ακριβώς την ίδια πληροφορία με τα προηγούμενα δείγματα. Στο φάσμα N 1s, πέραν των κορυφών -NH₂ και NH₃⁺ που εμφανίστηκαν και στο προηγούμενο δείγμα SACA-Mg/APTEOS, παρατηρούμε την ύπαρξη μιας επιπλέον κορυφής που αντιστοιχεί στην λειτουργική ομάδα δευτεροταγούς αμίνης -NH- με ενέργεια δεσμού στα 400.3 eV (Kaloudi A. S., και συν., 2023).

ΣΤ.3.2.3 Δείγμα SACA-Mg/TAPTMOS

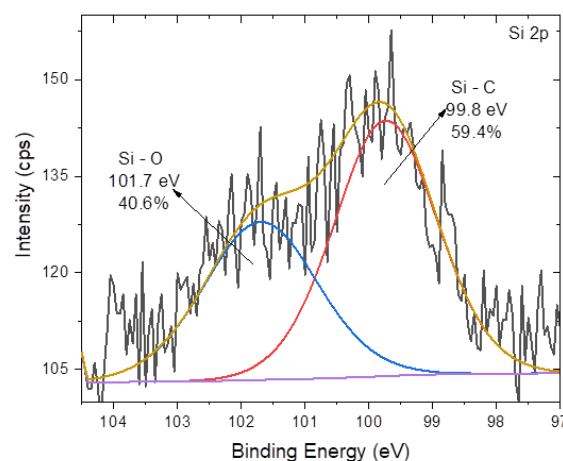
Στο γενικό φάσμα του δείγματος SACA-Mg/TAPTMOS (Σχ. ΣΤ. 3.26) ανιχνεύονται, όπως και στα προηγούμενα δείγματα SACA-Mg, τα χημικά στοιχεία Mg, Si, C, O και N. Ομοίως, δεν παρατηρούνται αλλαγές ούτε στα φάσματα Mg 2p, Si 2p και C 1s, πέραν της αυξημένης συγκέντρωσης του δεσμού Si-C. Η κύρια διαφορά των δειγμάτων εντοπίζεται στο φάσμα N 1s και συγκεκριμένα στον αυξημένο λόγο εντάσεων της κορυφής -NH- ως προς την -NH₂.



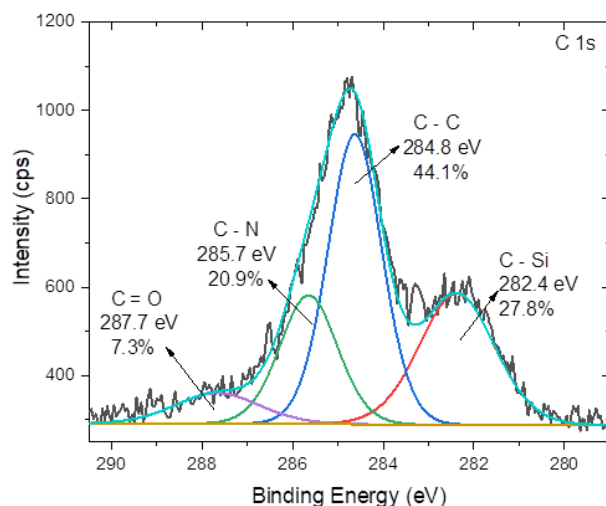
Σχήμα ΣΤ.3.26 Γενικό φάσμα XPS για το SACA-Mg/TAPTMOS.



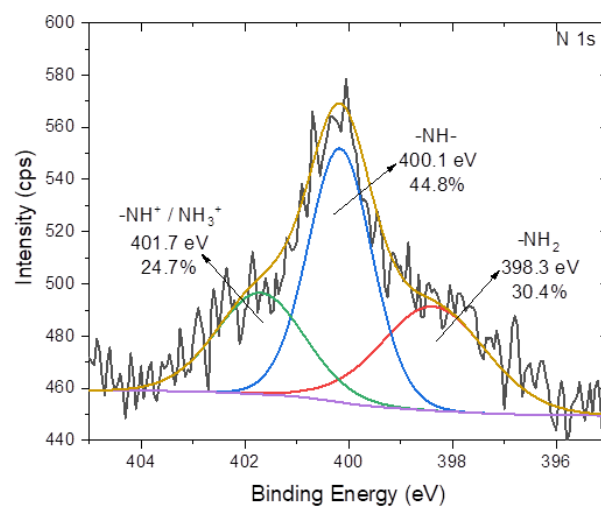
Σχήμα ΣΤ.3.27 Κορυφή Mg 2p SACA-Mg/TAPTMOS.



Σχήμα ΣΤ.3.28 Κορυφή Si 2p SACA-Mg/TAPTMOS.



Σχήμα ΣΤ.3.29 Κορυφή C 1s SACA-Mg/TAPTMOs.

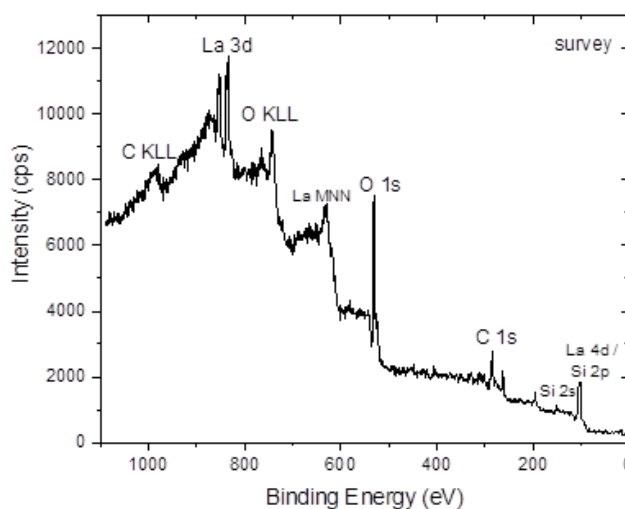


Σχήμα ΣΤ.3.30 Κορυφή N 1s SACA-Mg/TAPTMOs.

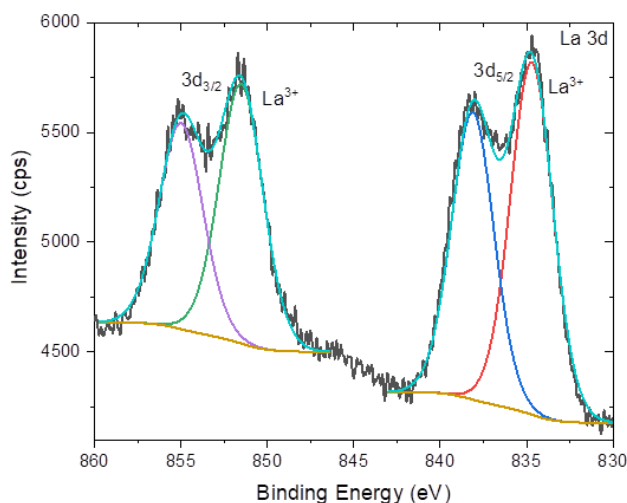
ΣΤ.3.3 Μελέτη δειγμάτων SECA-La και SECA-Mg

ΣΤ.3.3.1 Δείγμα SECA-La/GPTMS

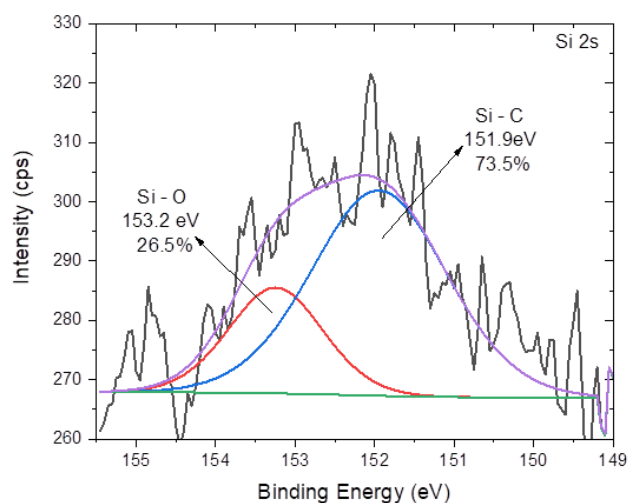
Το γενικό φάσμα του δείγματος SECA-La με το GPTMS (**Σχ. ΣΤ.3.31**) αποκαλύπτει την συνύπαρξη των στοιχείων La, Si, C και O, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή σύνθεση μέσω της μεθόδου sol-gel. Από αυτό το φάσμα επιλέξαμε τις κορυφές La 3d, Si 2s, C 1s και O 1s για περαιτέρω ανάλυση. Η κορυφή Si 2s επιλέχθηκε έναντι της Si 2p για λόγους ευκολότερης ποσοτικοποίησης των δεσμών όπως και στα προηγούμενα δείγματα με La.



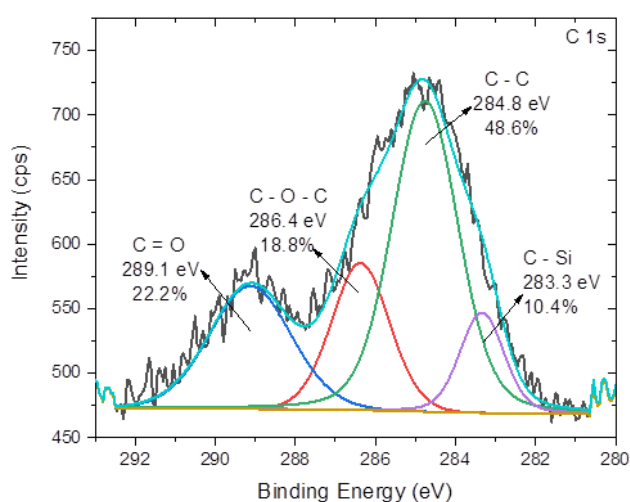
Σχήμα ΣΤ.3.31 Γενικό φάσμα XPS για το SECA-La/GPTMS.



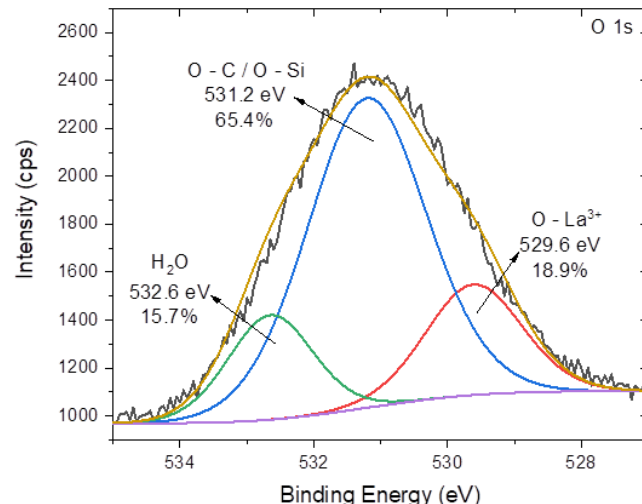
Σχήμα ΣΤ.3.32 Κορυφή La 3d SECA-La/GPTMS.



Σχήμα ΣΤ.3.33 Κορυφή Si 2s SECA- La/GPTMS.



Σχήμα ΣΤ.3.34 Κορυφή C 1s SECA-La/GPTMS.



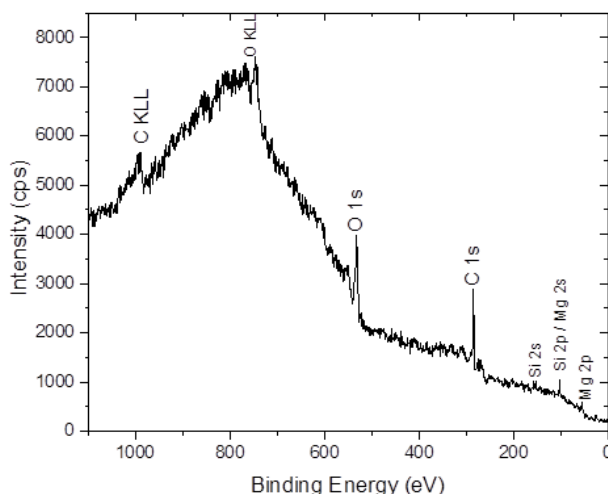
Σχήμα ΣΤ.3.35 Κορυφή O 1s SECA-La/GPTMS.

Όσον αφορά το φάσμα La 3d (Σχ. ΣΤ.3.32), η μορφή του μοιάζει με τα φάσματα των υλικών που αναφέρθηκαν παραπάνω (ενεργειακή διαφορά κορυφών $3d_{5/2} < 4.6$ eV), υποδηλώνοντας ότι το σιλάνιο δεν επηρεάζει το μέταλλο. Στην κορυφή του Si 2s (Σχ. ΣΤ.3.33), έχουμε ξανά αντιστοίχιση με τους Si-O και Si-C ελαφρώς μετατοπισμένους. Στο φάσμα της C 1s κορυφής (Σχ. ΣΤ.3.34), προκύπτουν 4 επιμέρους κορυφές, οι οποίες αποδίδονται στους δεσμούς C-Si, C-C, C-O-C και C=O. Αντίστοιχα με τα προηγούμενα δείγματα, οι τρεις πρώτοι επιβεβαιώνουν την επιτυχή ενσωμάτωση του σιλανίου στο υλικό, ενώ τελευταίος (C=O) υπάρχει και σε αυτήν την κατηγορία δειγμάτων και όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, πιθανότατα να οφείλεται σε κάποια μόλυνση. Τέλος, στο φάσμα O 1s (Σχ. ΣΤ.3.35) έχουμε στο σύνολο

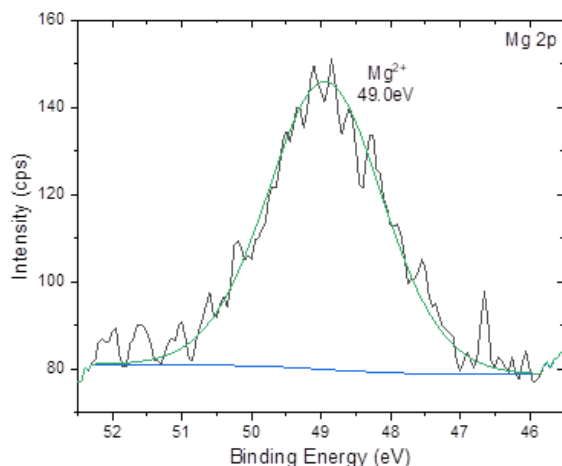
τριών κορυφών που αντιστοιχούν στα μεταλλικά οξείδια $O-La^{3+}$, στους απλούς δεσμούς $O-C/O-Si$ και στην προσρόφηση νερού, που αιτιολογεί την ενεργειακή διαφορά στην κορυφή $La\ 3d$ (Kaur, Chahal, & Hogan, 2016).

ΣΤ.3.3.2 Δείγμα SECA-Mg/GPTMS

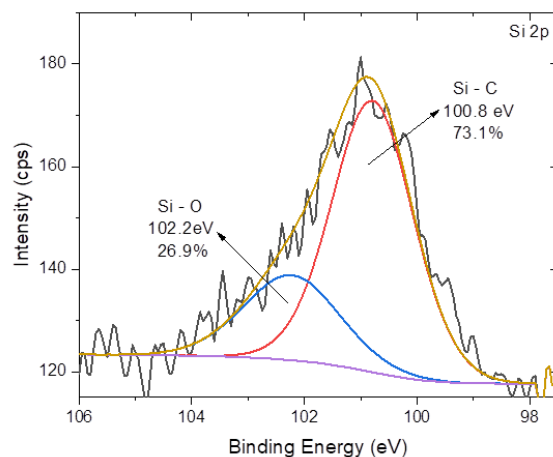
Το γενικό φάσμα του δείγματος SECA-Mg με το GPTMS (Σχ. ΣΤ.3.36) αποκαλύπτει την συνύπαρξη των στοιχείων Mg, Si, C και O, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή σύνθεση μέσω της μεθόδου sol-gel. Από αυτό το φάσμα επιλέξαμε τις κορυφές $Mg\ 2p$, $Si\ 2p$, $C\ 1s$ και $O\ 1s$ για περαιτέρω ανάλυση.



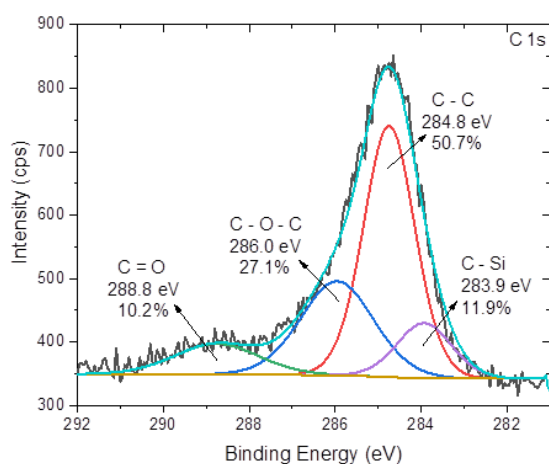
Σχήμα ΣΤ.3.36 Γενικό φάσμα XPS για το SECA-Mg/GPTMS.



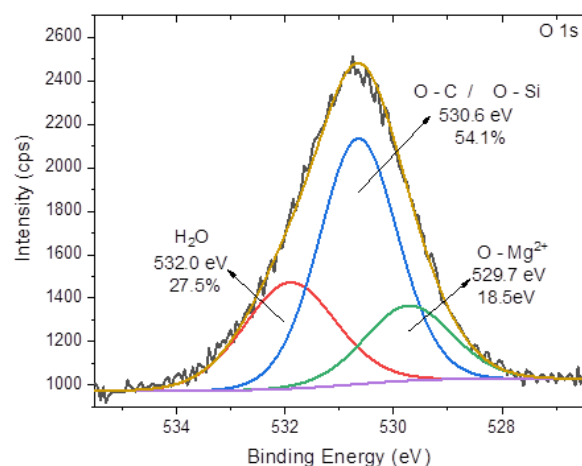
Σχήμα ΣΤ.3.37 Κορυφή $Mg\ 2p$ SECA-Mg/GPTMS.



Σχήμα ΣΤ.3.38 Κορυφή $Si\ 2p$ SECA-Mg/GPTMS.



Σχήμα ΣΤ.3.39 Κορυφή C 1s SECA-Mg/GPTMS.

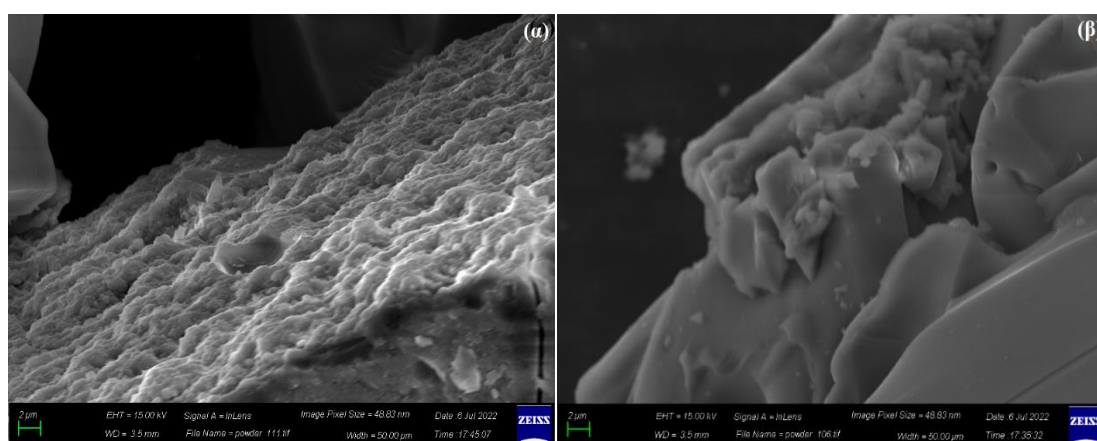


Σχήμα ΣΤ.3.40 Κορυφή O 1s SECA-Mg/GPTMS.

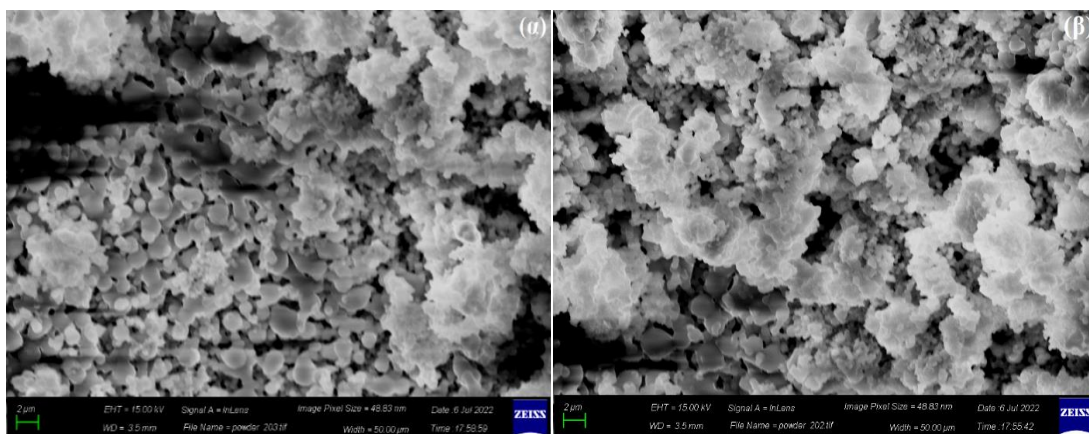
Η κορυφή Mg 2p (Σχ. ΣΤ.3.37) που βρίσκεται στα 49 eV, αντιστοιχεί στο ηλεκτρονιακό σθένος Mg^{2+} και πιθανότατα σχετίζεται με τον σχηματισμό MgO (Cruz, Luénano-Hipólito, Garza-Hernández, & Torres-Martínez, 2022) (Aditya, Panda, & Tatiparti, 2021), ενώ στο φάσμα Si 2p (Σχ. ΣΤ.3.38) έχουμε για μια ακόμη φορά δύο κορυφές που αντιστοιχούν στους δεσμούς Si-C και Si-O. Όσον αφορά το φάσμα C 1s (Σχ. ΣΤ.3.39), δεν φέρει κάποια σημαντική διαφορά με το αντίστοιχο του SECA-La υλικού που αναλύθηκε παραπάνω, ενώ στο φάσμα O 1s (Σχ. ΣΤ.3.40) ανιχνεύεται η χαρακτηριστική κορυφή των δεσμών O- Mg^{2+} .

ΣΤ.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ SEM

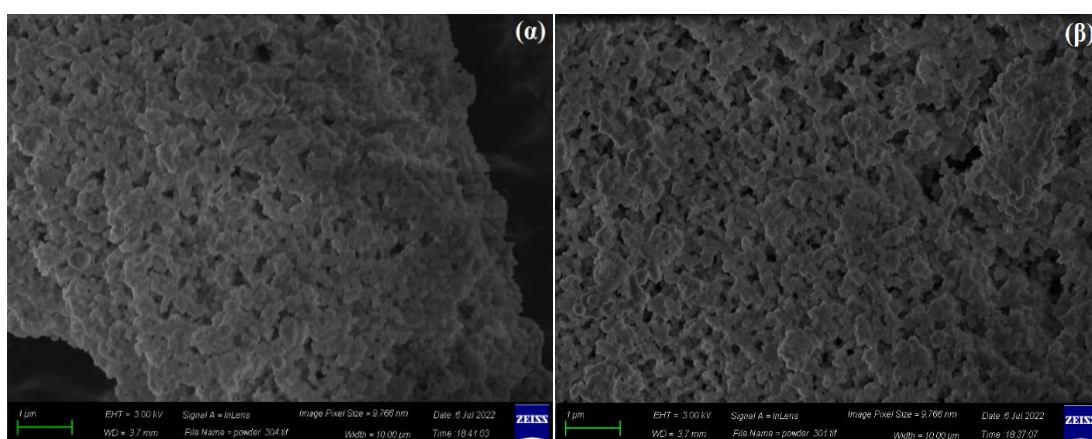
ΣΤ.4.1 Μελέτη δειγμάτων SACA-La



Εικόνα ΣΤ.4.1 Μικρογραφίες SEM του δείγματος SACA-La/APTEOS: γενική (α) και λεπτομερής (β) απεικόνιση επιφάνειας.



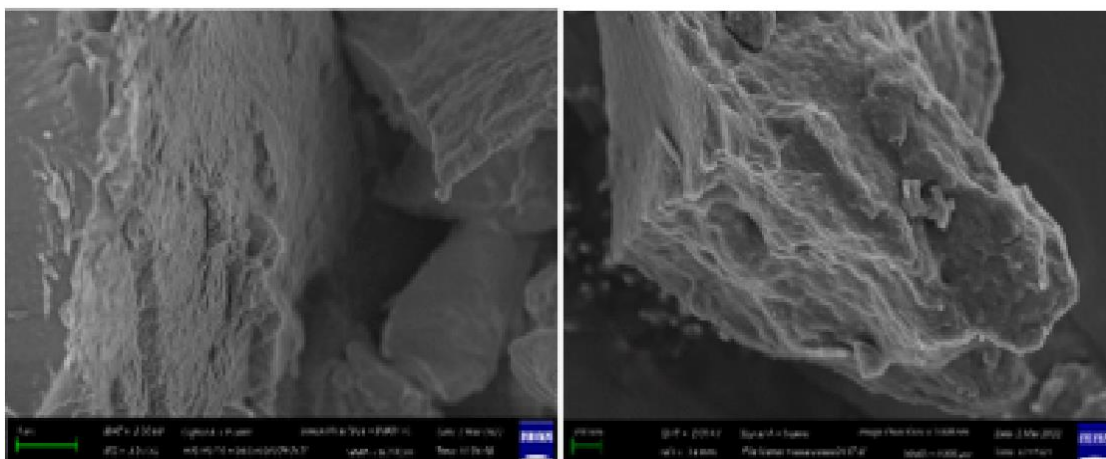
Εικόνα ΣΤ.4.2 Μικρογραφίες SEM του δείγματος SACA-La/EDAPTEOS: γενική (α) και λεπτομερής (β) απεικόνιση επιφάνειας.



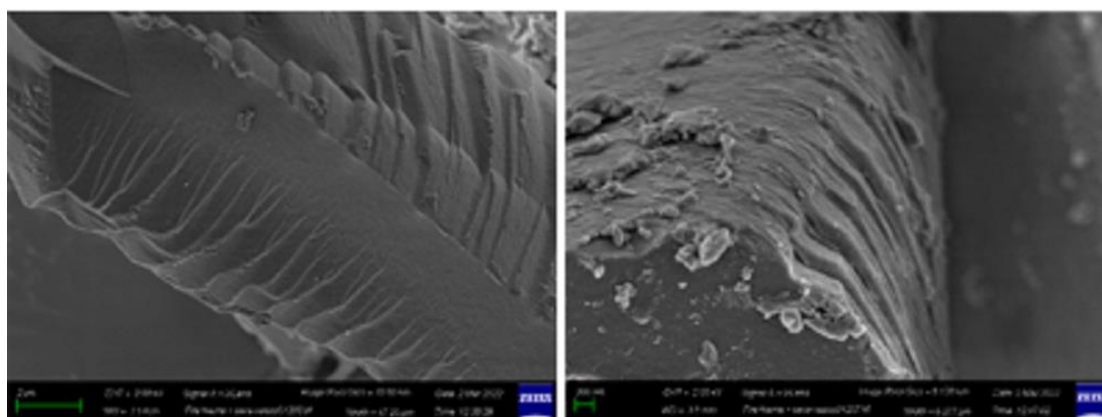
Εικόνα ΣΤ.4.3 Μικρογραφίες SEM του δείγματος SACA-La/TAPTMOS: γενική (α) και λεπτομερής (β) απεικόνιση επιφάνειας.

Στις εικόνες του δείγματος SACA-La/APTEOS (**Εικ. ΣΤ.4.1**), παρατηρείται μια έντονη μορφολογική ανομοιομορφία, συγκεκριμένα φαίνεται να σχηματίζονται μεγάλες, άτακτες, συμπαγείς μάζες με σχετικά λεία επιφάνεια και τυχαία κενά ανάμεσά τους. Από την άλλη πλευρά, όσο μεγαλώνει η οργανική αλυσίδα και προστίθενται -NH- ομάδες, η δομή των υλικών φαίνεται να οργανώνεται καλύτερα. Στο δείγμα SACA-La/EDAPTEOS (**Εικ. ΣΤ.4.2**), η επιφάνεια δείχνει να κατακερματίζεται σε μικρότερα τμήματα, αποκτώντας μια σπογγώδη και πιο τραχιά μορφή σε σχέση με το προηγούμενο δείγμα. Αυτό μπορεί να διαπιστωθεί καλύτερα στις εικόνες του δείγματος SACA-La/TAPTMOS (**Εικ. ΣΤ.4.3**), οι οποίες παρά τη μεγαλύτερη μεγέθυνση, παρουσιάζουν συνολικά υψηλότερη ομοιομορφία, δείχνοντας το υλικό να αποτελείται από ένα συνεχές σπογγώδες δίκτυο πολύ μικρών κόκκων που καλύπτουν την επιφάνεια.

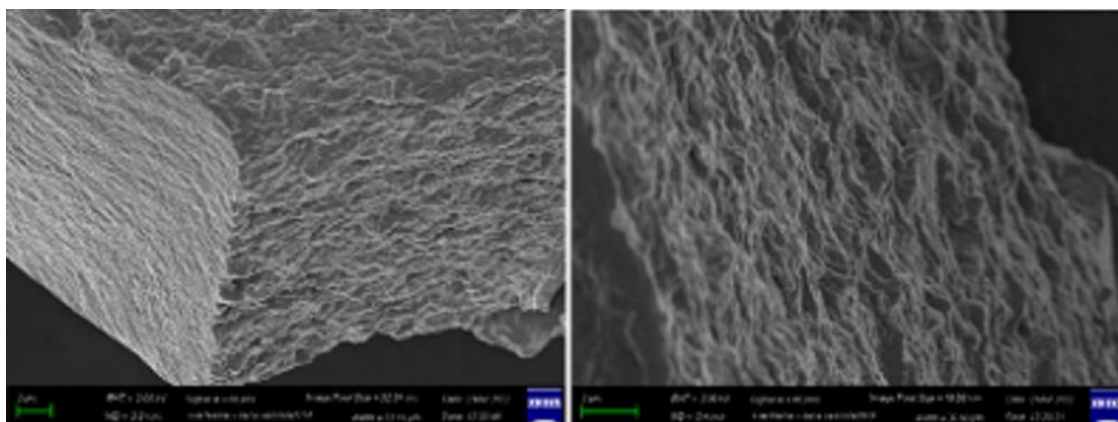
ΣΤ.4.2 Μελέτη δειγμάτων SACA-Mg



Εικόνα ΣΤ.4.4 Μικρογραφίες SEM του δείγματος SACA-Mg/APTEOS: γενική (α) και λεπτομερής (β) απεικόνιση επιφάνειας.



Εικόνα ΣΤ.4.5 Μικρογραφίες SEM του δείγματος SACA-Mg/EDAPTEOS: γενική (α) και λεπτομερής (β) απεικόνιση επιφάνειας.



Εικόνα ΣΤ.4.6 Μικρογραφίες SEM του δείγματος SACA-Mg/TAPTMOs: γενική (α) και λεπτομερής (β) απεικόνιση επιφάνειας.

Στις εικόνες του δείγματος SACA-Mg/APTEOS (**Εικ. ΣΤ.4.4**), όπως και στις αντίστοιχες του SACA-La/APETOS παρατηρείται έντονη μορφολογική ανομοιομορφία, η οποία

χαρακτηρίζεται από τον σχηματισμό μεγάλων, άτακτων και συμπαγών μαζών με σχετικά λείες επιφάνειες και τυχαία κατανεμημένα κενά ανάμεσά τους. Στο δείγμα SACA-La/EDAPTEOS (Εικ. ΣΤ.4.5), η επιφάνεια αρχίζει να αποκτά χαρακτηριστικές παράλληλες γραμμώσεις, διατηρώντας, ανά διαστήματα, περιοχές με λεία μορφολογία. Τέλος, οι εικόνες του δείγματος SACA-La/TAPTMOS (Εικ. ΣΤ.4.6) παρουσιάζουν συνολικά υψηλότερη ομοιομορφία, καθώς το υλικό φαίνεται να αποτελείται από ένα συνεχές τραχύ δίκτυο,

ΣΤ.5 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ANTIBAKTΗΡΙΑΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

ΣΤ.5.1 Αντιβακτηριακή δράση δειγμάτων SACA και SECA

Η αντιβακτηριακή δράση όλων των συντιθέμενων υλικών (SACA και SECA), αξιολογήθηκε με τον προσδιορισμό της ελάχιστης ανασταλτικής συγκέντρωσης (MIC) και της ελάχιστης βακτηριοκτόνου συγκέντρωσης (MBC). Οι δοκιμές διεξήχθησαν έναντι του Gram (-) στελέχους *E. coli* και του Gram (+) στελέχους *S. aureus*, καλύπτοντας ένα εύρος συγκεντρώσεων από 50 µg/mL έως 500 µg/mL. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των δοκιμών παρουσιάζονται στον Πίν. ΣΤ.5.1.

Πίνακας ΣΤ.5.1 Τιμές MIC και MBC των δειγμάτων SACA και SECA έναντι των *E. coli* και *S. aureus* βακτηρίων.

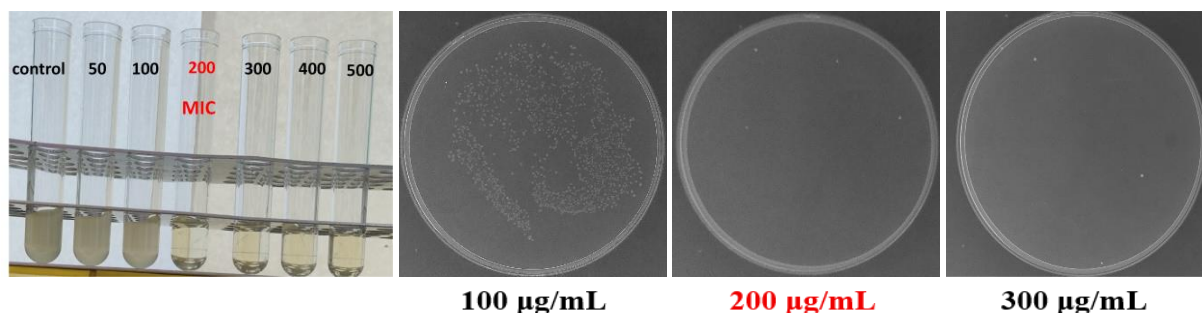
Δείγμα		<i>E. coli</i>		<i>S. aureus</i>	
		MIC (μg/mL)	MBC (μg/mL)	MIC (μg/mL)	MBC (μg/mL)
SACA	La/APTEOS	200	200	300	400
	La/EDAPTEOS	200	400	500	>500
	La/TAPTMOS	300	400	500	>500
	Mg/APTEOS	200	200	200	400
	Mg/EDAPTEOS	300	400	400	500
SECA	Mg/TAPTMOS	300	500	400	500
	La/GPTMS	>500	>500	400	>500
	Mg/GPTMS	>500	>500	>500	>500

Οι παράμετροι MIC και MBC επιτρέπουν την κατηγοριοποίηση των δειγμάτων ως προς την αντιμικροβιακή τους ισχύ, αναδεικνύοντας παράλληλα τη διαφοροποίηση της ευαισθησίας

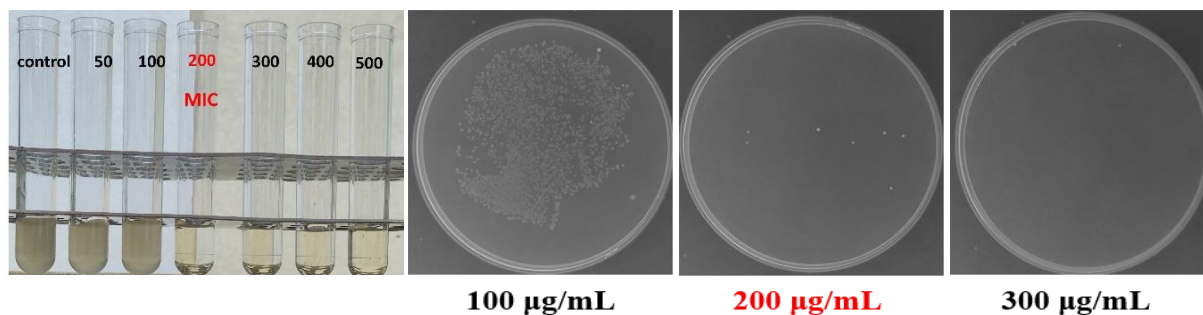
μεταξύ των δύο εξεταζόμενων βακτηριακών στελεχών. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα του παραπάνω πίνακα, η υψηλότερη ανασταλτική και βακτηριοκτόνος δράση εντοπίζεται στα δείγματα SACA-La/APTEOS και SACA-Mg/APTEOS, ενώ τα υπόλοιπα δείγματα της σειράς SACA (La/EDAPTEOS, La/TAPTMOS, Mg/EDAPTEOS και Mg/TAPTMOS) καθώς και τα δείγματα της σειράς SECA (La/GPTMS και Mg/GPTMS) εμφανίζουν περιορισμένη έως μηδενική αποτελεσματικότητα, στο επιλεγμένο εύρος συγκεντρώσεων. Παράλληλα, παρατηρείται ότι η κατηγορία των δειγμάτων SACA με το La παρουσίασε συνολικά υψηλότερη αντιβακτηριακή δράση έναντι του Gram (-) στελέχους *E. coli* σε σύγκριση με το Gram (+) *S. aureus*, ενώ η κατηγορία των δειγμάτων SACA με το Mg παρουσίασε παρόμοια αντιβακτηριακή δράση έναντι και των δύο βακτηριακών στελεχών. Αντίθετα, τα δείγματα SECA (La και Mg) δεν παρουσίασαν καμία αντιβακτηριακή δράση, υποδηλώνοντας ότι η παρουσία αμινομάδων (κυρίως των πρωτοταγών) διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην αντιβακτηριακή αποτελεσματικότητα αυτών των υλικών.

ΣΤ.5.1.1 Αξιολόγηση δράσης έναντι *E. coli*

Κατά την αξιολόγηση της συμπεριφοράς των δειγμάτων έναντι του Gram (-) στελέχους *E. coli*, παρατηρείται ότι παρουσία της πρωτοταγούς αμίνης (-NH₂) προσφέρει τη βέλτιστη ανασταλτική και βακτηριοκτόνο ικανότητα. Συγκεκριμένα, τόσο το δείγμα SACA-La/APTEOS όσο και το SACA-Mg/APTEOS επιτυγχάνουν μακροσκοπική διαύγεια στην χαμηλή συγκέντρωση των 200 µg/mL. Η βακτηριοκτόνος δράση των δύο αυτών υλικών συμπίπτει με την ανασταλτική, καταγράφοντας τιμές MBC εξίσου στα 200 µg/mL, γεγονός που υποδηλώνει άμεση θανάτωση του βακτηρίου χωρίς κάποιο ενδιάμεσο στάδιο.



Εικόνα ΣΤ.5.1.1 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-La/APTEOS έναντι του στελέχους *E. coli*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 200 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την υπο-ανασταλτική συγκέντρωση (100 µg/mL), στη ανασταλτική και βακτηριοκτόνο δράση (MIC = MBC = 200 µg/mL) και στη μετα-βακτηριοκτόνο φάση (300 µg/mL).



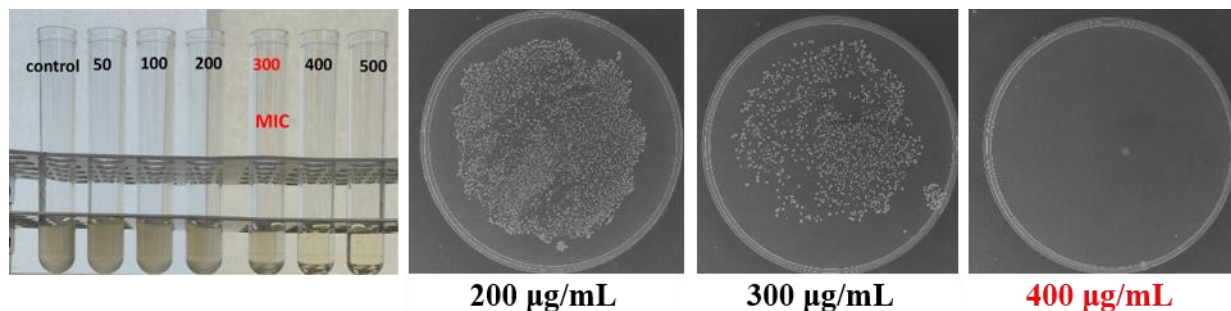
Εικόνα ΣΤ.5.1.2 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-Mg/APTEOS έναντι του στελέχους *E. coli*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 200 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την υπο-ανασταλτική συγκέντρωση (100 µg/mL), στη ανασταλτική και βακτηριοκτόνο δράση (MIC = MBC = 200 µg/mL) και στη μετα-βακτηριοκτόνο φάση (300 µg/mL).

Στην συνέχεια, παρατηρείται ότι η σταδιακή επιμήκυνση της αλυσίδας, εισάγοντας επιπλέον αμινομάδες σε αυτήν, οδηγεί στην μείωση της συνολικής αντιβακτηριακής δράσης. Ειδικότερα, με την προσθήκη μίας δευτεροταγούς αμίνης (-NH-), η MIC μετατοπίζεται στα 200 µg/mL για SACA-La/EDAPTEOS και στα 300 µg/mL για το SACA-Mg/EDAPTEOS, με τις αντίστοιχες τιμές MBC να εντοπίζονται στα 400 µg/mL και για τα δύο συστήματα. Η προσθήκη μιας επιπλέον δευτεροταγούς αμίνης στην αλυσίδα, επιφέρει επιπλέον υποβάθμιση της δράσης, με το δείγμα SACA-La/TAPTMOS να παρουσιάζει τιμές MIC και MBC στα 300 µg/mL και 400 µg/mL αντίστοιχα, ενώ το SACA-Mg/TAPTMOS να απαιτεί 300 µg/mL για την αναστολή και φτάνει το ανώτατο εξεταζόμενο όριο των 500 µg/mL για την επίτευξη βακτηριοκτόνου δράσης. Τέλος, η κατηγορία SECA εμφανίζει πλήρη αδράνεια έναντι του Gram (-) στελέχους, καθώς τόσο το SECA-La/GPTMS όσο και το SECA-Mg/GPTMS καταγράφουν τιμές MIC και MBC ανώτερες των 500 µg/mL. Η τεκμηρίωση των αντιβακτηριακών δοκιμών για τα ανωτέρω δείγματα (La/EDAPTEOS, La/TAPTMOS, Mg/EDAPTEOS, Mg/TAPTMOS, La/GPTMS και Mg/GPTMS) παρατίθεται με φωτογραφικό υλικό στο Παράρτημα (Εικ. Π.1 – Π.6).

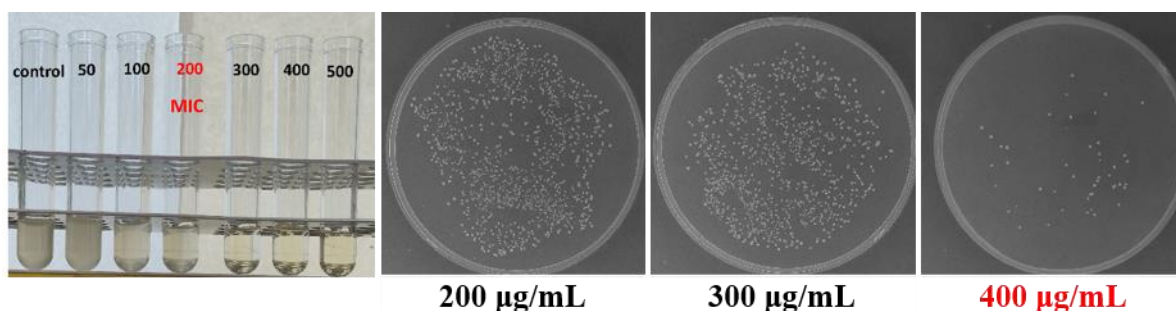
ΣΤ.5.1.2 Αξιολόγηση δράσης έναντι *S. aureus*

Κατά την αξιολόγηση της δράσης έναντι του Gram (+) στελέχους *S. aureus*, παρατηρείται μια συνολική μετατόπιση των απαιτούμενων συγκεντρώσεων σε υψηλότερα επίπεδα, επιδεικνύοντας ότι η συγκεκριμένη βακτηριακή σειρά έχει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στα δείγματα. Ειδικότερα, το δείγμα SACA-Mg/APTEOS αναδεικνύεται ως το ισχυρότερο ανασταλτικό υλικό με τιμή MIC στα 200 µg/mL, ακολουθούμενο από το SACA-La/APTEOS

στα 300 $\mu\text{g/mL}$, ενώ η βακτηριοκτόνος δράση (MBC) και για τα δύο συστήματα επιτυγχάνεται στα 400 $\mu\text{g/mL}$.



Εικόνα ΣΤ.5.1.3 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-La/APTEOS έναντι του στελέχους *S. aureus*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 300 $\mu\text{g/mL}$ (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την υπο-ανασταλτική συγκέντρωση (200 $\mu\text{g/mL}$), στην ανασταλτική (300 $\mu\text{g/mL}$) και στη βακτηριοκτόνο φάση (400 $\mu\text{g/mL}$).



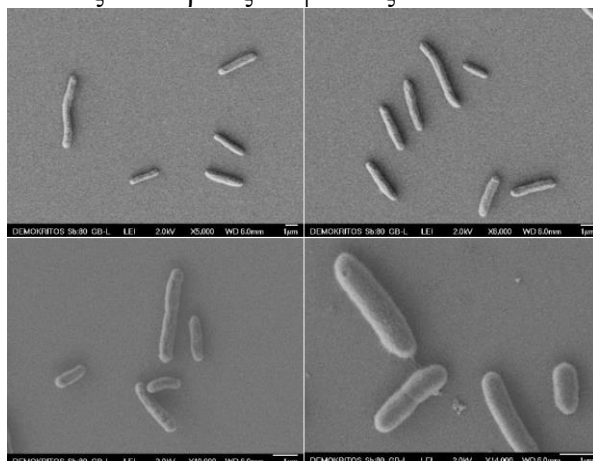
Εικόνα ΣΤ.5.1.4 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-Mg/APTEOS έναντι του στελέχους *S. aureus*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 200 $\mu\text{g/mL}$ (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την ανασταλτική συγκέντρωση (200 $\mu\text{g/mL}$) μέχρι την βακτηριοκτόνο φάση (400 $\mu\text{g/mL}$).

Στην περίπτωση των δειγμάτων της σειράς EDAPTEOS και TAPTMOS, η δράση υποχωρεί σημαντικά. Το δείγμα SACA-Mg/EDAPTEOS καταγράφει τιμές MIC και MBC στα 400 $\mu\text{g/mL}$ και 500 $\mu\text{g/mL}$ αντίστοιχα, ενώ το SACA-La/EDAPTEOS εμφανίζει αναστολή στο ανώτατο όριο των 500 $\mu\text{g/mL}$ και αποτυγχάνει να επιφέρει βακτηριοκτόνο, με την τιμή MBC να είναι μεγαλύτερη των 500 $\mu\text{g/mL}$. Παρόμοια συμπεριφορά με τιμές MIC στα 500 $\mu\text{g/mL}$ και MBC μεγαλύτερη των 500 $\mu\text{g/mL}$ καταγράφει και το δείγμα SACA-La/TAPTMOS, ενώ το SACA-Mg/TAPTMOS παρουσιάζει σταθεροποίηση και των δύο παραμέτρων (MIC και MBC) στα 400 $\mu\text{g/mL}$ και 500 $\mu\text{g/mL}$. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η διαφοροποίηση εντός της κατηγορίας SECA, όπου το δείγμα SECA-Mg/GPTMS παραμένει πλήρως αδρανές (τιμές άνω των 500 $\mu\text{g/mL}$), όμως το δείγμα SECA-La/GPTMS εμφανίζει εκλεκτική ανασταλτική ικανότητα αποκλειστικά έναντι του *S. aureus* με τιμή MIC στα 400 $\mu\text{g/mL}$, χωρίς ωστόσο να

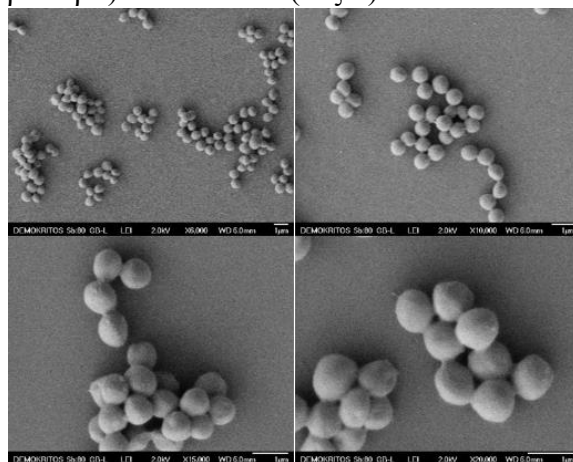
συνοδεύεται από βακτηριοκτόνο δράση στο εξεταζόμενο εύρος συγκεντρώσεων. Η τεκμηρίωση των αντιβακτηριακών δοκιμών για τα ανωτέρω δείγματα (La/EDAPTEOS, La/TAPTMOS, Mg/EDAPTEOS, Mg/TAPTMOS, La/GPTMS και Mg/GPTMS) παρατίθεται με φωτογραφικό υλικό στο Παράρτημα (Εικ. Π.7 – Π.12).

ΣΤ.5.2 Μορφολογική απεικόνιση βακτηρίων μέσω SEM

Οι μορφολογικές αλλαγές που προκλήθηκαν στα κύτταρα των Gram (-) *E. coli* και Gram (+) *S. aureus* μετά από έκθεση στα δείγματα SACA-La/APTEOS και SACA-Mg/APTEOS σε υπο-ανασταλτική συγκέντρωση ($\frac{1}{2}$ MIC) διερευνήθηκαν μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Τα μη εκτεθειμένα βακτηριακά κύτταρα ελέγχου (control) παρουσίαζαν την αναμενόμενη λεία, ραβδοειδή (*E. coli*, Εικ. 5.2.1) ή σφαιρική (*S. aureus*, Εικ. 5.2.2) μορφολογία με πλήρως άθικτες κυτταρικές επιφάνειες.

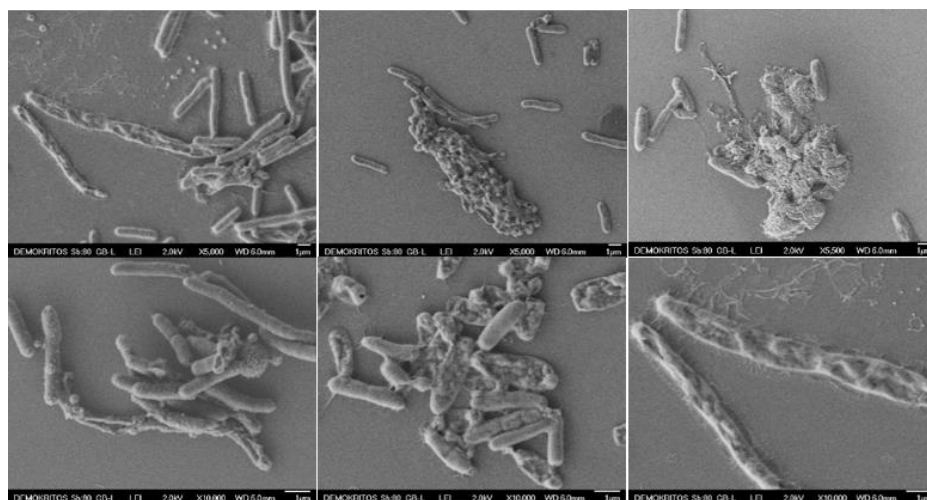


Εικόνα 5.2.1 Μικρογραφίες SEM μη εκτεθειμένων κυττάρων *E. coli* (control) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Πάνω σειρά: x5.000 (αριστερά) και x6.000 (δεξιά). Κάτω σειρά: x10.000 (αριστερά) και x14.000 (δεξιά).

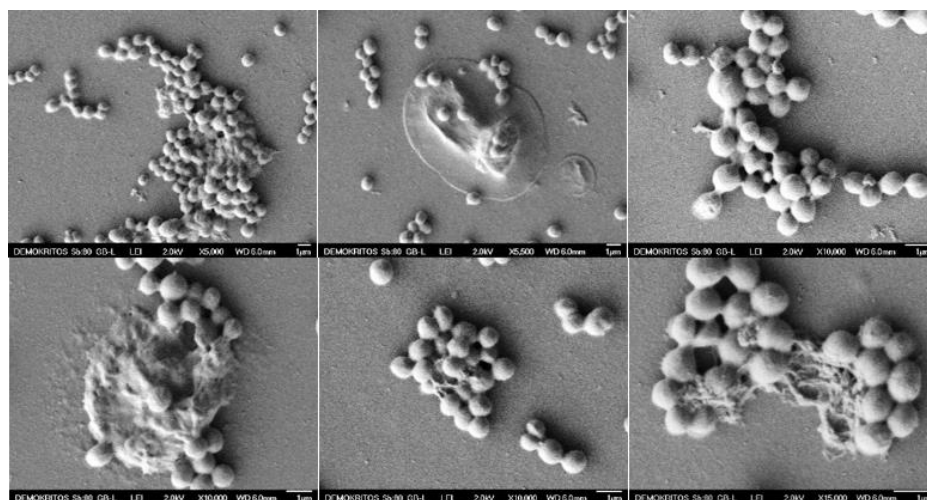


Εικόνα 5.2.2 Μικρογραφίες SEM μη εκτεθειμένων κυττάρων *S. aureus* (control) σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Πάνω σειρά: x6.000 (αριστερά) και x10.000 (δεξιά). Κάτω σειρά: x15.000 (αριστερά) και x20.000 (δεξιά).

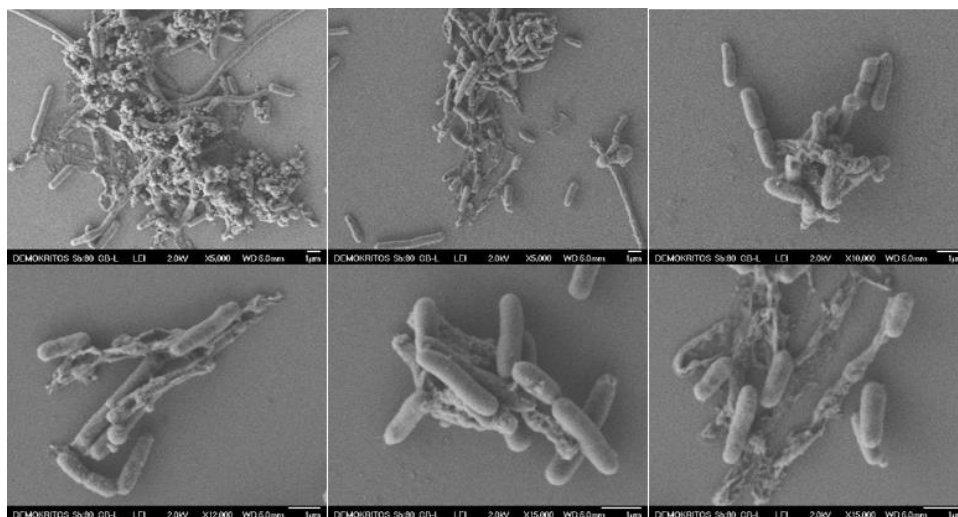
Αντίθετα, τα κύτταρα που εκτέθηκαν είτε σε SACA-La/APTEOS (Εικ. 5.2.3 - 5.2.4) είτε σε SACA-Mg/APTEOS (Εικ. 5.2.5 - 5.2.6) παρουσίασαν έντονες δομικές αλλοιώσεις, όπως τραχύτητα της επιφάνειας, παραμόρφωση της μεμβράνης και μερική κατάρρευση του κυττάρου. Παράλληλα, παρατηρήθηκε διαρροή του ενδοκυτταρικού περιεχομένου και αλλαγές στη μορφολογία των κυττάρων, γεγονός που υποδηλώνει σοβαρή βλάβη της μεμβράνης και απώλεια της κυτταρικής βιωσιμότητας. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι ορισμένα Gram (-) κύτταρα *E. coli*, εμφανίστηκαν επιμηκυμένα σε σύγκριση με τα κύτταρα που δεν είχαν υποβληθεί σε θεραπεία (control), κάτι που αποτελεί χαρακτηριστική βακτηριακή αντίδραση στο περιβαλλοντικό στρες.



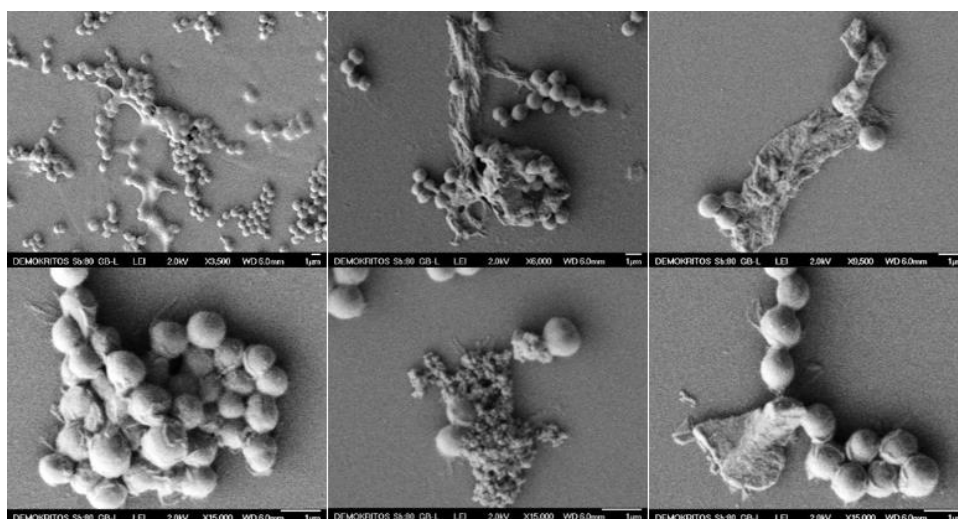
Εικόνα 5.2.3 Μικρογραφίες SEM κυττάρων *E. coli* μετά από έκθεση στο δείγμα SACA-La/APTEOS σε συγκέντρωση $\frac{1}{2}$ MIC. Πάνω σειρά (από αριστερά προς τα δεξιά): x5.000, x5.000 και x5.500. Κάτω σειρά: x10.000.



Εικόνα 5.2.4 Μικρογραφίες SEM κυττάρων *S. aureus* μετά από έκθεση στο δείγμα SACA-La/APTEOS σε συγκέντρωση $\frac{1}{2}$ MIC. Πάνω σειρά (από αριστερά προς τα δεξιά): x5.000, x5.500 και x10.000. Κάτω σειρά (από αριστερά προς τα δεξιά): x10.000.



Εικόνα 5.2.5 Μικρογραφίες SEM κυττάρων *E. coli* μετά από έκθεση στο δείγμα SACA-Mg/APTEOS σε συγκέντρωση $\frac{1}{2}$ MIC. Πάνω σειρά (από αριστερά προς τα δεξιά): x5.000, x5.000 και x10.00. Κάτω σειρά (από αριστερά προς τα δεξιά): x12.000, x15.000 και x15.000.



Εικόνα 5.2.6 Μικρογραφίες SEM κυττάρων *S. aureus* μετά από έκθεση στο δείγμα SACA-Mg/APTEOS σε συγκέντρωση $\frac{1}{2}$ MIC. Πάνω σειρά (από αριστερά προς τα δεξιά): x3.500, x6.000 και x9.500. Κάτω σειρά: x15.000.

Z. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε η επιτυχής σύνθεση οκτώ καινοτόμων οργανικών-ανόργανων υβριδικών νανοϋλικών, τα οποία ανήκουν στην οικογένεια των συνθετικών ανάλογων οργανοαργίλου (SOCAs). Η συνθετική πορεία βασίστηκε στη μέθοδο sol-gel υπό ήπιες πειραματικές συνθήκες, επιτρέποντας τον ταυτόχρονο σχηματισμό του ανόργανου πλέγματος και την ομοιοπολική ενσωμάτωση των οργανικών λειτουργικών ομάδων. Με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης του μεταλλικού κέντρου στη δομή και τις ιδιότητες των τελικών υλικών, αναπτύχθηκαν δύο διακριτές κατηγορίες, χρησιμοποιώντας ως μεταλλικά κέντρα το Μαγνήσιο (Mg) και το Λανθάνιο (La). Παράλληλα, η διαφοροποίηση τους ως προς τις οργανικές λειτουργικές ομάδες επιτεύχθηκε με τη χρήση τεσσάρων διαφορετικών σιλανίων, οδηγώντας στη σύνθεση συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλου (SACAs με τη χρήση APTEOS, EDAPTEOS και TAPTMOS), καθώς και συνθετικών ανάλογων εποξειδικής αργίλου (SECAs με τη χρήση GPTMS).

Τα SOCAs που συντέθηκαν, αρχικά χαρακτηρίστηκαν με τεχνικές περίθλασης ακτίνων X (XRD), φασματοσκοπίας μέσου υπερύθρου (FT-IR), φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων αντίνων X (XPS) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Η μελέτη περίθλασης ακτίνων X (XRD) πιστοποίησε την επιτυχή σύνθεση της φυλλόμορφης δομής τόσο για τα SACAs όσο και για τα SECAs. Μέσω του νόμου του Bragg, προσδιορίστηκε η σταδιακή μετατόπιση της κύριας ανάκλασης d_{001} σε μικρότερες γωνίες 2θ , αποδεικνύοντας τη διεύρυνση του ενδοστρωματικού χώρου ανάλογα με το μήκος της οργανικής αλυσίδας των σιλανίων, με τις μέγιστες τιμές να καταλαμβάνονται από τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν τα σιλάνια TAPTMOS και GPTMS για την σύνθεση τους. Επιπλέον, οι φασματοσκοπίες FTIR και XPS επιβεβαίωσαν τη χημική δομή των υλικών. Στα φάσματα FTIR πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών δεσμών του ανόργανου πλέγματος (Si-O-Si, Mg-O και La-O), καθώς και η παρουσία των αμινομάδων ή των εποξειδικών δακτυλίων. Η ανάλυση XPS επαλήθευσε τη στοιχειακή σύσταση των SOCAs (La / Mg, Si, C, O, N) και αποκάλυψε την ακριβή χημική κατάσταση των λειτουργικών ομάδων. Συγκεκριμένα, στα λεπτομερή φάσματα N 1s των SACAs αποτυπώθηκε η συνύπαρξη των πρωτοταγών ή/και των δευτεροταγών και των πρωτονιωμένων αμινομάδων (NH^{3+}), οι οποίες προσδίδουν στα υλικά το απαραίτητο θετικό επιφανειακό φορτίο. Τέλος, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) έδειξε ότι η επιμήκυνση της οργανικής αλυσίδας επηρεάζει εμφανώς τη φυλλόμορφη μορφολογία των δειγμάτων, μετατρέποντας τις αρχικές ανομοιόμορφες συμπαγείς μάζες με τυχαία κενά των

δειγμάτων SACA-La και SACA-Mg με το APTEOS, σε ένα εξαιρετικά ομοιόμορφο και τραχύ δίκτυο στην περίπτωση των αντίστοιχων δειγμάτων με το TAPTMOS.

Στην συνέχεια μελετήθηκε η αντιβακτηριακή δράση των SOCAs έναντι των Gram (-) *E. coli* και των Gram (+) *S. aureus* κυττάρων και πραγματοποιήθηκε η οπτική απεικόνιση τους μέσω SEM. Από τα πειραματικά αποτελέσματα των δοκιμών, οι τιμές MIC και MBC, απέδειξαν ότι η χημική δομή των υλικών επηρεάζει άμεσα την αποτελεσματικότητα της δράσης κατά των βακτηρίων, με τα δύο στελέχη να δείχνουν διαφορετικό βαθμό ευαισθησίας. Τα δεδομένα αυτά οδήγησαν στην κατηγοριοποίηση των δειγμάτων ως προς την αντιβακτηριακή τους δράση, με τα SACA-La/APTEOS και SACA-Mg/APTEOS να καταγράφουν την υψηλότερη ανασταλτική και βακτηριοκτόνο δράση. Αντίθετα, τα υπόλοιπα δείγματα της σειράς SACA επέδειξαν περιορισμένη αποτελεσματικότητα, ενώ η σειρά SECA (La/GPTMS και Mg/GPTMS) παρέμεινε πλήρως αδρανής στο επιλεγμένο εύρος συγκεντρώσεων. Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνει τον καθοριστικό ρόλο που διαδραματίζει η παρουσία των αμινομάδων (κυρίως -NH₂) και το μέγεθος της οργανικής αλυσίδας στην εκδήλωση της αντιβακτηριακής δράσης. Παράλληλα, το είδος του μεταλλικού κέντρου που χρησιμοποιήθηκε έδειξε να επηρεάζει την δράση των υλικών έναντι των διαφορετικών βακτηριακών στελεχών, με τα δείγματα SACA με βάση το La να παρουσιάζουν επιλεκτικά υψηλότερη δράση έναντι του Gram (-) στελέχους *E. coli* συγκριτικά με το Gram (+) *S. aureus*, σε αντίθεση με τη σειρά του SACA με βάση το Mg που εμφάνισε συνολικά παρόμοια αποτελεσματικότητα έναντι και των δύο στελεχών.

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε η οπτική απεικόνιση των βακτηρίων που εκτέθηκαν στα δύο πιο δραστικά δείγματα (SACA-La/APTEOS και SACA-Mg/APTEOS), επιβεβαιώνοντας έναν συνδυασμό αντιβακτηριακών μηχανισμών δράσης. Ειδικότερα, παρατηρήθηκαν μορφολογικές μεταβολές που συνάδουν με τις συνδυασμένες επιδράσεις της οξειδωτικής βλάβης που προκαλείται από τις αντιδραστικές μορφές οξυγόνου (ROS) και των άμεσων φυσικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των λειτουργικοποιημένων αργίλων και της κυτταρικής μεμβράνης των βακτηρίων. Συγκεκριμένα, οι θετικά φορτισμένες ομάδες αμίνης στην επιφάνεια των SACA, αλληλεπιδράσαν ηλεκτροστατικά με τα αρνητικά φορτισμένα συστατικά του κυτταρικού τοιχώματος και της μεμβράνης των βακτηρίων, όπως τα φωσφολιπίδια ή την πεπτιδογλυκάνη. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις διατάραξαν την ακεραιότητα της μεμβράνης, προκάλεσαν φαινόμενα συγχώνευσης αυτής και αύξησαν τη διαπερατότητα της. Κατά συνέπεια, το ενδοκυτταρικό περιεχόμενο διάρρευσε από τα βακτηριακά κύτταρα, οδηγώντας τα τελικά στον κυτταρικό θάνατο.

Λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω συμπεράσματα, η μελλοντική έρευνα γύρω από τα συγκεκριμένα νανοϋλικά μπορεί να επικεντρωθεί σε τρεις βασικούς άξονες. Πρώτον, λόγω της υψηλής αντιβακτηριακής δράσης που κατέγραψαν τα δείγματα SACA-La/APTEOS και SACA-Mg/APTEOS, μια δυννητική εφαρμογή είναι η ανάπτυξη αντιμικροβιακών φιλμ και επιστρώσεων. Με την ενσωμάτωσή τους σε πολυμερικές μήτρες, θα μπορούσαν να δημιουργηθούν αντιβακτηριακές προστατευτικές επιστρώσεις για νοσοκομειακές επιφάνειες, κοινόχρηστα αντικείμενα ή υλικά συσκευασίας. Δεύτερον, προτείνεται η επέκταση της μελέτης έναντι ευρέος φάσματος βακτηριακών στελεχών, ώστε να εξεταστεί η συνολική αποτελεσματικότητα των ανωτέρω δειγμάτων απέναντι σε περισσότερα είδη βακτηρίων. Τέλος, θα παρουσίαζε ενδιαφέρον η σύνθεση SACAs με συνδυασμό Mg ή La με άλλα μεταλλικά κέντρα, με σκοπό τη βελτίωση και τη διεύρυνση της αντιβακτηριακής τους δράσης.

H. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aboudi Mana, S., Hanafiah, M., & Chowdhury, A. (2017). Environmental characteristics of clay and clay based minerals. *Geology, Ecology, and Landscapes*, (pp. 155–161).
- Aditya, M., Panda, S., & Tatiparti, S. (2021, May 26). Boron from net charge acceptor to donor and its effect on hydrogen uptake by novel Mg-B-electrochemically synthesized reduced graphene oxide. *Sci. Rep., Vol. 11*, (pp. 10995).
- Anis, N., Gamal, A., Emam, N., Fadl, M., & Fatah, A. (2025, October 1). Biogenic synthesis and antimicrobial properties of rare-earth element nanoparticles using *Moringa oleifera*. *RSC Adv. Vol. 15*, (pp. 36490-36503).
- Arkles, B. (2014). *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries (Version 3.0)*. Gelest Inc.
- Atanassova, M., & Kurteva, V. (2016, January 1). Synergism as a phenomenon in solvent extraction of 4f-elements with calixarenes. *RSC Advances, (Vol. 6)*.
- Balaram, V. (2019, March 12). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, (pp. 1285-1303).
- Balaram, V. (2022). Sources and applications of rare earth elements. Στο A. Sinharoy, & P. Lens, *Environmental Technologies to Treat Rare Earth Element Pollution: Principles and Engineering*. IWA Publishing.
- Balderrama-González, A.-S., Piñón-Castillo, H.-A., Ramírez-Valdespino, C.-A., Landeros-Martínez, L.-L., Orrantia-Borunda, E., & Esparza-Ponce, H.-E. (2021, November 29). Antimicrobial Resistance and Inorganic Nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci., (Vol. 22 (23))*, pp. 12890).
- Barrino, F. (2024, April 1). Hybrid Organic–Inorganic Materials Prepared by Sol–Gel and Sol–Gel-Coating Method for Biomedical Use: Study and Synthetic Review of Synthesis and Properties. *Coatings, (Vol. 14(4))*, pp. 425).
- Batista, J., de Oliveira, R., Lima, C., Lana Júnior, M., Dos Anjos, V., Bell, M., & Rocha, M. (2025, February 14). Probing the potential of rare earth elements in the development of new anticancer drugs: single molecule studies. *Beilstein J. Nanotechnol.*, (pp. 187–194).
- Bedair, H., Hamed, M., & Mansour, F. (2024, November 14). New emerging materials with potential antibacterial activities. *Applied Microbiology and Biotechnology, (Vol. 108)*.
- Bhagwatwar, I., & Wazalwar, A. (2026, June). Rare-earth-enabled antibacterial nanoferrites: Investigating the bioactive potential of neodymium-doped NiFe₂O₄ nanoparticles. *Inorganic Chemistry Communications, Vol. 188(2)*, (pp. 116631).
- Bifulco, A., Imparato, C., Passaro, J., Malucelli, G., Gaan, S., & Aronne, A. (2024). Sol-gel Chemistry Approaches for the Manufacturing of Innovative Functional Composites for the Aerospace Sector. *J. Phys.: Conf. Ser., Vol. 2716*, (pp. 12035).
- BioRender. (n.d).
- Bokov, D., Jalil, A., Chupradit, S., Suksatan, W., Ansari, M., Shewael, I., Kianfar, E. (2021, December 24). Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering, (Vol. 2025 (1))*.
- Breijyeh, Z., Jubeh, B., & Karaman, R. (2020, March 16). Resistance of Gram-Negative Bacteria to Current Antibacterial Agents and Approaches to Resolve It. *Molecules, (Vol. 25)*.

- Britannica Editors. (2024, August 2). *X-ray diffraction*. Ανάκτηση από Encyclopedia Britannica: <https://www.britannica.com/science/X-ray-diffraction>
- Brunella, M., Serafini, A., & Tanzi, M. (2017). Characterization of 2D polymeric biomaterial structures or surfaces. Στο *Characterization of Polymeric Biomaterials* (pp. 3-19). Woodhead Publishing.
- Bui, V., Park, D., & Lee, Y. (2017, March 15). Aminoclays for Biological and Environmental Applications: An Updated Review. *Chemical Engineering Journal*, (pp. 757-772).
- Bui, V., Park, D., Nguyen, M., Moon, J.-Y., & Lee, Y.-C. (2019, June 18). Preparation of Antimicrobial Aminoclays/Poly(vinyl alcohol) Nanocomposite Hydrogel Films by Freeze-Thawing Method. *Macromolecular Research*.
- Cao, H., Liu, X., Feng, B., Sun, J., Ma, D., Chen, X., & Li, H. (2024, October 5). Effect of pH on the surface charges of permanently/variably charged soils and clay minerals. *Scientific Reports Volume 14*, 23169.
- Carretero, M. (2002). Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. Στο *Applied Clay Science, Vol.21* (pp. 155-163). Elsevier.
- Chandrasekaran, G., Han, H.-K., Kim, G.-J., & Shin, H.-J. (2011, August 9). Antimicrobial activity of delaminated aminopropyl functionalizedmagnesium phyllosilicates. *Applied Clay Science, (Vol. 53*, pp. 729-736).
- Cheng, P. (2023). *Lanthanides: Fundamentals and Applications*. Elsevier.
- Chibowski, E. (2014). Flocculation and Dispersion Phenomena in Soils. Στο J. Gliński, J. Horabik, & J. Lipiec, *Encyclopedia of Agrophysics - Encyclopedia of Earth Sciences Series* (pp. 301–304). Springer, Dordrecht.
- Christidis, G. E. (2011). Industrial Clays. Στο G. E. Christidis, *Advances in the Characterization of Industrial Minerals* (pp. 341–414). London: European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland.
- CLSI. (2012). *Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically- Approved Standard, 9th Edition, CLSI document M07-A9*. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute.
- Cruz, M., Luévano-Hipólito, E., Garza-Hernández, R., & Torres-Martínez, L. (2022, October 20). MgO and Mg(OH)₂ thin films prepared by the SILAR method and their CO₂ photocatalytic performance. *J. Mater. Sci., (Vol. 57*, pp. 18739–18753).
- Das, B., & Sobhan, K. (2013). *Principles of Geotechnical Engineering - 8th Edition*. Cengage Learning.
- Datta, K., Achari, A., & Eswaramoorthy, M. (2013, March 18). Aminoclay: a functional layered material with multifaceted applications. *J. Mater. Chem. A*.
- Davis, C., Woods, G., & Niesel, D. (1996). Introduction to Bacteriology. Στο S. Baron, *Medical Microbiology, 4th edition*. Galveston: The University of Texas Medical Branch at Galveston.
- Dong, Z., Lu, X., Zhang, W., Tang, S., Liu, H., Zhan, R., Zhang, Y. (2025, July 26). Current applications and future perspectives on rare-earth-based materials in stomatology. *iScience, (Vol. 28(9)*, pp. 113220).
- Drobnia, A., & Mastalerz, M. (2022, April 1). Rare Earth Elements - A brief overview: Indiana Geological and Water Survey. *Indiana Journal of Earth Sciences*.
- Duchna, M., & Cieřlik, I. (2022). Rare Earth Elements in New Advanced Engineering Applications. Στο M. Aide, *Rare Earth Elements - Emerging Advances, Technology Utilization, and Resource Procurement*. IntechOpen.

- Dushyantha, N., Batapola, N., Ilankoon, I., Rohitha, S., Premasiri, R., Abeysinghe, B., . . . Dissanayake, K. (2020, April 6). The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. *Ore Geology Reviews*.
- Earle, S. (2021). Weathering, Soil, and Clay Minerals. Στο S. Earle, *Environmental Geology*. Thompson Rivers University: TRU Open Learning.
- El-Azazy, M., El-Shafie, A., & Al-Saad, K. (2023, February 1). Introductory Chapter: Infrared Spectroscopy - Principles and Applications. Στο *Infrared Spectroscopy - Perspectives and Applications*. London: IntechOpen.
- Elmi, C. (2023, November 17). Physical-Chemical Properties of Nano-Sized Phyllosilicates:Recent Environmental and Industrial Advancements. *MDPI*, (pp. 1).
- Ermrich, M., & Detlef, O. (2011). X-ray Powder Diffraction: XRD for the analyst - Getting acquainted with the principles. PANalytical.
- Farooq, W., Lee, H., Huh, Y., & Lee, Y.-C. (2016, July). Chlorella vulgaris cultivation with an additive of magnesium-aminoclay. *Algal Research*, (Vol. 17, pp. 211-216).
- Faustini, M., Nicole, L., Ruiz-Hitzky, E., & Sanchez, C. (2018, July 4). History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. *Advanced Functional Materials*.
- Ferraris, G., & Gula, A. (2005). Polysomatic Aspects of Microporous Minerals - Heterophyllosilicates, Palysepioles and Rhodesite-Related Structures.
- Ganayee, M., Manju, C., Dar, W., Mondal, B., & Pradeep, T. (2020, June 22). Entrapping Atomically Precise Clusters in CyclodextrinFunctionalized Aminoclay Sheets: Synthesis and Enhanced. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (Vol. 59, pp. 12737-12744).
- Ganjali, M., Gupta, V., Faridbod, F., & Norouzi, P. (2016). *Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*. Elsevier.
- Gao, W., & Zhang, L. (2021, January). Nanomaterials arising amid antibiotic resistance. *Nature Reviews Microbiology*, (Vol. 19, pp. 5-6).
- Garibay-Martínez, F., Syamala Rao, M., Cortázar-Martínez, O., Hurtado-Macías, A., Quevedo-López, M., & Ramírez-Bon, R. (2021, July 1). Optical, mechanical and dielectric properties of sol-gel PMMA-GPTMS-ZrO₂ hybrid thin films with variable GPTMS content. *Journal of Non-Crystalline Solids*.
- Geological Society of London. (2011, December). Rare Earth Elements. *The Geological Society*.
- Giraldo Mejía, H., Herrera Seitz, K., Valdés, M., Uheida, A., Procaccini, R., & Pellice, S. (2021, November 5). Antibacterial performance of hybrid nanocomposite coatings containing clay and silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (Vol. 628, pp. 127354).
- Gómez-Romero, P., & Sanchez, C. (2005, January). *Functional Hybrid Materials*. Wiley-VCH.
- Greenwood, N., & Earnshaw, A. (1997). The Lanthanide Elements (Z = 58–71). Στο N. Greenwood, & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements* (pp. 1227-1249). Elsevier Ltd.
- Guin, M., Singh, N., & De, A. (2025, July 21). Clay and clay minerals: A brief review from fundamentals to applications. *Zastita Materijala* (Vol. 66).
- Gupta, A., Mumtaz, S., Li, C.-H., Hussain, I., & Rotello, V. (2019, January 21). Combatting Antibiotic-Resistant Bacteria using Nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.*, (Vol 48(2), pp. 415–427).

- Han, H.-K., Lee, Y.-C., Lee, M.-Y., Patil, A., & Shin, H.-J. (2011, May 25). Magnesium and calcium organophyllosilicates: Synthesis and in vitro cytotoxicity study. *ACS Appl. Mater. Inter.*, (Vol. 3, pp. 2564-2572).
- Harvey, C., & Lagaly, G. (2013). Industrial Applications. Στο *Developments in Clay Science Vol. 5: Handbook of Clay Science* (pp. 451-490). Elsevier Ltd.
- Hassani, R., & Jubier, N. (2025, January). Evaluating the Antibacterial Efficacy of Nanocomposite Rare Earth Oxide (CeO₂: Nd₂O₃): An Experimental and Analytical Study. *Journal of Physics: Conference Series*, (Vol. 2974, pp. 12025).
- Helbert, J., Hauber, E., & Reiss, D. (2015). Water on the Terrestrial Planets. Στο G. P. Schubert, *TREATISE ON GEOPHYSICS* (pp. 394). Los Angeles.
- Huang, Z., Chen, H., Zhao, L., Fang, W., He, X., Li, W., & Tian, P. (2019, May). In suit inducing electron-donating and electron-withdrawing groups in carbon nitride by one-step NH₄Cl-assisted route: A strategy for high solar hydrogen production efficiency. *Environment International*, (Vol. 126, pp. 289-297).
- Ianchis, R., Rosca, I., Ghiurea, M., Spataru, C., Nicolae, C., Gabor, R., Donescu, D. (2015, January). Synthesis and properties of new epoxy-organolayered silicate nanocomposites. *Applied Clay Science*, (Vol. 103, pp. 28-33).
- Ji, H.-M., Lee, H., Kim, E.-J., Seo, S., Kim, B., Lee, G., Lee, Y. (2016, July). Efficient harvesting of wet blue-green microalgal biomass by two-aminoclay [AC]-mixture systems. *Bioresour Technol.*, (Vol. 211, pp. 313-318).
- Jung, H., Jeong, S., Park, Y., Shin, Y., & Jeong, H. (2022, January 11). X-ray Diffraction Analysis of Damaged Layer During Polishing of Silicon Carbide. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*.
- Kalendova, A., Kupkova, J., Urbaskova, M., & Merinska, D. (2024, January 13). Applications of Clays in Nanocomposites and Ceramics. *Minerals*.
- Kalendova, Alena; Kupkova, Jana; Urbaskova, Martina; Merinska, Dagmar;. (2024, January 13). Applications of Clays in Nanocomposites and Ceramics. *Minerals*.
- Kaloudi, A. S., Athinodorou, A. M., Spyrou, K., Simos, Y. V., Zygouri, P., Hammami, M. A., . . . Gournis, D. P. (2023, December 3). Synthesis, characterization, and biocompatibility studies of a new lanthanum-cerium synthetic aminoclay analogue. *Applied Materials Today*, (Vol. 35, pp. 102006).
- Kaloudi, A., Athinodorou, A., Spyrou, K., Simos, Y., Zygouri, P., Hammami, M., . . . Gournis, D. (2023, December 3). Synthesis, characterization, and biocompatibility studies of a new lanthanum-cerium synthetic aminoclay analogue. *Applied Materials Today*.
- Kaloudi, A., Drosou, C., Spyrou, K., Zygouri, P., Yentekakis, I., & Gournis, D. (2023). Catalytic performance and stability of Ru on Ce-based aminoclay carriers for Sabatier reaction. *XXXVII Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science*. Thessaloniki.
- Kang, D., Park, G., Park, H., Park, J.-U., & Im, H.-G. (2018, May). A high-performance transparent moisture barrier using surface-modified nanoclay composite for OLED encapsulation. *Progress in Organic Coatings*, (Vol. 118, pp. 66-71).

- Kang, K., Lee, H., Kim, M., Park, S., Chang, S.-J., Park, J.-H., . . . Park, H. (2015, November 26). In-vitro cytotoxicity assessment of carbon-nanodot-conjugated Fe-aminoclay (CD-FeAC) and its bio-imaging applications. *ournal of Nanobiotechnology*, (Vol. 13).
- Kanungo, A., & Acharya, S. (2023, November 11). Innovative Nanomaterials with Profound Antibacterial Action Applied in Biomedical Sciences. Στο F. Sheikh, S. Majeed, & M. Beigh, *Interaction of Nanomaterials With Living Cells* (pp. 673–694). Singapore: Springer.
- Kaur, A., Chahal, P., & Hogan, T. (2016, February 1). Selective fabrication of SiC/Si diodes by excimer laser under ambient conditions. *IEEE Electron Device Lett.*, (Vol. 37, pp. 142–145).
- Kim, S., Lee, Y.-C., Cho, D.-H., Lee, H., Huh, Y., Kim, G.-J., & Kim, H.-S. (2014, July 2). A Simple and Non-Invasive Method for Nuclear Transformation of Intact-walled Chlamydomonas reinhardtii. *PLoS One*, (Vol. 7).
- Krzic, M., Walley, F., Diochon, A., Pare, M., & Farrell, R. (2021). *Digging Into Canadian Soils: An Introduction to Soil Science*. Pinawa: Canadian Society of Soil Science.
- Kumar, A., Khandelwa, M., Gupta, S., Kumar, V., & Rani, R. (2019). Fourier transform infrared spectroscopy: Data interpretation and applications in structure elucidation and analysis of small molecules and nanostructures. Στο *Data Processing Handbook for Complex Biological Data Sources* (pp. 77–96). Elsevier Inc.
- Kumari, N., & Mohan, C. (2021). Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties. Στο G. Morari Do Nascimento, *Clay and Clay Minerals*. IntechOpen.
- Kunimine Industries. (2025, April 1). *Kunimine Industries CO., LTD.* Ανάκτηση από About Bentonite: https://www.kunimine.co.jp/english/kunimine/bent_basic.html
- Lee, Y.-C., Choi, Y.-S., Choi, M., Yang, H., Liu, K., & Shin, H.-J. (2013, October). Dual-end functionalized magnesium organo-(phyllo)silicates via co-condensation and its antimicrobial activity. *Applied Clay Science*, (pp. 474-485).
- Lee, Y.-C., Choi, Y.-S., Choi, M., Yang, H., Liu, K., & Shin, H.-J. (2013, October 6). Dual-end functionalized magnesium organo-(phyllo)silicates via co-condensation and its antimicrobial activity. *Applied Clay Science*, (pp. 474-485).
- Lee, Y.-C., Kim, E., Ko, D., & Yang, J.-W. (2011, September). Water-soluble organo-building blocks of aminoclay as a soil-flushing agent for heavy metal contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, (Vol. 196, pp. 101-108).
- Lee, Y.-C., Kim, M., Woo, M.-A., Park, H., & Han, J.-I. (2013, April). Effective peroxidase-like activity of a water-solubilized Fe-aminoclay for use in immunoassay. *Biosens Bioelectron*, (Vol. 42, pp. 373-378).
- Lee, Y.-C., Oh, S., Lee, H., Kim, B., Lee, S., Choi, M.-H., . . . Huh, Y. (2014, February). Aminoclay-induced humic acid flocculation for efficient harvesting of oleaginous Chlorella sp. *Bioresource Technol.*, (Vol. 153, pp. 365-369).
- Lee, Y.-C., Park, W.-K., & Yang, J.-W. (2011, June 15). Removal of anionic metals by amino-organoclay for water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, (Vol. 190, pp. 652-658).
- Leng, Yang. (2013). Electron Spectroscopy for Surface Analysis. Στο Y. Leng, *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods* (pp. 221-251). John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.

- Li, J., Duan, J., He, Z., Liao, Y., Liu, X., Rong, P., . . . Ma, R. (2023, April 7). Facile Synthesis of Organic–Inorganic Hybrid Layered Rare-Earth Hydroxide Nanocone for Multifunctional Drug Delivery System with Fluorescence Probe and Simultaneous Magnetic Resonance Imaging. *Advanced Optical Materials*, (Vol. 11).
- Li, J., Zhou, X., Pang, Y., Zhu, L., Vovk, E., Cong, L., . . . Yang, Y. (2019, September 19). Understanding of binding energy calibration in XPS of lanthanum oxide by in situ treatment. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (Vol. 21, pp. 22351–22358).
- Liddle, S., Mills, D., & Natrajan, L. (2022). *The Lanthanides and Actinides: Synthesis, Reactivity, Properties and Applications*. World Scientific.
- Lin, W., Liu, S., Zhang, S., Li, M., Gao, X., Zhou, C., . . . Zhao, B. (2025, May). Facile synthesis of alginate hydrogel beads activated by La^{3+} /graphene oxide for enhanced phosphate removal from aqueous environment. *International Journal of Biological Macromolecules*, (Vol. 309, pp. 142745).
- Liu, C., Tian, Q., & Liao, L. (2020). Sol–gel precursor inks and films. *Σto Z. Cui, & G. Korotcenkov, Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications* (pp. 41-61). Elsevier.
- Liu, W., Huang, L., Tian, X., Chen, X., Shao, Y., Xie, F., Li, L. (2016, December 16). Magnetic and fluorescent $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Yb/Ln}$ nanoparticles for simultaneous upconversion luminescence/MR dual modal imaging and NIR-induced photodynamic therapy. *International Journal of Nanomedicine*, (Vol. 12, pp. 1-14).
- Luong, A., Maruthapandi, M., Gedanken, A., & Luong, J. (2025, December 11). Rare-Earth Oxide Nanoparticles: A New Weapon Against Multidrug-Resistant Pathogens with Potential Wound Healing Treatment. *Nanomaterials*, (Vol. 15(24), pp. 1862).
- Lyra, K.-M., Tournis, I., Subrati, M., Spyrou, K., Papavasiliou, A., Athanasekou, C., . . . Sideratou, Z. (2024, April 13). Carbon Nanodisks Decorated with Guanidinylated Hyperbranched Polyethyleneimine Derivatives as Efficient Antibacterial Agents. *Nanomaterials 2024*, (Vol. 14, pp. 677).
- Macht, F., Eusterhues, K., Pronk, G., & Totsche, U. (2011, July). Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N_2) and -liquid (EGME) adsorption methods. *Applied Clay Science*, (pp. 20-26).
- Madan, R. (2022). *Chemistry for Degree Students B.Sc. Second Year*. S. Chand & Company Limited.
- Manglik, R. (2024). *Lanthanides and actinides*. EduGorilla Publication.
- Mendes, G., Kluskens, L., Lanceros-Méndez, S., & Mota, M. (2021, April). Magnesium aminoclays as plasmid delivery agents for non-competent *Escherichia coli* JM109 transformation. *Applied Clay Science*.
- Milling, S., Ijaz, U. Z., Venieri, D., Christidis, G. E., Rattray, N. J., Gounaki, I., . . . Photos-Jones, E. (2024). Beneficial modulation of the gut microbiome by leachates of *Penicillium purpurogenum* in the presence of clays: A model for the preparation and efficacy of historical Lemnian Earth. *PLOS ONE* 19(12): e0313090.
- Mir, S., Nagahara, L., Thundat, T., Mokarian-Tabari, P., Furukawa, H., & Khosia, A. (2018, May 4). Review—Organic-Inorganic Hybrid Functional Materials: An Integrated Platform for Applied Technologies. *Journal of The Electrochemical Society*.
- Modesto, C., & Bernardin, A. (2008). Determination of clay plasticity: Indentation method versus Pfefferkorn method. *Applied Clay Science*, (pp. 15-19).
- Moeller, T. (2013). *The Chemistry of the Lanthanides*. Pergamon.

- Mohamad, K., & Mohd Nor, M. (2019, November 30). Screening and Isolation of Effective Microbes for Decomposition Process among Different Organic Waste. *International Journal of Recent Technology and Engineering*, (Vol. 8, pp. 6740-6744).
- Monteiro, D., Gozzi, G., Chinaglia, D., Oliveira Jr, O., & De Vicente, F. (2020, September). Proton conduction mechanisms in GPTMS/TEOS-derived organic/silica hybrid films prepared by sol-gel process. *Synthetic Metals*, (Vol. 267).
- Morari Do Nascimento, G. (2021). Στο *Clay and Clay Minerals* (pp. 19). London: IntechOpen.
- Mouzakis, A., Panagopoulos, P., Papazoglou, D., & Petrakis, V. (2025, October 26). A Comprehensive Review of Nanoparticles in the Fight Against Antimicrobial Resistance. *Pathogens*, (Vol. 14, pp. 1090).
- Müller, F. (n.d.). *AG Jacobs Experimental Physics Saarland University - Biofilms, Microfluidics, Functional Materials*. Ανάκτηση από Photoelectron spectrometer, ESCALAB Mk II by Vacuum Generators: https://jacobs.physik.uni-saarland.de/home/index.php?lang=1&page=steinbeiss/home_cms_steinbeissdet3-1&navi=service&view=&target=
- Murray, H. (2006). Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties. Στο *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskites, sepiolite, and Common Clays* (pp. 20).
- Navas, D., Fuentes, S., Castro-Alvarez, A., & Chavez-Angel, E. (2021, December 18). Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials. *Gels*, (Vol. 7, pp. 275).
- NCCLS. (1999). *Methods for Determining Bactericidal Activity of Antimicrobial Agents - Approved Guideline, NCCLS document M26-A*. Wayne.
- Ngoc, L., Park, S.-M., Oh, J.-H., Shin, H., Kim, M., Lee, H., . . . Lee, Y.-C. (2019). Cerium Aminoclay—A Potential Hybrid Biomaterial for Anticancer Therapy. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, (pp. 5857-5871).
- Niculescu, A.-G., Tudorache, D.-I., Bocioagă, M., Mihaiescu, D., Hadibarata, T., & Grumezescu, A. (2024, March 4). An Updated Overview of Silica Aerogel-Based Nanomaterials. *Nanomaterials*, (Vol. 14 (5), pp. 469).
- Niranjana, V., Ponnann, S., Mukundan, A., Prabu, A., & Wang, H.-C. (2025, May 21). Emerging Trends in Silane-Modified Nanomaterial–Polymer Nanocomposites for Energy Harvesting Applications. *Polymers*, (Vol. 17(10), pp. 1416).
- Nkiawete, M., & Vander Wal, R. (2025, January). Rare earth elements: Sector allocations and supply chain considerations. *Journal of Rare Earths*, (pp. 1-8).
- Obaje, S., Omada, J., & Dambatta, U. (2013, May 5). Clays and their Industrial Applications: Synoptic Review. *International Journal of Science and Technology*.
- Olayo, M., Alvarado, E., González-Torres, M., Gómez, L., & Cruz, G. (2023, May 16). Quantifying amines in polymers by XPS. *Polym. Bull.*, (Vol. 81, pp. 2319–2328).
- Pabst, W., & Kořánová, R. (2009, January 5). Prehistory of clay mineralogy - From ancient times to agricola. *ICT Prague*, (pp. 87-100).
- Pajerski, W., Ochońska, D., Brzychczy-Włoch, M., Indyka, P., Jarosz, M., Golda-Cepa, M., . . . Kotarba, A. (2019, August 17). Attachment efficiency of gold nanoparticles by Gram-positive and Gram-negative bacterial strains governed by surface charges. *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 21.

- Panagiotaki, K., Lyra, K.-M., Papavasiliou, A., Stamatakis, K., & Sideratou, Z. (2024, September 22). Synthesis of N-Sulfopropylated Hyperbranched Polyethyleneimine with Enhanced Biocompatibility and Antimicrobial Activity. *ChemPlusChem*, (Vol. 90).
- Paray, A., Singh, M., Mir, M., & Kaur, A. (2023, September 17). Gram Staining: A Brief Review. *International Journal of Research and Review*, (Vol. 10).
- Parvin, N., Joo, S., & Mandal, T. (2025, February 18). Nanomaterial-Based Strategies to Combat Antibiotic Resistance: Mechanisms and Applications. *Antibiotics* (Vol. 14(2), pp. 207).
- Patil, A., Muthusamy, E., & Mann, S. (2005, May 20). Fabrication of functional protein-organoclay lamellar nanocomposite by biomolecule-induced assembly of exfoliated aminopropyl-functionalized magnesium phyllosilicates. *J. Mater. Chem.* (Vol.15, pp. 3838-3843).
- Patil, A., Li, M., Dujardin, E., & Mann, S. (2007, September 12). Novel bioinorganic nanostructures based on mesolamellar intercalation or single-molecule wrapping of DNA using organoclay building blocks. *Nano Letters*, (Vol. 7, pp. 2660–2665).
- Pavon, E., & Alba, M. (2021). Swelling layered minerals applications: a Solid State NMR overview. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*.
- Pelaez-Vargas, A., Gallego-Perez, D., Higuera-Castro, N., Carvalho, A., Grenho, L., Arismendi, J., Monteiro, F. (2012). Micropatterned Coatings for Guided Tissue Regeneration in Dental Implantology. Στο S. (. Gowder, *Cell Interaction*. InTech.
- Pennsylvania State University. (2020, November 9). *Colorado School of Mines will support US need for critical minerals*. Ανάκτηση από PennState: <https://www.psu.edu/news/research/story/penn-state-colorado-school-mines-will-support-us-need-critical-minerals>
- Perkins, W. (1995). Ceramic Glossary. *The American Ceramic Society*.
- Petry, R., Oliveira, N., Alves, A., Souza Filho, A., Martinez, D., Hwang, G., . . . Paula, A. (2019). Nanomaterials Properties of Environmental Interest and How to Assess Them. Στο *Nanomaterials Applications for Environmental Matrices* (pp. 45-105). Elsevier.
- Pop, O., Mesaros, A., Vodnar, D., Suharoschi, R., Tăbăran, F., Mageruşan, L., . . . Socaciu, C. (2020, August 18). Cerium Oxide Nanoparticles and Their Efficient Antibacterial Application In Vitro against Gram-Positive and Gram-Negative Pathogens. *Nanomaterials (Basel)*, (Vol. 10, pp. 1614).
- Purwanto, M., Atmaja, L., Mohamed, M., Salleh, M., Jaafar, J., Ismai, A., . . . Widiastuti, N. (2016, January). Biopolymer-based electrolyte membranes from chitosan incorporated with montmorillonite crosslinked GPTMS for direct methanol fuel cells. *RSC Advances*, (pp. 2314–2322).
- Rachna, J. (2015, July 8). Waterborne inorganic-organic hybrid coatings on magnesium by sol-gel route.
- Raghavendra, P., & Pullaiah, T. (2018, January 29). Chapter 4 - Biomedical Imaging Role in Cellular and Molecular Diagnostics. *Advances in Cell and Molecular Diagnostics*, (pp. 85-111).
- Ramchandani, M., Rath, G., & Goyal, A. (2023). Advances in hydrogel-based controlled drug-delivery systems. Στο *Smart Polymeric Nano-Constructs in Drug Delivery* (pp. 329-350). Elsevier Inc.
- Rather, H., Thakore, R., Singh, R., Jhala, D., Singh, S., & Vasita, R. (2017, September 26). Antioxidative study of Cerium Oxide nanoparticle functionalised PCL-Gelatin electrospun fibers for wound healing application. *Bioactive Materials*, (Vol. 3 , pp. 201-211).

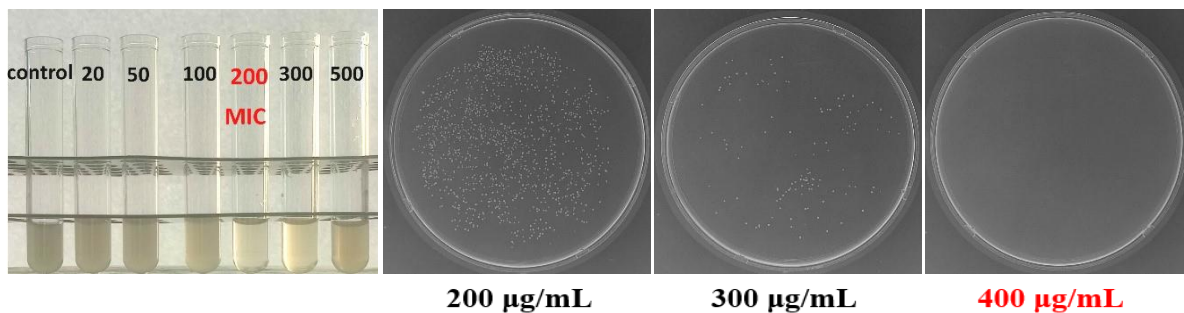
- Ray, S., Mishra, D., Strydom, A., & Papakonstantinou, P. (2015, September 21). Magnetic behavioural change of silane exposed graphene nanoflakes. *J. Appl. Phys. (Vol. 118*, pp. 115302).
- Ritter, S. (2017, August 28). *Chemical & Engineering News*. Ανάκτηση από A whole new world for rare earths: <https://cen.acs.org/articles/95/i34/whole-new-world-rare-earths.html>
- Ruge, J., Molina-Gomez, F., & Rojas, J. (2019). Thixotropic behaviour study of clayey soils from the lacustrine deposits of Bogota high plateau. *J. Phys.: Conf. Ser.*
- Ruiz, A., Ruiz-García, C., & Ruiz-Hitzky, E. (2023, February 27). From old to new inorganic materials for advanced applications: The paradigmatic example of the sepiolite clay mineral. *Applied Clay Science, (Vol. 235)*.
- Rytwo, G. (2008, September). Clay Minerals as an Ancient Nanotechnology: Historical Uses of Clay Organic Interactions, and Future Possible Perspectives. *Spanish Mineralogical Society* .
- Saha, A., Venkatasubbu, D., & Sahabudeen, S. (2024, November 12). Synthesis and antimicrobial activity of yttrium-doped cerium oxide nano-composite against wound pathogen. *Materials Research Express, (Vol. 11*, pp. 114001).
- Şahal, H. (2025, October 3). Revolutionizing biomedicine with rare earth element nanoparticles: physical properties and biotechnological potential . *Journal of Nanoparticle Research, Vol. 27*.
- Sakavitsi, V., Fotiadou, R., Subrati, M., Datta, K., Baroud, T., Behera, S., . . . Gournis, D. (2025). Organically Functionalized Magnesium Phyllosilicates: Surface Engineering and Antibacterial Performance. *ACS OMEGA (Vol. 10 (29)*, pp. 31568-31576).
- Savic Gajic, I. M., Stojiljkovic, S. T., Savic, I. M., & Gajic, D. (2014). Industrial application of clays and clay minerals. Στο L. R. Wesley, *Clays and Clay Minerals: Geological Origin, Mechanical Properties and Industrial Applications* (σσ. 379-402). New York: Nova Science Publishers.
- Sfamini, S., Rando, G., & Rosaria Plutino, M. (2023). *Perspective Chapter: Functional Sol-Gel Based Coatings for Innovative and Sustainable Applications*. London: IntechOpen.
- Silhavy, T., Kahne, D., & Walker, S. (2010, May 2). The bacterial cell envelope. *Cold Spring Harb Perspect Biol.*
- Skoog, D., Holler, F., & Crouch, S. (2007). Ατομική Φασματομετρία Ακτίνων-Χ. Στο *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, (Vol. 6*, pp. 349). ΚΩΣΤΑΡΑΚΗ.
- Song, J., Lee, S., & Han, H.-K. (2016, December 2016). Biophysical evaluation of aminoclay as an effective protectant for protein stabilization during freeze-drying and storage. *Int. J. of Nanomedicine, (Vol. 11*, pp. 6609-6619).
- Stevie, F., & Donley, C. (2020, September 24). Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol. A 38*, (pp. 63204).
- Swapp, S. (n.d). *Scanning Electron Microscopy (SEM)*. Ανάκτηση από Science Education Resource Center at Carleton College: https://serc.carleton.edu/msu_nanotech/methods/SEM.html
- Swart, H., Dhoble, S., Chopra, V., & Pawade, V. (2019). *Spectroscopy of Lanthanide Doped Oxide Materials*. Woodhead Publishing.

- Sytabekova, M., Hagemann, A., Rho, D., & Kim, S. (2022, December 27). Review: 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) Deposition Methods on Oxide Surfaces in Solution and Vapor Phases for Biosensing Applications. *Biosensors* 2023.
- Temenoff, J., & Mikos, A. (2017). Τεχνικές: Εισαγωγή στον χαρακτηρισμό των υλικών. Στο *Βιοϋλικά: Η διεπαφή μεταξύ της Επιστήμης των Υλικών και της Βιολογίας* (pp. 73-92). Utopia.
- Tetteh, J., Matthäus, F., & Hernandez-Vargas, E. (2020, October). A survey of within-host and between-hosts modelling for antibiotic resistance. *Biosystems*, (Vol. 196).
- Thakur, A., Ganesan, R., & Dutta, J. (2026, March). Nanomaterials against antimicrobial resistance and beyond: toward mitigating bacterial resuscitation. *Total Environment Microbiology*, (Vol. 2, pp. 100052).
- The Editors of Encyclopaedia Britannica. (2025, April 1). *Britannica*. Ανάκτηση από Science: <https://www.britannica.com/science/adsorption>
- Tripathy, A., Sen, P., Su, B., & Briscoe, W. (2017, October). Natural and bioinspired nanostructured bactericidal surfaces. *Adv Colloid Interface Sci.*, (Vol. 248, pp. 85-104).
- Vander Wal, R., Richter, J., & Shutlz, N. (2021). Current Uses and Future Opportunities for U.S. Industry in Rare Earth Elements and Critical Materials Technologies and Markets: Knowledge-Base Tool Development. *Virtual Annual Technical Review Meeting* (σ. 20). National Energy Technology Laboratory.
- Vijayaraghavan, K., & Yun, Y.-S. (2008, May 1). Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances*, (Vol. 26, pp. 266-291).
- Wakabayashi, T., Ymamoto, A., Kazaana, A., Nakano, Y., Nojiri, Y., & Kashiwazaki, M. (2016, March 28). Antibacterial, Antifungal and Nematicidal Activities of Rare Earth Ions. *Biological Trace Element Research*, (Vol. 174, pp. 464-470).
- Wang, S., Cao, H., Zhong, Y., Yang, Y., & Shao, Z. (2016, June 28). A novel aminoclay-curcumin hybrid for enhanced chemotherapy. *J Mater Chem B.*, (Vol. 4 (24), pp. 4295-4301).
- Webb, J., & Holgate, J. (2003, December 6). MICROSCOPY | Scanning Electron Microscopy. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, (pp. 3922-3928).
- Wells, W., & Wells, V. (2001). The Lanthanides, Rare Earth Elements. Στο E. Bingham, C. Powell, & B. Cohrssen, *Patty's Toxicology, 5th Edition*. Wiley-Interscience.
- Yan, Z., Wang, D., & Gao, Y. (2023, May 11). Nanomaterials for the treatment of bacterial infection by photothermal/photodynamic synergism. *Bioeng. Biotechnol.*
- Yang, J.-n., Xu, Y.-x., Nie, S.-b., Feng, X.-s., & Jiang, L. (2021, September–October). Effect of organic-modified nickel phyllosilicates on the tribological, mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Journal of Materials Research and Technology*, (Vol. 14, pp. 692-702).
- Yang, L., Shao, Y., & Han, H.-K. (2016, March 15). Aminoclay–lipid hybrid composite as a novel drug carrier of fenofibrate for the enhancement of drug release and oral absorption. *Int. J. Nanomedicine*, (Vol. 11, pp. 1067-1076).
- Yegan, M., Hashemi, F., Vercauteren, F., Meulendijks, N., Gharbi, R., Boukany, P., & Zitha, P. (2020, September 30). Rheological response of a modified polyacrylamide–silica nanoparticles hybrid at high salinity and temperature. *Soft Matter*, (Vol. 16, pp. 10198-10210).
- Yu, H., Bai, X., Qian, G., Wei, H., Gong, X., Jin, J., & Li, Z. (2019, July 1). Impact of Ultraviolet Radiation on the Aging Properties of SBS-Modified Asphalt Binders. *Polymers*, (Vol. 11 (7), pp. 1111).

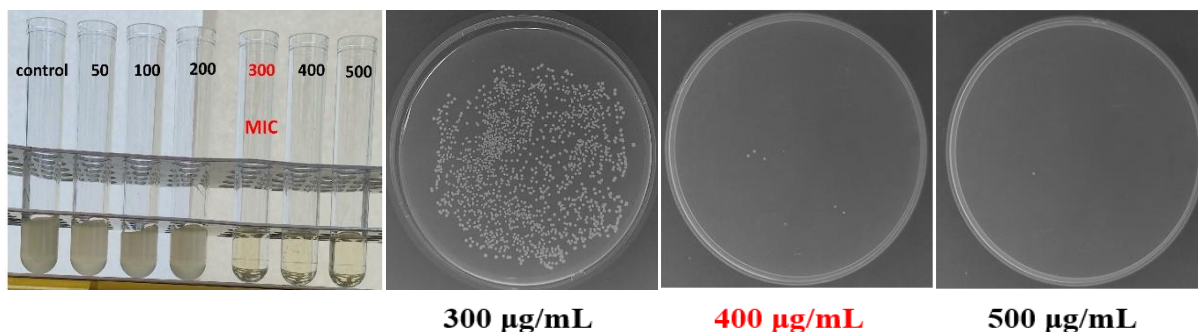
- Zabihi, O., Ahmadi, M., Nikafshar, S., Preyeswary, K. C., & Naebe, M. (2018, February 15). A technical review on epoxy-clay nanocomposites: Structure, properties, and their applications in fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, (pp. 1-24).
- Zamani, K., Allah-Bakhshi, N., Akhavan, F., Yousefi, M., Golmoradi, R., Ramezani, M., . . . Ramezani, F. (2021, December 7). Antibacterial effect of cerium oxide nanoparticle against *Pseudomonas aeruginosa*. *BMC Biotechnol.* (Vol. 21(1), pp. 68).
- Zarkov, A. (2024, January 17). Sol–Gel Technology Applied to Materials Science: Synthesis, Characterization and Applications. *Materials*, (Vol. 17(2), pp. 462).
- Zhang, K., Zhang, H., Fang, S., Li, J., Zheng, Y., & Zhang, B. (2014, July 1). Textual and Experimental Studies on The Compositions of Traditional Chinese Organic–Inorganic Mortars. *Archaeometry*, (Vol. 56).
- Zheng, H., Gu, Z., Pan, Y., Chen, J., Xie, Q., Xu, S., . Li, R. (2021, April 26). Biotransformation of rare earth oxide nanoparticles eliciting microbiota imbalance. *Particle and Fibre Toxicology*, (Vol. 18(17)).
- Zhou, S., Zheng, W., Chen, Z., Tu, D., Liu, Y., En, M., .Chen, X. (2024, August 8). Dissolution-Enhanced Luminescent Bioassay Based on Inorganic Lanthanide Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, (Vol. 53, pp. 12498-12502).
- Γουρνής, Δ. (2011). ΧΗΜΕΙΑ ΥΛΙΚΩΝ – ΝΑΝΟΠΟΡΩΔΗ & ΦΥΛΛΟΜΟΡΦΑ ΥΛΙΚΑ.
- Δεληγιαννάκης, Ι. (2014). ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ. Στο ., Ι. Δεληγιαννάκης, *Υλικά & Περιβάλλον* (pp. 61-71). Εκδόσεις Τζιόλα.
- Καλούδη, Σ. Α. (2022). Ανάπτυξη και μελέτη μεταλλο-υποκατεστημένων συνθετικών ανάλογων αμινοαργίλων. *Διπλωματική Μεταπτυχιακή Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων*. Ιωάννινα.
- Καρβέλλη, Β. (2017, June 19). «Λιμνία γη»: Ο θεραπευτικός πηλός της Λήμνου που χρησιμοποιούνταν στην αρχαιότητα ως φάρμακο. Ανάκτηση September 1, 2025, από <https://www.limnosfin100.gr/limnos/item/27862-limnia-gi-o-therapeftikos-pilos-tis-limnou-pou-xrisimopoiointan-stin-arxaiotita-os-farmako-photos.html>
- Λεκάτου, Α., & Λεκάτος, Σ. (2009). *Εισαγωγή στην Φυσική Μεταλλουργία*. Ιωάννινα: Θεοδωρίδη.
- Mitchell, J. (1981). Thixotropy. Στο *In: Mineralogy. Encyclopedia of Earth Science* (σσ. 507–509). Boston: Springer.
- Οικονόμου, Ε. (2012). *Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος Ι*. Ηράκλειο: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- Χατζηλιάδης, Ν. (2014). *Εισαγωγή στην Ανόργανη και Γενική Χημεία*. Αθήνα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: Φωτογραφικό υλικό αντιβακτηριακών δοκιμών

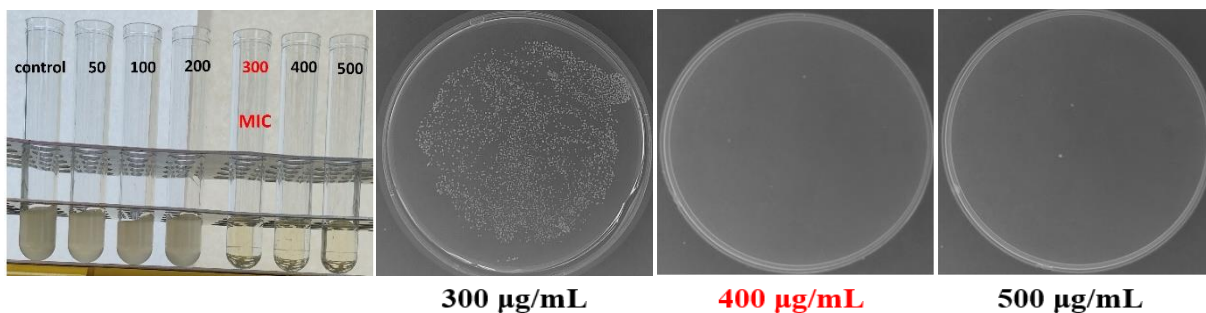
Εικόνα Π.1 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-La/EDAPTEOS έναντι του στελέχους *E. coli*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 200 $\mu\text{g/mL}$ (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την ανασταλτική συγκέντρωση (200 $\mu\text{g/mL}$) στην βακτηριοκτόνο δράση (MBC = 400 $\mu\text{g/mL}$).



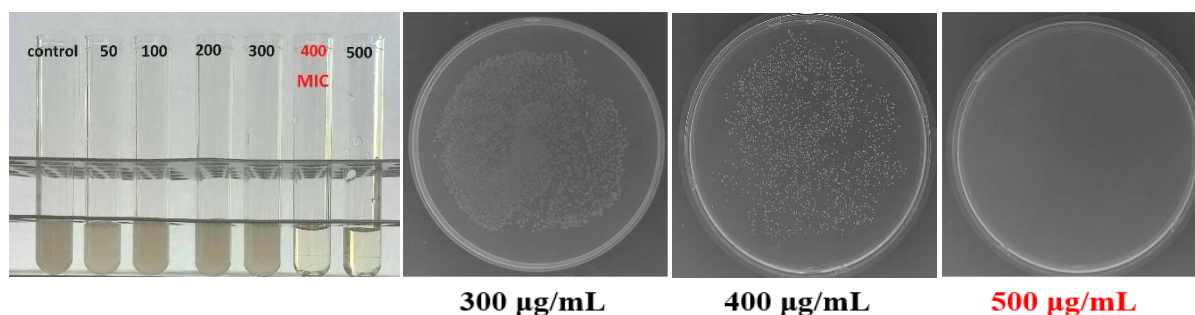
Εικόνα Π.2 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-Mg/EDAPTEOS έναντι του στελέχους *E. coli*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 300 $\mu\text{g/mL}$ (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την ανασταλτική συγκέντρωση (300 $\mu\text{g/mL}$) στην βακτηριοκτόνο δράση (MBC = 400 $\mu\text{g/mL}$) και στη μετα-βακτηριοκτόνο φάση (500 $\mu\text{g/mL}$).



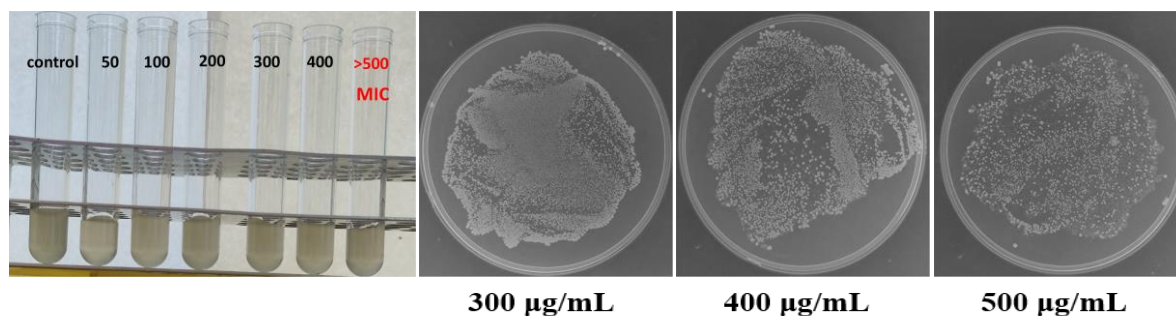
Εικόνα Π.3 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-La /TAPTMOS έναντι του στελέχους *E. coli*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 300 $\mu\text{g/mL}$ (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την ανασταλτική συγκέντρωση (300 $\mu\text{g/mL}$) στην βακτηριοκτόνο δράση (MBC = 400 $\mu\text{g/mL}$) και στη μετα-βακτηριοκτόνο φάση (500 $\mu\text{g/mL}$).



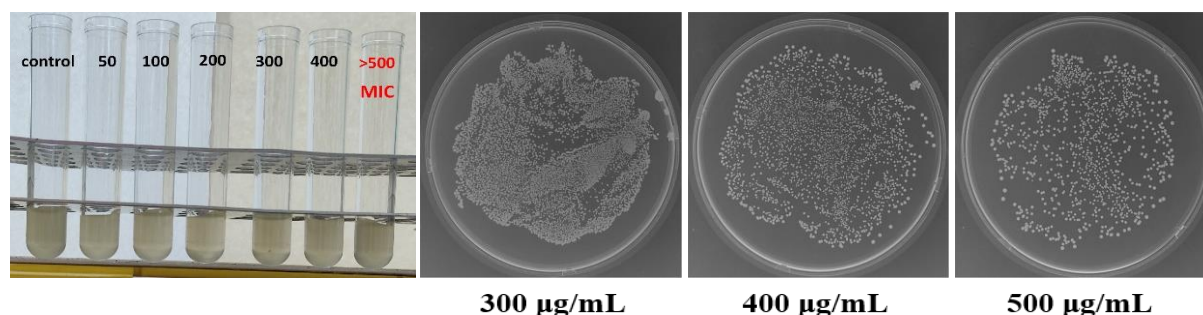
Εικόνα Π.4 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-Mg /TAPTMOs έναντι του στελέχους *E. coli*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 400 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την υπο-ανασταλτική συγκέντρωση (300 µg/mL), στην ανασταλτική (MIC) και στην βακτηριοκτόνο δράση (MBC = 500 µg/mL).



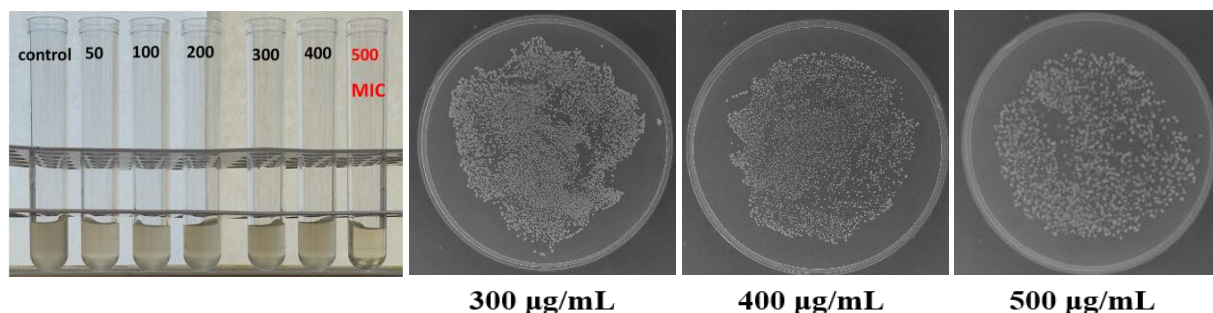
Εικόνα Π.5 Προσδιορισμός MIC και MBC του SECA-La/GPTMS έναντι του στελέχους *E. coli*. Αποτυπώνεται η πλήρης αδράνεια του υλικού, με τις τιμές ανασταλτικής και βακτηριοκτόνου δράσης να είναι ανώτερες του εξεταζόμενου ορίου συγκεντρώσεων (MIC, MBC > 500 µg/mL).



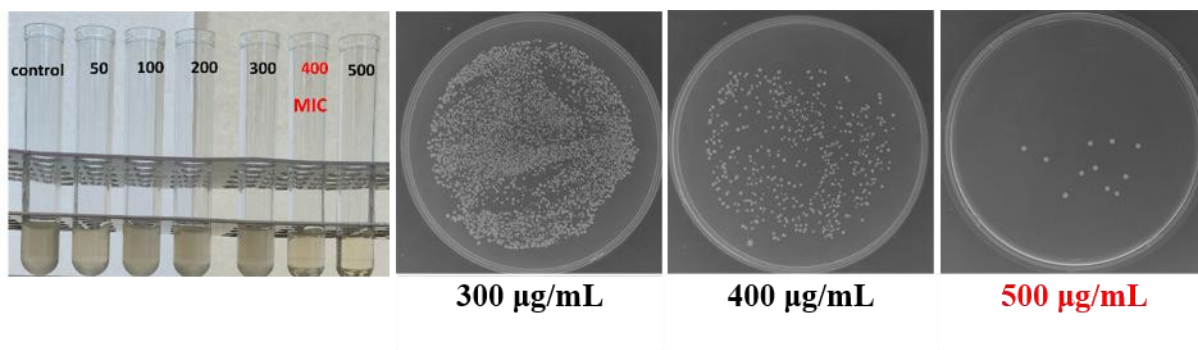
Εικόνα Π.6 Προσδιορισμός MIC και MBC του SECA-Mg/GPTMS έναντι του στελέχους *E. coli*. Αποτυπώνεται η πλήρης αδράνεια του υλικού, με τις τιμές ανασταλτικής και βακτηριοκτόνου δράσης να είναι ανώτερες του εξεταζόμενου ορίου συγκεντρώσεων (MIC, MBC > 500 µg/mL).



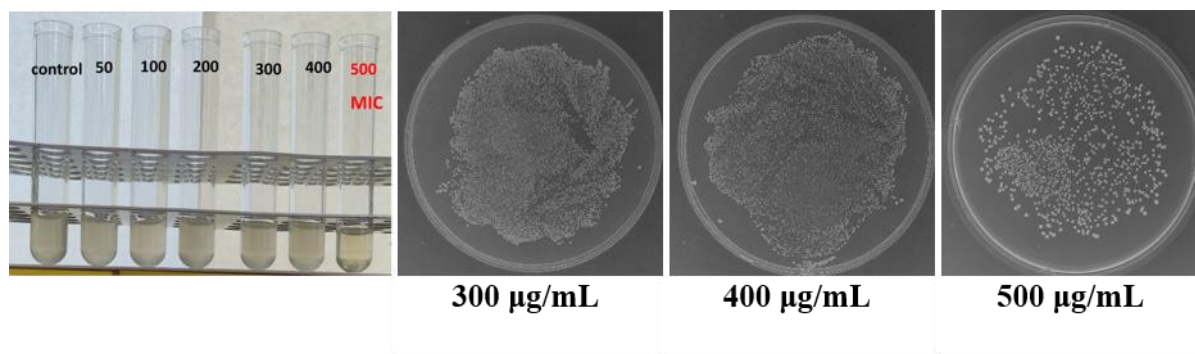
Εικόνα Π.7 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-La/EDAPTEOS έναντι του στελέχους *S. aureus*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 500 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από τις υπο-ανασταλτικές συγκεντρώσεις (300 µg/mL και 400 µg/mL) στην ανασταλτική συγκέντρωση (MIC = 500 µg/mL), με τις τιμές της βακτηριοκτόνου δράσης να είναι ανώτερες του εξεταζόμενου ορίου συγκεντρώσεων (MBC > 500 µg/mL).



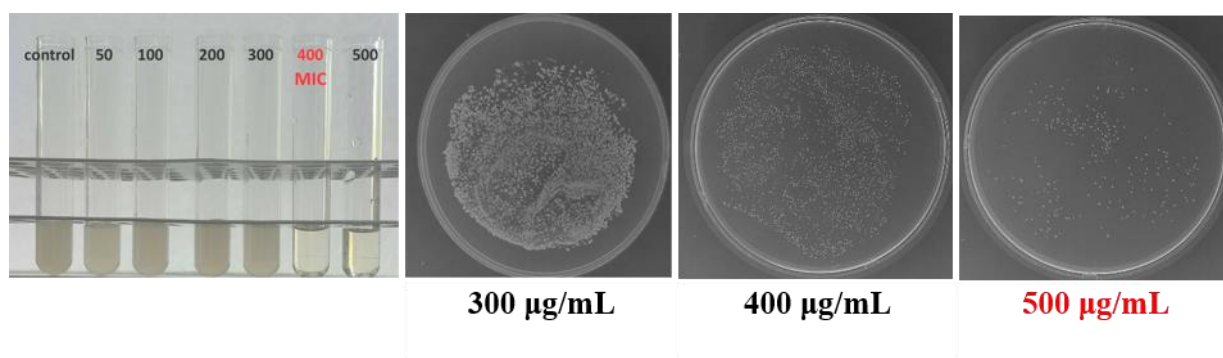
Εικόνα Π.8 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-Mg/EDAPTEOS έναντι του στελέχους *S. aureus*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 400 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την υπο-ανασταλτική συγκέντρωση (300 µg/mL) στην ανασταλτική (MIC) και στην βακτηριοκτόνο δράση (MBC = 500 µg/mL).



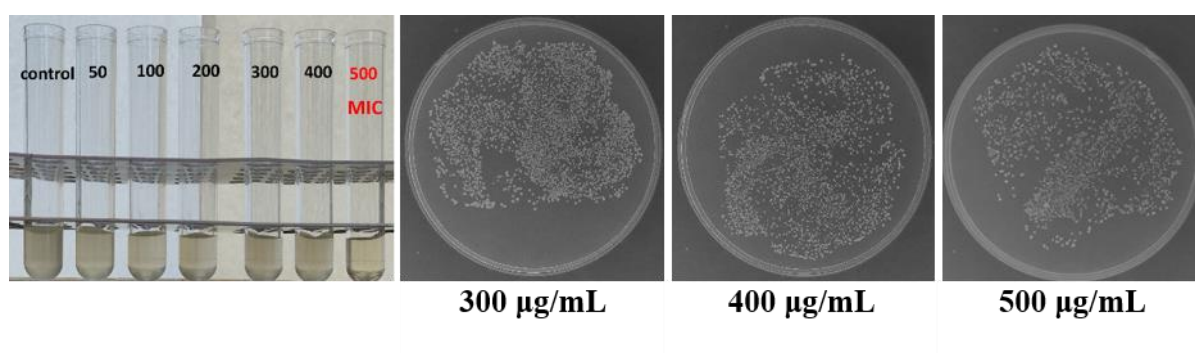
Εικόνα Π.9 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-La/TAPTMOS έναντι του στελέχους *S. aureus*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 500 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από τις υπο-ανασταλτικές συγκεντρώσεις (300 µg/mL και 400 µg/mL) στην ανασταλτική συγκέντρωση (MIC = 500 µg/mL), με τις τιμές της βακτηριοκτόνου δράσης να είναι ανώτερες του εξεταζόμενου ορίου συγκεντρώσεων (MBC > 500 µg/mL).



Εικόνα Π.10 Προσδιορισμός MIC και MBC του SACA-Mg/TAPTMOs έναντι του στελέχους *S. aureus*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 400 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από την υπο-ανασταλτική συγκέντρωση (300 µg/mL), στην ανασταλτική (MIC) και στην βακτηριοκτόνο δράση (MBC = 500 µg/mL).



Εικόνα Π.11 Προσδιορισμός MIC και MBC του SECA-La/GPTMS έναντι του στελέχους *S. aureus*. Αριστερά: ανασταλτική δράση στα 500 µg/mL (MIC). Δεξιά: διαδοχική μετάβαση από τις υπο-ανασταλτικές συγκεντρώσεις (300 µg/mL και 400 µg/mL) στην ανασταλτική συγκέντρωση (MIC = 500 µg/mL), με τις τιμές της βακτηριοκτόνου δράσης να είναι ανώτερες του εξεταζόμενου ορίου συγκεντρώσεων (MBC > 500 µg/mL).



Εικόνα Π.12 Προσδιορισμός MIC και MBC του SECA-Mg/GPTMS έναντι του στελέχους *S. aureus*. Αποτυπώνεται η πλήρης αδράνεια του υλικού, με τις τιμές ανασταλτικής και βακτηριοκτόνου δράσης να είναι ανώτερες του εξεταζόμενου ορίου συγκεντρώσεων (MIC, MBC > 500 µg/mL).

