

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ "ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ATIOMONΩΣΗ NANOKPYΣΤΑΛΛΩΝ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ ΑΠΟ ΦΥΤΟ ΑΛΟΗΣ ΜΕ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΟΥ ΕΛΕΝΗ ΑΜ. 421

Επιβλέπων: Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Καθηγητής Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2025

Υπεύθυνη Δήλωση

Δηλώνω υπεύθυνα ότι:

- Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της, είναι πλήρως αναγνωρισμένη καιαναφέρεται στην διπλωματική εργασία. Επίσης έχω αναφέρει τις όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε αυτές αναφέρονται ακριβώς είτε παραφρασμένες. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η διπλωματική εργασία προετοιμάστηκε από εμένα προσωπικά, ειδικά για τις απαιτήσεις του διατμηματικού προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- Το περιεχόμενο αυτής της εργασίας δεν απηχεί απαραίτητα τις απόψεις του Τμήματος, του Επιβλέποντα, ή της επιτροπής που την ενέκρινε.

Η Δηλούσα

Ονοματεπώνυμο Φοιτητή Τριανταφύλλου Ελένη

Στον κυρ Κώστα...

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Καθηγητή Νικόλαο Ζαφειρόπουλο, για την ανάθεση του θέματος και για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου. Με εμπιστεύτηκε όχι μόνο στο να δουλέψω εκ νέου υπό την επίβλεψή του, αλλά μου έδωσε την ευκαιρία να αυτενεργήσω, δίνοντας μου τη δυνατότητα να λαμβάνω πρωτοβουλίες για τη διεξαγωγή των πειραμάτων μου.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ οφείλω και στον Αναπληρωτή Καθηγητή Κωνσταντίνο Σαλμά όπου με την πολύτιμη βοήθειά του κατάφερα να ολοκληρώσω την διπλωματική μου εργασία, να διεξάγω τα πειράματα παρά τις δυσκολίες που υπήρχαν, δίνοντας μου ουσιαστικές λύσεις.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω όμως τον Καθηγητή Απόστολο Αυγερόπουλο, για την στήριξη όλα αυτά τα χρόνια που βρίσκομαι στο εργαστήριο, αλλά και για τα επόμενα που θα έρθουν. Σας ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη σας και για την ευκαιρία που μου δώσατε ώστε να μπορέσω να συνεχίσω.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους συνεργάτες μου πλέον, στον μεταδιδακτορικό ερευνητή, Δρ.Ανδρέα Καρύδη που με βοηθά, μου συμπαραστέκεται αλλά και με ανέχεται τόσα χρόνια, εμένα και τις ιδέες μου, αλλά και τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Δημήτριο Μοσχόβα για τη βοήθειά του αλλά και την συνεργασία μας.

Ευχαριστώ όλα τα μέλη του εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνολογίας Πολυμερών, τους μεταδιδακτορικούς ερευνητές Δρ. Γκρέτη-Μαρία Μάνεση, Δρ. Μούτσιο Ιωάννη τους υποψήφιους διδάκτορες του εργαστηρίου για το καλό κλίμα και τη συνεργασία μας και ιδιαίτερα την φίλη μου πλέον Χριστίνα Κυριακάκη, που είχα την τιμή να γνωρίσω κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μας σπουδών, καθώς επίσης και να συνεργαστώ μαζί της.

Κλείνοντας, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη στήριξη σε όλα τα στάδια της ζωής μου, αλλά και τους φίλους μου που με τα όσα έχω αποφασίσει να κάνω όλα αυτά τα χρόνια συνεχίζουν να με στηρίζουν αλλά κυρίως να μου μιλάνε.

Περιεχόμενα	C
Περιληψη	
	8
Καταλογος Εικονών	
Γ τη	10
1.1 Βασικές έννοιες	10
1.2 \mathcal{L} κοπος ερευνας ειδικευσης	
Κεφαλαίο 2 : Θεωρητικό υποραθρο	
2.1 Aloe Vera	
2.1.1 Χημικη Συνθεση φυλλων Aloe Vera	
2.1.2 Βιολογικες ιδιοτητες	
2.2 Κυτταρινη	
2.2.1 Χημική Σύνθεση Κυτταρίνης	
2.2.2 Ιδιότητες της Κυτταρίνης	16
2.2.3 Τύποι Κυτταρίνης	17
2.2.3.1 Βακτηριακή Κυτταρίνη	
2.2.3.2 Οξική Κυτταρίνη	17
2.2.3.3 Αιθυλοκυτταρίνη	
2.2.3.4 Υδροξυπροπυλοκυτταρίνη	
2.3 Νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης (CNCs)	
2.3.1 Ιδιότητες CNCs	21
2.3.3 Επιφανειακή Τροποποίηση CNCs	22
2.3.4 Εφαρμογές Νανοκρυστάλλων Κυτταρίνης	24
2.4 Υδροθερμικές Μέθοδοι	
2.4.1 Steam Explosion	
2.4.2 Microwave Assisted Method	35
Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	41
3.1 Περίθλαση ακτινών Χ	41
3.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβέ ανάκλαση	ένουσα ολική 42
3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	46
Κεφάλαιο 4: Πειραματική Διαδικασία	49
4.1 Εξαγωγή Κυτταρίνης με την μέθοδο των μικροκυμάτων	49
4.2 Απομόνωση Νανοκρυστάλλων Κυτταρίνης	52
4.3 Παρασκευή Υδροπηκτής PVA-CNC	55
Κεφάλαιο 5: Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση	58

5.1	Χαρακτηρισμοί δειγμάτων	58
5.1.1	FT-IR Spectrum	58
5.1.2	X-Ray Diffraction	62
5.1.3	Scanning Electron Microscopy	67
Κεφά	άλαιο 6: Συμπεράσματα και μελλοντικοί στόχοι	73
6.1 Σ	υμπεράσματα	73
6.2 N	Ιελλοντικοί στόχοι	74

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με την απομόνωση νανοκρυστάλλων κυτταρίνης (CNCs) από το φυτό της αλόης χρησιμοποιώντας τη μέθοδο υποβοήθησης με μικροκύματα (Microwave Assisted Method). Η αλόη είναι γνωστή για τις ευεργετικές της ιδιότητες και τη μεγάλη περιεκτικότητά της σε κυτταρίνη, καθιστώντας την μια ιδανική πρώτη ύλη για την παραγωγή νανοκρυστάλλων κυτταρίνης.

Η χρήση μικροκυμάτων για την απομόνωση των CNCs προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως η ταχύτερη διαδικασία, η υψηλή αποδοτικότητα και η μειωμένη κατανάλωση χημικών ουσιών και ενέργειας. Στην εργασία αυτή, ανασκοπούνται οι παραδοσιακές μέθοδοι απομόνωσης των νανοκρυστάλλων και συγκρίνονται με τη μέθοδο μικροκυμάτων, υπογραμμίζοντας τα πλεονεκτήματα και τις προοπτικές της τελευταίας.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την προετοιμασία του φυτικού υλικού της αλόης, την επεξεργασία με οξέα και τη θέρμανση με μικροκύματα για την αποδόμηση της κυτταρίνης και την απομόνωση των νανοκρυστάλλων. Η απόδοση της μεθόδου αξιολογήθηκε μέσω διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού, όπως η φασματοσκοπία FTIR, η ανάλυση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) και η φασματοσκοπία X-ray diffraction (XRD).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μέθοδος μικροκυμάτων είναι αποτελεσματική για την απομόνωση νανοκρυστάλλων κυτταρίνης από την αλόη, παράγοντας CNCs υψηλής καθαρότητας και εξαιρετικής κρυσταλλικότητας. Η ανάλυση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των παραγόμενων νανοκρυστάλλων έδειξε βελτιωμένη ομοιομορφία μεγέθους και υψηλή απόδοση σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους.

Συμπερασματικά, η εργασία αυτή προσφέρει μια καινοτόμο και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο για την απομόνωση νανοκρυστάλλων κυτταρίνης από την αλόη, η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές, όπως τα βιοϋλικά, οι φαρμακευτικές και καλλυντικές βιομηχανίες.

Λέξεις-κλειδιά: κυτταρίνη, νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης, αλόη, μικροκύματα

ABSTRACT

Cellulose Nanocrystalls Isolation from Aloe Vera Plant using Hydrothermal Methods

Eleni Triantafyllou

Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, Greece

This thesis deals with the isolation of cellulose nanocrystals (CNCs) from the aloe plant using the Microwave Assisted Method. Aloe is known for its beneficial properties and high cellulose content, making it an ideal raw material to produce cellulose nanocrystals.

The use of microwaves for CNCs isolation offers significant advantages, such as faster processes, high efficiency, and reduced consumption of chemicals and energy. This work reviews traditional methods of nanocrystals isolation and compares them with the microwave method, highlighting the advantages and prospects of the latter. The experimental process includes the preparation of the aloe plant material, acid treatment, and microwave heating for cellulose decomposition and nanocrystal isolation. The efficiency of the method was evaluated through various characterization techniques, such as FTIR spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis, and X-ray diffraction (XRD) spectroscopy.

The results showed that the microwave method is effective for isolating cellulose nanocrystals from aloe, producing CNCs of high purity and excellent crystallinity. The analysis of the physicochemical properties of the produced nanocrystals showed improved size uniformity and high yield compared to traditional methods.

In conclusion, this work offers an innovative and environmentally friendly method for isolating cellulose nanocrystals from aloe, which can be utilized in various industrial applications, such as biomaterials, pharmaceutical, and cosmetic industries.

Keywords: Cellulose, Cellulose Nanocrystalls, Aloe Vera, Microwave Assisted Method

Πρόλογος

Η κυτταρίνη, ως το πλέον άφθονο φυσικό πολυμερές στη Γη, παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων της και των πολλαπλών εφαρμογών της σε διάφορους τομείς. Ιδιαίτερα, οι νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης (CNCs) έχουν αναδειχθεί ως υλικά υψηλής προστιθέμενης αξίας λόγω των εξαιρετικών μηχανικών και φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων.

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στην απομόνωση νανοκρυστάλλων κυτταρίνης από το φυτό αλόης χρησιμοποιώντας υδροθερμικές μεθόδους. Η αλόη, γνωστή κυρίως για τις θεραπευτικές και καλλυντικές της ιδιότητες, αποτελεί επίσης μια πλούσια πηγή κυτταρίνης, προσφέροντας μια βιώσιμη και ανανεώσιμη πρώτη ύλη για την παραγωγή CNCs.

Οι υδροθερμικές μέθοδοι, βασιζόμενες στη χρήση νερού σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, αποτελούν μια αποτελεσματική και φιλική προς το περιβάλλον προσέγγιση για την απομόνωση και τον καθαρισμό κυτταρίνης από φυτικές πρώτες ύλες. Η μέθοδος επιλέχθηκε που για την εργασία αυτή, προσφέρει υψηλή απόδοση και μειωμένη χρήση χημικών αντιδραστηρίων, σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους απομόνωσης κυτταρίνης.

Η μελέτη αυτή, πέραν της ανάπτυξης μιας καινοτόμου μεθόδου απομόνωσης CNCs, στοχεύει επίσης στην αξιολόγηση των ιδιοτήτων των παραγόμενων νανοκρυστάλλων και της πιθανής εφαρμογής τους σε διάφορους βιομηχανικούς τομείς, όπως τα βιοϋλικά, τα νανοσύνθετα αλλά και οι φαρμακευτικές εφαρμογές. Τα αποτελέσματα της έρευνας αναμένεται να συμβάλλουν στην προώθηση της χρήσης ανανεώσιμων πρώτων υλών και στην ανάπτυξη καινοτόμων τεχνολογιών για την παραγωγή υλικών υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Εν κατακλείδι, η παρούσα διπλωματική εργασία επιχειρεί να συμβάλει στη βελτίωση της κατανόησης και της τεχνολογίας απομόνωσης νανοκρυστάλλων κυτταρίνης, ανοίγοντας νέους δρόμους για την αξιοποίηση φυτικών πρώτων υλών και την ενίσχυση της βιωσιμότητας στην παραγωγή βιοϋλικών.

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Απεικόνιση στρωμάτων φύλλου αλόης

Εικόνα 2: Δομή της κυτταρίνης

Εικόνα 3: Δομή λιγνοκυτταρινικής βιομάζας.

Εικόνα 4: Διαδικασίες που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο υποβοήθησης με μικροκύματα.

Εικόνα 5: Επεξήγηση της ακτινοβολίας μικροκυμάτων.

Εικόνα 6: Γενική αρχή φασματοσκοπίας ATR-FTIR (Bieberle-Hütter et al., 2021)

Εικόνα 7: Φύλλα φυτού Αλόης.

Εικόνα 8: Φούρνος μικροκυμάτων και τρόπος τοποθέτησης των δειγμάτων.

Εικόνα 9: Διαδικασία λεύκανσης του δείγματος.

Εικόνα 10: Τελικό προϊόν κυτταρίνης.

Εικόνα 11: Διαδικασία υδρόλυσης με θειικό οξύ.

Εικόνα 12: Φυγοκέντρηση δείγματος.

Εικόνα 13: Τοποθέτηση υδρολυμένου δείγματος σε λουτρό υπερήχων

Εικόνα 14: Τελικό διάλυμα νανοκρυστάλλων κυτταρίνης

Εικόνα 2: Διαδικασία ανάμειξης Βόρακα-ΡVA.

Εικόνα 3: Υδροπηκτή CNCs/PVA μετά από τη διαδικασία freeze-drying

Εικόνα 17: Διάγραμμα FT-IR των φύλλων αλόης

Εικόνα 18: Διάγραμμα FT-IR κυτταρίνης.

Εικόνα 19: Διάγραμμα FT-IR σκόνης εμπορικού PVA.

Εικόνα 20: Διάγραμμα FT-IR υδροπηκτής CNCs/PVA.

Εικόνα 21: Διάγραμμα XRD των φύλλων αλόης.

Εικόνα 22: Διάγραμμα XRD κυτταρίνης.

Εικόνα 23: Διάγραμμα XRD νανοκρυστάλλων κυτταρίνης.

Εικόνα 24: Διάγραμμα XRD σκόνης εμπορικού PVA Εικόνα 4: Διάγραμμα XRD υδροπηκτής CNC/PVA.

Εικόνα 25: Ανάλυση SEM των φύλλων αλόης.

Εικόνα 26: Ανάλυση SEM της κυτταρίνης.

Εικόνα 27: Ανάλυση SEM νανοκρυστάλλων κυτταρίνης.

Εικόνα 28: Ανάλυση SEM υδροπηκτής CNC/PVA.

Εικόνα 29: Εικόνα 25: Ανάλυση SEM υδροπηκτής CNC/PVA.

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Βασικές έννοιες

Η Αλόη (Aloe vera) είναι ένα φυτό με ευρεία αναγνώριση για τις θεραπευτικές του ιδιότητες, ωστόσο, συχνά παραβλέπεται η αξία των υπολειμμάτων της μετά την εξαγωγή του τζελ, το οποίο περιέχεται στο εσωτερικό του φύλλου. Σκοπός της παρούσας έρευνας ειδίκευσης είναι να εξεταστεί η αξιοποίηση των υπολειμμάτων της καλλιέργειας της Αλόης, με σκοπό της εξαγωγή κυτταρίνης από τα φύλλα του φυτού και στη συνέχεια την απομόνωση των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης. Η κυτταρίνη είναι ένας πολυσακχαρίτης, ο οποίος αποτελεί βασικό δομικό στοιχείο των φυτικών κυττάρων. Είναι αδυάλυτη στο νερό καθώς και στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Αποτελείται από μονομερή που συνδέονται μεταξύ του με β-1,4 γλυκοσιδικούς δεσμούς. Τέλος, παρέχει στα φυτικά κύτταρα δομική στήριξη και σκληρότητα, καθώς βοηθά και στην προστασία τους από την απώλεια νερού. Τέλος, αποτελεί το βασικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών [1].

Από την άλλη πλευρά, οι νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης αποτελούν ένα ιδιαίτερα ελπιδοφόρο υλικό για πολλαπλές εφαρμογές λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, συμπεριλαμβανομένης της υψηλής ανθεκτικότητας, της μεγάλης επιφάνειας επαφής και της βιοδιασπώμενης φύσης τους. Μελέτες έχουν δείξει το δυναμικό τους σε τομείς όπως η νανοτεχνολογία, η βιοϊατρική καθώς επίσης και η χρήση τους για περιβαλλοντικές εφαρμογές [2].

1.2 Σκοπός έρευνας ειδίκευσης

Η παρούσα ερευνητική εργασία εστιάζει στην ανάπτυξη μιας αποδοτικής και παράλληλα φιλικής προς το περιβάλλον μεθόδου, για την απομόνωση νανοκρυστάλλων κυτταρίνης από το φυτό αλόης. Στόχος είναι η διερεύνηση της διαδικασίας εξαγωγής της κυτταρίνης από τα υπολείμματα του φυτού αρχικά και στη συνέχεια η απομόνωση των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης με τη χρήση χημικής μεθόδου, των παραμέτρων επεξεργασίας τους και των συνθηκών που επηρεάζουν την απόδοση και τις ιδιότητες των παραγόμενων νανοκρυστάλλων. Επιπλέον, αξιολογούνται οι πιθανές εφαρμογές εκείνων που προέρχονται από τα υπολείμματα του φυτού αλόης, με έμφαση στις βιοϊατρικές εφαρμογές.

Κεφάλαιο 2 : Θεωρητικό υπόβαθρο

2.1 Aloe Vera

Για χιλιάδες χρόνια και λόγω των οφελών που προσφέρει στην υγεία η αλόη, πολλοί αρχαίοι πολιτισμοί, όπως οι Αιγύπτιοι, οι Κινέζοι, οι Ινδοί και οι Ιάπωνες, γρησιμοποιούσανν αυτό το φυτό ως συστατικό της κλασσικής ιατρικής. Σήμερα, αποτελεί σημαντικό συστατικό για σύγχρονη ιατρική. Οι γνώσεις γύρω από τα βιολογικά ενεργά συστατικά αυτού του φυτού έχουν διευρύνει την εφαρμογή τους στη βιομηγανία φαρμάκων, καλλυντικών και τροφίμων και, στις μέρες μας, η αγορά της αλόης προβλέπει ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 7,6% από το 2019 έως το 2025. Οι ιατρικές ιδιότητες του τζελ και των εκχυλισμάτων αλόης έχουν επιστημονικά αποδεδειγμένα κλινικά στοιχεία που σχετίζονται στη βιβλιογραφία με την επούλωση πληγών, τα αντιελκώδη και τα αντιφλεγμονώδη αποτελέσματα, την αντιοξειδωτική και την αντικαρκινική δράση, τα αντιδιαβητικά αποτελέσματα, την αντιυπερλιπιδαιμική δράση, την αποτελεσματικότητα στη θεραπεία γαστρεντερικές διαταραχές, στη μείωση της λιποπρωτεΐνης χαμηλής πυκνότητας (LDL), αύξηση της λιποπρωτεΐνης υψηλής πυκνότητας (HDL) καθώς και στη μείωση των επιπέδων γλυκόζης στο αίμα [3]. Περισσότερα από 75 βιολογικά ενεργά συστατικά έχουν ανακαλυφθεί στο τζελ της αλόης, όπως βιταμίνες, μέταλλα, μονοσακγαρίτες, πολυσακγαρίτες (γλυκομαννάνη και ακεμαννάνη), αμινοξέα, ανθρακινόνες, σαπωνίνες, φυτοστερόλες, φαινολικές ενώσεις και σαλικυλικά οξέα. Η διατήρηση αυτών των χαρακτηριστικών και της βιολογικής δραστηριότητας της είναι εξαιρετικά σημαντική για την απόκτηση ενός προϊόντος υψηλής ποιότητας [4]. Η επιτυχία στη χρήση της αλόης ήταν τόσο σημαντική, που τις τελευταίες δεκαετίες σημειώθηκε σημαντική αύξηση στην ανάπτυξη επιστημονικών ερευνητικών εργασιών και στην εφαρμογή διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας για την προστασία καινοτόμων τεγνολογιών και προϊόντων. Οι πρώτες δημοσιεύσεις (τόσο άρθρα όσο και πατέντες) επικεντρώθηκαν κυρίως στην ανάπτυξη τεχνολογιών επεξεργασίας και στον χαρακτηρισμό της πρώτης ύλης [3]. Στη συνέχεια, με την εδραίωση αυτής της βιομηχανίας, οι αξιολογήσεις προϊόντων με διατροφικές ιδιότητες ή σχετικές με τη θεραπεία ορισμένων ασθενειών, απέκτησαν δύναμη. Έτσι, τα πιο πρόσφατα διπλώματα ευρεσιτεχνίας προστατεύουν την ανάπτυξη προϊόντων και ποικίλων εφαρμογών του τζελ της αλόης [5]. Αν και η κύρια εφαρμογή του φυτού στον τομέα της βιομηχανίας είναι για ιατρικούς σκοπούς, διαθέτει μεγάλες δυνατότητες για τις βιομηχανίες τροφίμων, λόγω της θρεπτικής του σύνθεσης, της βιοδιαθεσιμότητας

και των βιοδραστικών του ιδιοτήτων. Τα τελευταία χρόνια, η χρήση αυτού του φυτού ως φυσικό λειτουργικό συστατικό έχει αυξηθεί ενώ έχει συμβάλει στη βελτίωση της ποιότητας των τροφίμων, όπως η παράταση της διάρκειας ζωής των λαχανικών και των φρούτων, η μείωση του πολλαπλασιασμού των παθογόνων μικροοργανισμών, η διατήρηση της αντιοξειδωτικής δραστηριότητας των βιοδραστικών ενώσεων, η βελτίωση της αποδεκτικότητας του προϊόντος καθώς και η προώθηση της ανάπτυξης καλλιεργειών προβιοτικών [6].

2.1.1 Χημική Σύνθεση φύλλων Aloe Vera

Τα συστατικά από τα οποία αποτελείται η αλόη καθορίζουν τη βιολογική δραστικότητα, τις θεραπευτικές εφαρμογές, τις θρεπτικές και φαρμακευτικές ιδιότητες για τη μεταγενέστερη παρασκευή προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Το φύλλο της αποτελείται από υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, μέταλλα και νερό και τα στρώματα που το αποτελούν είναι ο εξωτερικός φλοιός ο οποίος περιέχει τζελ και ανθρακινόνες, τον πράσινο φλοιό (φλούδα) και τέλος στο εσωτερικό του φύλλου είναι το τζελ, Εικόνα 1. [7]. Τα κύρια συστατικά του φλοιού είναι οι υδατάνθρακες , ιδιαίτερα λιγνίνη και νερό (90%). Το τζελ αποτελείται από υδατάνθρακες (κυρίως φρουκτόζη και γλυκόζη) και η αναλογία αυτών των μονοσακχαριτών είναι 1:2 (w/w).



Εικόνα 5: Απεικόνιση στρωμάτων φύλλου αλόης [8]

2.1.2 Βιολογικές ιδιότητες

Στο φύλο της αλόης έχουν εντοπιστεί πάνω από 200 χημικές ενώσεις, ωστόσο, στο τζελ, οι κύριες ενώσεις που σχετίζονται με τις θεραπευτικές ιδιότητες είναι οι πολυσακχαρίτες. Λαμβάνεται όμως υπόψη η συνεργική δράση μεταξύ της πλειοψηφίας και της μειοψηφίας των ενώσεων [9]. Το τζελ χρησιμοποιείται ως τρόφιμο με διάφορες βιολογικές ιδιότητες, όπως πιθανές αντιοξειδωτικές, αντικές, αντιβακτηριακές και αντιμυκητιακές ιδιότητες[3]. Στον τομέα της ιατρικής, έγουν αποδειγθεί οι φαρμακευτικές του επιδράσεις στα διάφορα συστατικά του μεταβολικού συνδρόμου, συμπεριλαμβανομένων των επιδράσεων κατά της υπεργλυκαιμίας, της δυσλιπιδαιμίας, της υπέρτασης, της παχυσαρκίας, της αντιφλεγμονώδους και της ανοσοτροποποιητικής δράσης, των αντιδιαβητικών και των αντικαρκινικών παραγόντων[10]. Επίσης, οι φυτοστερόλες του τζελ είναι σε θέση να μειώσουν το σπλαχνικό λίπος λόγω της αλληλεπίδρασης με τη χοληστερόλη καθώς επίσης και να επηρεάσουν τον μεταβολισμό της γλυκόζης, μειώνοντας τη γλυκόζη στο αίμα, κάτι που έχει πραγματοποιηθεί σε πειραματικά μοντέλα που έχουν παρατηρηθεί σε ποντίκια. Στην πραγματικότητα, η αλόη έχει προταθεί ως λειτουργικό τρόφιμο για την ενεργοποίηση της λιπόλυσης και την πρόληψη μεταβολικών αλλαγών που σχετίζονται με την παχυσαρκία [11]. Η αλόη χρησιμοποιείται συνήθως για δερματικές ασθένειες (π.χ. ηλιακά εγκαύματα, δερματίτιδα, ψωρίαση), για προστασία από τις βλάβες που προκαλούνται από την ακτινοβολία. Αυτή η επίδραση μπορεί να συσχετιστεί με πολυσακχαρίτες όπως η 6φωσφορική μανόζη ή η ακεμαννάνη οι οποίες προκαλούν αύξηση της παραγωγής κολλαγόνου και πρωτεογλυκάνης, όπως για παράδειγμα την ενυδάτωση. Επιπλέον, είναι σημαντικό να τονιστεί η συσχέτιση του τζελ αλόης ή του εκχυλίσματος ολόκληρων των φύλλων της με τις βιταμίνες C και E βελτιώνοντας τη βιοδιαθεσιμότητα των βιταμινών από το στόμα. Αυτό πιθανότατα οφείλεται σε μια προστατευτική δράση έναντι της υποβάθμισης του εντερικού σωλήνα, αν και επιβραδύνει τον ρυθμό απορρόφησης αυτών των βιταμινών. Η αλόη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συμπλήρωμα σε φαρμακευτικές συνθέσεις για την αύξηση της βιοδιαθεσιμότητας των βιταμινών [12]. Από την άλλη πλευρά, τα άνθη του φυτού, που παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις αντιοξειδωτικών, λιπαρών οξέων και άλλων βιοδραστικών ουσιών, θα μπορούσαν να έχουν πολλά υποσχόμενες εφαρμογές στη βιομηχανία καλλυντικών, κυρίως για τη θεραπεία δερματικών παθήσεων. Επιπλέον, στη βιομηχανία τροφίμων τα άνθη της αλόης κερδίζουν επίσης δημοτικότητα, ειδικά

στην Ασία και την Ευρώπη, επειδή δίαιτες πλούσιες σε αντιοξειδωτικά μειώνουν τους καρδιαγγειακούς κινδύνους και τις χρόνιες παθήσεις, καθώς και τον καρκίνο [13].

Τέλος, έχει αναφερθεί ότι οι ανθρακινόνες και τα παράγωγα της ρίζας του φυτού έχουν αντιική δράση. Έρευνες έχουν δείξει ότι τα εκχυλίσματα των ριζών της έχουν αντιβακτηριδιακές βιολογικές καθώς και αντιμυκητιακές δράσεις [14].

2.2 Κυτταρίνη

Μεταξύ της τεράστιας ποικιλίας πρώτων υλών που παρέχει η φύση για βιομηχανική χρήση, η κυτταρίνη κατείχε μια σημαντική θέση σε όλη την ιστορία. Αυτή η εξέχουσα θέση οφείλεται στα μοναδικά χαρακτηριστικά και στη σχεδόν σταθερή διαθεσιμότητα κυτταρίνης, η οποία πηγάζει από τις εκτεταμένες και συνεχείς φωτοσυνθετικές διεργασίες που συμβαίνουν στα φυτά. Αυτά έχουν την αξιοσημείωτη ικανότητα να συνθέτουν περίπου 10 έως 12 τόνους κυτταρίνης ετησίως, με αποτέλεσμα να υπάρχει ένα σημαντικό παγκόσμιο απόθεμα αυτού του φυσικού πολυμερούς σε μια ιδιαίτερα καθαρή μορφή [15].

Από την αρχαιότητα, η κυτταρίνη ήταν αναπόσπαστο κομμάτι της ανθρώπινης ανάπτυξης, χρησιμεύοντας όχι μόνο ως βασικό δομικό υλικό αλλά και ως ευέλικτη βάση για διάφορες χημικές τροποποιήσεις. Αυτή η προσαρμοστικότητα την έχει καταστήσει βασικό συστατικό για τη δημιουργία τεχνητών ινών με βάση την κυτταρίνη, βιοφίλμ καθώς και μια σειρά από σταθερά παράγωγα κυτταρίνης που γρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηγανικές και οικιακές εφαρμογές. Αυτά τα παράγωγα έχουν αποδειχθεί ανεκτίμητα σε πολλούς τομείς, συμπεριλαμβανομένων των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, της παραγωγής χαρτιού, αλλά ακόμη και σε εξειδικευμένους τομείς όπως η ιατρική καθώς επίσης και η βιομηγανία συσκευασίας τροφίμων [16]. Η βαθύτερη διερεύνηση της δομής της σηματοδότησε σημαντικά ορόσημα στη βιομηχανία. Μια αξιοσημείωτη ανακάλυψη ήταν εκείνη της νιτροκυτταρίνης, μιας εύφλεκτης ένωσης που βρήκε πρώιμες εφαρμογές στις βιομηγανίες πυρομαγικών και ταινιών. Ακολούθησε η ανάπτυξη οργανοδιαλυτής οξικής κυτταρίνης, διευρύνοντας περαιτέρω τις πιθανές της εφαρμογές στη δημιουργία ανθεκτικών και εύκαμπτων υλικών. Επιπλέον, η σύνθεση του αντιδραστηρίου του Schweizer, που ήταν ο πρώτος γνωστός διαλύτης ικανός να διαλύσει την κυτταρίνη, άνοιξε νέους δρόμους για την χημική της επεξεργασία [17].

2.2.1 Χημική Σύνθεση Κυτταρίνης

Η κυτταρίνη αποτελείται από μια μονάδα d-γλυκόζης στο ένα άκρο με μια ομάδα C4-OH, γνωστή ως μη αναγωγικό άκρο, και μια ομάδα C1-OH στο αντίθετο άκρο, η οποία χρησιμεύει ως το αναγωγικό άκρο με μια δομή αλδεΰδης. Οι τεχνικές μορφές κυτταρίνης, όπως ο λευκασμένος ξυλοπολτός, συχνά περιέχουν πρόσθετες καρβονυλικές και καρβοξυλικές ομάδες που συμβάλλουν στα μοναδικά χαρακτηριστικά της. Η μοριακή δομή της κυτταρίνης υποστηρίζει τις σημαντικές ιδιότητές της, συμπεριλαμβανομένης της χειρικότητας, της υδροφιλικότητας, της ικανότητας αποικοδόμησης και της χημικής μεταβλητότητας, που αποδίδονται σε μεγάλο βαθμό στην υψηλή αντιδραστικότητα των ομάδων δότη υδροξυλίου (OH). Οι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου μέσα στην κυτταρίνη συμβάλλουν στη δομή της κρυσταλλικής ίνας, ενισχύοντας τη μηχανική αντοχή και τη σταθερότητά της [18].

Πέρα από τις φυτικές πηγές, η κυτταρίνη μπορεί επίσης να προέρχεται από φύκια, ορισμένα βακτήρια και μύκητες, διευρύνοντας το φάσμα των φυσικών πηγών που είναι διαθέσιμες για την παραγωγή κυτταρίνης. Αυτή η ποικιλομορφία στην προμήθεια έχει ωθήσει σημαντική έρευνα για τις υπερμοριακές δομές της κυτταρίνης, οι οποίες διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην κατανόηση της αντιδραστικότητας, της κρυσταλλικότητας και των δυνατοτήτων της για την ανάπτυξη νέων βιοϋλικών και καινοτόμων ουσιών. Συγκεκριμένα, τα κυανοβακτήρια παράγουν κυτταρίνη μέσω βιοσυνθετικών οδών για περίπου 3,5 δισεκατομμύρια χρόνια, υπογραμμίζοντας τη μακροχρόνια φυσική προέλευση αυτού του βιοπολυμερούς [18].

Η πρώτη αναφερόμενη σύνθεση κυτταρίνης in vitro επιτεύχθηκε μέσω της ενζυματικής διαδικασίας γνωστής ως σχηματισμός κυτταρίνης που καταλύεται από κυτταρινάση .Η χημική της σύνθεση έχει επίσης διερευνηθεί μέσω πολυμερισμού με άνοιγμα δακτυλίου τμημάτων d-γλυκόζης, προσφέροντας μια εναλλακτική οδό για την παραγωγή τεχνητής κυτταρίνης.

Η συνεχής έρευνα βοήθησε αρκετά ώστε να κατανοήσουμε τη δομή και τις ιδιότητες της κυτταρίνης, οι οποίες είναι θεμελιώδεις για τροποποιήσεις και μεθόδους επεξεργασίας. Αυτή η συνεχής διερεύνηση είναι ζωτικής σημασίας για τη βελτιστοποίηση της χρήσης της κυτταρίνης σε διάφορες βιομηχανικές και τεχνολογικές εφαρμογές, ανοίγοντας το δρόμο για πιο αποτελεσματική και βιώσιμη χρήση αυτού του αξιοσημείωτου φυσικού πολυμερούς [19].

2.2.2 Ιδιότητες της Κυτταρίνης

Η δομή της κυτταρίνης είναι εδώ και αρκετό καιρό το επίκεντρο εντατικής έρευνας λόγω του πολύπλοκου σχηματισμού της μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ του δικτύου υδροξυλομάδων της. Για περισσότερο από έναν αιώνα, έχουν γίνει σημαντικές πρόοδοι σε τεχνικές δομικής ανάλυσης όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία, η περίθλαση ακτίνων X και η φασματοσκοπία NMR στερεάς κατάστασης υψηλής ανάλυσης. Αυτές οι μέθοδοι είναι ζωτικής σημασίας για τη διεξαγωγή ολοκληρωμένων αναλύσεων που ενημερώνουν τις συνθετικές αντιδράσεις και την παραγωγή προϊόντων με βάση την κυτταρίνη με ευρείες βιομηχανικές και τεχνολογικές εφαρμογές [20].

Όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 2, η δομή της κυτταρίνης αποτελείται από β-1,4γλυκοσιδικούε δεσμούς που διαθέτουν ομάδες υδροξυλίου στις θέσεις C2, C3 και C6. Η ομάδα CH2OH είναι τοποθετημένη σε σχέση με τους δεσμούς C4 και C5, παρουσιάζοντας μια σχέση διάτμησης με τους δεσμούς O5-C5. Η κυτταρίνη υπάρχει τόσο σε κρυσταλλική όσο και σε άμορφη (λιγότερο διατεταγμένη) μορφή.



Εικόνα 2: Δομή της κυτταρίνης

Έχει αναφερθεί ότι η παρουσία δύο ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου συμβάλλουν στην ακαμψία της αλυσίδας. Η έρευνα για την κρυσταλλική δομή της κυτταρίνης αποκάλυψε παραλλαγές στους δεσμούς υδρογόνου και τις διαμορφώσεις μεταξύ γειτονικών αλυσίδων [1]. Μια περεταίρω επεξεργασία της κυτταρίνης με υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου μετατρέπει την κρυσταλλική της διάταξη σε μια πιο σταθερή μορφή, η οποία είναι απαραίτητη για εφαρμογές που απαιτούν ενισχυμένη αντοχή και σταθερότητα. Η συγκεκριμένη κυτταρίνη μπορεί επίσης να παρουσιάσει μια ποικιλία κρυσταλλικών δομών, υπογραμμίζοντας την ευελιξία και τη σημασία της τόσο στις φυσικές όσο και στις βιομηχανικές διεργασίες [1].

2.2.3 Τύποι Κυτταρίνης

2.2.3.1 Βακτηριακή Κυτταρίνη

Αν και η κυτταρίνη παράγεται κυρίως από φυτά, ορισμένα βακτήρια, ιδιαίτερα εκείνα του γένους Gluconacetobacter, είναι γνωστά για τη σύνθεση μιας μοναδικής μορφής κυτταρίνης με διακριτές μηχανικές και δομικές ιδιότητες που προσφέρονται για διάφορες εξειδικευμένες εφαρμογές. Η βακτηριακή κυτταρίνη παράγεται τυπικά από το Gluconacetobacter hansenii UCP1619 χρησιμοποιώντας το μέσο Hestrin-Schramm (HS), ένα πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά αυξητικό μέσο που υποστηρίζει τη σύνθεση κυτταρίνης. Ωστόσο, η παραγωγή βακτηριακής κυτταρίνης συνοδεύεται από ορισμένους περιορισμούς, όπως υψηλό κόστος παραγωγής, ανάγκη για ακριβά μέσα καλλιέργειας, χαμηλές αποδόσεις, σύνθετη μεταγενέστερη επεξεργασία και σημαντικά λειτουργικά έξοδα [21]. Εκτός από το Gluconacetobacter, βακτήρια από άλλα γένη, όπως το Sarcina και το Agrobacterium, είναι επίσης ικανά να παράγουν κυτταρίνη. Η βακτηριακή κυτταρίνη που συντίθεται από βακτήρια έχει μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες που τη διακρίνουν από την κυτταρίνη φυτικής προέλευσης. Αυτές οι ιδιότητες περιλαμβάνουν υψηλότερη καθαρότητα, μεγαλύτερη μηχανική αντοχή, μεγαλύτερη ικανότητα κατακράτησης νερού και ενισχυμένη βιοσυμβατότητα, καθιστώντας τη βακτηριακή κυτταρίνη κατάλληλη για εφαρμογές σε ιατρικά εμφυτεύματα, επιδέσμους τραυμάτων αλλά και ως ικριώματα για μηγανική ιστών [22].

Παρά τα πολλά υποσχόμενα χαρακτηριστικά της, προκλήσεις όπως η επεκτασιμότητα της παραγωγής και η οικονομική αποδοτικότητα παραμένουν εμπόδια στην ευρεία υιοθέτηση της βακτηριακής κυτταρίνης σε βιομηχανικά και εμπορικά περιβάλλοντα. Η συνεχιζόμενη έρευνα επικεντρώνεται στη βελτίωση των αποδόσεων, στην ανάπτυξη οικονομικά αποδοτικών μέσων καλλιέργειας και στη βελτιστοποίηση των τεχνικών μεταγενέστερης επεξεργασίας για να γίνει η βακτηριακή κυτταρίνη πιο βιώσιμη και ανταγωνιστική επιλογή σε σύγκριση με τη φυτική [22].

2.2.3.2 Οξική Κυτταρίνη

Η οξική κυτταρίνη είναι ένα σημαντικό εστερικό παράγωγο της κυτταρίνης με ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Η ευελιξία της επιτρέπει την επεξεργασία σε μεμβράνες, ή ίνες, που το καθένα εξυπηρετεί διαφορετικούς βιομηχανικούς και εμπορικούς σκοπούς. Οι ιδιότητες της οξικής κυτταρίνης μπορούν να προσαρμοστούν μέσω διαφόρων μεθόδων επεξεργασίας, καθιστώντας την ένα προσαρμόσιμο υλικό για ποικίλες χρήσεις [23].

Μια ιδιαίτερα εξειδικευμένη εφαρμογή της οξικής κυτταρίνης είναι στη σύνθεση πορωδών, σφαιρικών σωματιδίων γνωστών ως σφαιρίδια κυτταρίνης. Αυτά τα σφαιρίδια χρησιμοποιούνται σε διάφορους τομείς, συμπεριλαμβανομένης της χρωματογραφίας, της χορήγησης φαρμάκων και των συστημάτων διήθησης, λόγω του ελεγχόμενου πορώδους και της βιοσυμβατότητάς τους. Η ικανότητα τροποποίησης των δομικών και χημικών χαρακτηριστικών της οξικής κυτταρίνης ενισχύει τη χρησιμότητά της σε πολλούς τομείς, συμπεριλαμβανομένων των ιατρικών, περιβαλλοντικών και κλωστοϋφαντουργικών βιομηχανιών [23].

2.2.3.3 Αιθυλοκυτταρίνη

Η αιθυλοκυτταρίνη (EC) είναι ένα παράγωγο της κυτταρίνης στο οποίο ορισμένες από τις ομάδες υδροξυλίου στις επαναλαμβανόμενες μονάδες ανυδρογλυκόζης τροποποιούνται σε ομάδες αιθυλαιθέρα, καθιστώντας την έναν μη ιονικό αιθυλαιθέρα κυτταρίνης. Αυτή η τροποποίηση προσδίδει μοναδικές ιδιότητες στην αιθυλοκυτταρίνη, όπως η αδιαλυτότητα στο νερό και η ικανότητά της να σχηματίζει φιλμ, καθιστώντας την πολύτιμη για μια ποικιλία εφαρμογών [24].

Ένας σημαντικός τομέας έρευνας και εφαρμογής για την αιθυλοκυτταρίνη είναι τα μικροενθυλακωμένα συστήματα χορήγησης φαρμάκων. Αυτά τα συστήματα χρησιμοποιούν αιθυλοκυτταρίνη για να δημιουργήσουν ένα προστατευτικό φράγμα γύρω από τα ενεργά φαρμακευτικά συστατικά, επιτρέποντας την εκτεταμένη απελευθέρωση του φαρμάκου και προστατεύοντας την ουσία του πυρήνα από πρόωρη αποικοδόμηση. Η χρήση της αιθυλοκυτταρίνης στη χορήγηση φαρμάκων διερευνάται για τη δυνατότητά της να ενισχύει την αποτελεσματικότητα και τη σταθερότητα των φαρμάκων, παρέχοντας προφίλ ελεγχόμενης απελευθέρωσης που βελτιώνουν τα θεραπευτικά αποτελέσματα των ασθενών [24].

2.2.3.4 Υδροξυπροπυλοκυτταρίνη

Η υδροξυπροπυλοκυτταρίνη (HPC) είναι ένα παράγωγο της κυτταρίνης που είναι γνωστή για τη διαλυτότητά της τόσο στο νερό όσο και σε διάφορους οργανικούς διαλύτες. Αυτή η μοναδική διαλυτότητα καθιστά την HPC εξαιρετικά ευέλικτη και

χρήσιμη σε πολλαπλές εφαρμογές. Μία από τις βασικές λειτουργίες της είναι ως λιπαντικό, ιδιαίτερα σε ιατρικά και φαρμακευτικά πλαίσια [25].

Η ΗΡC χρησιμοποιείται για τη θεραπεία διαφόρων οφθαλμικών παθήσεων. Η ικανότητά της να σχηματίζει μια προστατευτική, λιπαντική μεμβράνη στην επιφάνεια του οφθαλμού το καθιστά πολύτιμο για αυτές τις θεραπείες, παρέχοντας ανακούφιση και προωθώντας την επούλωση. Επιπλέον, χρησιμοποιείται συνήθως ως λιπαντικό για ασθενείς με τεχνητά μάτια, βελτιώνοντας την άνεση και τη λειτουργικότητα. Η πολυλειτουργική φύση της HPC εκτείνεται πέρα από τις ιατρικές εφαρμογές, καθιστώντας το ένα απαραίτητο υλικό σε διάφορες συνθέσεις που απαιτούν έναν συνδυασμό διαλυτότητας και βιοσυμβατότητας [26].

2.3 Νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης (CNCs)

Η φυσικά εμφανιζόμενη χύμα (bulk) κυτταρίνη αποτελείται από εξαιρετικά τακτοποιημένες κρυσταλλικές περιοχές που διασκορπίζονται με αταξικές (άμορφες) περιοχές σε διαφορετικές αναλογίες, ανάλογα με την πηγή της. Αυτές οι διαρθρωτικές παραλλαγές επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες της κυτταρίνης. Όταν οι μικροΐνες κυτταρίνης υποβάλλονται σε κατάλληλο συνδυασμό μηχανικών, χημικών και ενζυμικών επεξεργασιών, οι εξαιρετικά κρυσταλλικές περιοχές μέσα στις μικροΐνες μπορούν να απομονωθούν, οδηγώντας στην παραγωγή νανοκρυστάλλων κυτταρίνης CNCs) [27]. Οι CNC είναι άκαμπτα, σαν ράβδους σωματίδια που αποτελούνται από τμήματα αλυσίδας κυτταρίνης ταξινομημένα σε μια σχεδόν τέλεια κρυσταλλική δομή. Αυτοί οι νανοκρυστάλλοι είναι γνωστοί με διάφορους όρους, όπως νανοσωματίδια, νανοΐνες και μικροκρυσταλλίτες. Ωστόσο, ο πιο ευρέως αναγνωρισμένος όρος είναι νανοκρυστάλλοι κυτταρίνης (CNCs) [2].

Σε σύγκριση με την γύμα (bulk) κυτταρίνη, η οποία περιέγει υψηλότερο ποσοστό CNCs παρουσιάζουν άμορφων περιοχών, 01 ανώτερες ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένης της υψηλής ειδικής αντοχής, μια εκτεταμένη επιφάνεια, και χαρακτηριστική υγρή κρυσταλλική συμπεριφορά. Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν τους CNC ιδιαίτερα επιθυμητά για εφαρμογές σε προηγμένα υλικά, νανοσύνθετα και διάφορα λειτουργικά προϊόντα [2]. Αρκετές μηχανικές διεργασίες, έχουν χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή μικροϊνών κυτταρίνης. Αυτές οι μηχανικές μέθοδοι παράγουν επαρκείς δυνάμεις ώστε να μπορούν να διασπάσουν τις ίνες κυτταρίνης κατά μήκος του διαμήκη άξονα τους, διευκολύνοντας την εκχύλιση των μικροϊνών. Κάθε

μικροϊνίδιο κυτταρίνης χαρακτηρίζεται από την απουσία πτυχώματος αλυσίδας και μπορεί να θεωρηθεί ως μια σειρά κρυστάλλων κυτταρίνης που συνδέονται μεταξύ τους από ατακτικές ή παρακρυσταλλικές περιοχές. Ενώ αυτές οι μηχανικές τεχνικές είναι αποτελεσματικές, συχνά απαιτούν σημαντική ενεργειακή εισροή. Αντίθετα, οι χημικές μέθοδοι για τη μετατροπή των μικροϊνών κυτταρίνης σε νανοκρυστάλλους κυτταρίνης (CNCs) είναι πιο ενεργειακά αποδοτικές και παράγουν νανοκρυστάλλους με ενισχυμένη κρυσταλλικότητα. Η ισχυρή υδρόλυση του οξέος χρησιμοποιείται συνήθως για την στοχευμένη αφαίρεση των άμορφων περιοχών εντός των μικροϊνών κυτταρίνης. Τα οξέα μπορούν εύκολα να διεισδύσουν σε αυτούς τους χαμηλής τάξης, άμορφους τομείς και να τους υδρολύσουν, αφήνοντας αποτελεσματικά τις υψηλής τάξης κρυσταλλικές περιοχές άθικτες. Αυτή η μέθοδος εξασφαλίζει ότι οι CNC που θα προκύψουν, διατηρούν υψηλή κρυσταλλικότητα, συμβάλλοντας στις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες και τις πιθανές εφαρμογές τους σε διάφορα προηγμένα υλικά [28].

Τα κολλοειδή εναιωρήματα κυτταρίνης συντέθηκαν για πρώτη φορά από τον Ranby το 1951 μέσω ελεγχόμενης καταλυτικής αποδόμησης των ινών κυτταρίνης με θειικό οξύ. Η διαδικασία αυτή περιλάμβανε το βράσιμο των ινών κυτταρίνης σε ένα όξινο διάλυμα, όπου η αποδόμηση προχωρούσε μέχρι να φτάσει σε ένα όριο μετά από μια συγκεκριμένη περίοδο. Μελέτες ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας και σκέδασης ηλεκτρονίων επιβεβαίωσαν την παρουσία βελονοειδούς σχήματος σωματιδίων κυτταρίνης που διατήρησαν την κρυσταλλική δομή των αρχικών ινών κυτταρίνης.

Η μεταγενέστερη έρευνα τελειοποίησε αυτή την προσέγγιση, όπου η υδρόλυση του οξέος ακολουθούμενη από υπερήχους οδήγησε στην ανάπτυξη μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης. Η κινητική της υδρόλυσης διέφερε μεταξύ άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών, με αποτέλεσμα την επιλεκτική σχάση των αλυσίδων κυτταρίνης. Αυτή η επιλεκτική υδρόλυση προκάλεσε σημαντική μείωση του βαθμού πολυμερισμού, φθάνοντας τελικά σε ένα επίπεδο διακοπής που είναι γνωστό ως ο βαθμός εξισορρόπησης του πολυμερισμού (LODP) [29]. Μια νεότερη μεθοδολογία για την προετοιμασία νανοϋλικών κυτταρίνης περιλαμβάνει ενζυμική υδρόλυση σε συνδυασμό με μηχανικές διεργασίες και ομογενοποίηση υψηλής πίεσης, επιτρέποντας ελεγχόμενη ίνωση μέχρι τη νανοκλίμακα. Η τεχνική αυτή παράγει νανοϋλικά κυτταρίνης με διάμετρο περίπου 5-6 nm [30]. Οι νανοκρυστάλλοι που παρασκευάστηκαν μέσω αυτής της ενζυμικής προσέγγισης επέδειξαν ανώτερες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες σε σύγκριση με εκείνες που παράγονται μέσω υδρόλυσης θειικού οξέος. Η πρόοδος αυτή

ανοίγει δυνατότητες για βελτιωμένες επιδόσεις σε εφαρμογές που απαιτούν ανθεκτικά και θερμικά σταθερά νανοϋλικά κυτταρίνης [31]. Η παρατεταμένη υδρόλυση μπορεί να οδηγήσει σε περαιτέρω μείωση του μοριακού βάρους, γι' αυτό και η υδρόλυση του οξέος πρέπει να διακοπεί μετά την επίτευξη του βαθμού εξισορρόπησης του πολυμερισμού (LODP) για την απόκτηση CNC. Οι εξαιρετικά κρυσταλλικές περιοχές της κυτταρίνης είναι πιο ανθεκτικές στην υδρόλυση σε σύγκριση με τις άμορφες περιοχές, καθιστώντας τις ευκολότερες στην απομόνωση από το οξύ μόλις η διαδικασία φτάσει σε αυτό το στάδιο [31].

Οι συνθήκες που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης, όπως ο χρόνος αντίδρασης και η θερμοκρασία, διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στον έλεγχο της απόδοσης και της ποιότητας των προκύπτοντων CNC. Ο ανεπαρκής χρόνος υδρόλυσης μπορεί να αφήσει πίσω άμορφα κλάσματα, μειώνοντας την κρυσταλλικότητα και μεταβάλλοντας τη μορφολογία των σωματιδίων. Από την άλλη πλευρά, ο υπερβολικός χρόνος υδρόλυσης μπορεί να οδηγήσει στον αποπολυμερισμό της κρυσταλλικής κυτταρίνης, η οποία μειώνει την αναλογία διαστάσεων των νανοκρυσταλλών και μπορεί να θέσει σε κίνδυνο τις επιθυμητές ιδιότητές τους [32].

Άλλη μια κρίσιμη παράμετρος είναι η θερμοκρασία. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες αντίδρασης μπορούν να επιταχύνουν τη διαδικασία, αλλά τείνουν να παράγουν μικρότερους CNC. Ως εκ τούτου, η βελτιστοποίηση τόσο της διάρκειας όσο και της θερμοκρασίας της αντίδρασης είναι απαραίτητη για την επίτευξη νανοκρυστάλλων υψηλής ποιότητας με τα επιθυμητά δομικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά [32].

2.3.1 Ιδιότητες CNCs

Οι περιορισμοί στη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοϋλικών κατά μήκος πολλαπλών αξόνων έχουν καταστήσει την ποσοτική αξιολόγηση του συντελεστή εφελκυσμού και της αντοχής των CNC ιδιαίτερα προκλητική. Σε αυτές τις προκλήσεις συμβάλλουν παράγοντες όπως η ανισοτροπία, η παρουσία ελαττωμάτων εντός των νανοκρυστάλλων, τα διαφορετικά επίπεδα κρυσταλλικότητας και οι διαστάσεις των δειγμάτων υπό μελέτη. Αυτές οι μεταβλητές μπορούν όλες να επηρεάσουν σημαντικά τα αποτελέσματα των εκτιμήσεων των μηχανικών ιδιοτήτων [33].

Για την εκτίμηση των ελαστικών ιδιοτήτων των CNCs, έχει χρησιμοποιηθεί ένας συνδυασμός θεωρητικών υπολογισμών και έμμεσων πειραματικών τεχνικών. Αυτά

περιλαμβάνουν μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), ανάλυση περίθλασης ακτίνων X, ανελαστική σκέδαση ακτίνων X και σκέδαση Raman. Η θεωρητική αντοχή σε εφελκυσμό των CNC έχει εκτιμηθεί ότι κυμαίνεται από 7,5–7,7 GPa, ξεπερνώντας αυτή του χαλύβδινου σύρματος και του Kevlar®-49 [33].

2.3.3 Επιφανειακή Τροποποίηση CNCs

Οι νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης (CNC) διαθέτουν εξαιρετικά υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο και αφθονία υδροξυλομάδων στην επιφάνειά τους. Αυτά τα γαρακτηριστικά τους καθιστούν εξαιρετικά κατάλληλους για μια ποικιλία τεχνικών λειτουργικότητας των επιφανειών. Με την εισαγωγή συγκεκριμένων χημικών λειτουργιών στην επιφάνεια των CNC, το προφίλ αλληλεπίδρασης του υλικού με το περιβάλλον του μπορεί να προσαρμοστεί ώστε να ανταποκρίνεται σε συγκεκριμένες ανάγκες εφαρμογής. Αυτή η ευελιξία επιτρέπει την τροποποίηση των χαρακτηριστικών της επιφάνειας για τη βελτίωση της συμβατότητας και της απόδοσης των CNC σε διάφορες εφαρμογές. Ένα ευρύ φάσμα χημικών τροποποιήσεων μπορεί να πραγματοποιηθεί σε CNC, με κοινές μεθόδους που περιλαμβάνουν εστεροποίηση, αιθεροποίηση, οξείδωση και αμίδωση. Κάθε μία από αυτές τις τεχνικές προσφέρει μοναδικά οφέλη ανάλογα με την προβλεπόμενη χρήση των CNC. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της γημικής επιφανειακής τροποποίησης είναι η ικανότητα εισαγωγής είτε θετικών είτε αρνητικών ηλεκτροστατικών φορτίων στην επιφάνεια των CNC. Αυτή η ιδιότητα είναι απαραίτητη για την ενίσχυση της σταθερότητας διασποράς σε διάφορες μήτρες διαλυτών και πολυμερών. Μεταβάλλοντας το ηλεκτροστατικό φορτίο, οι νανοκρύσταλλοι μπορούν να επιτύχουν καλύτερη συμβατότητα με διαλύτες ή πολυμερή, βελτιώνοντας την ενσωμάτωση και την ομοιομορφία τους σε σύνθετα υλικά [34] . Η προσαρμογή των χαρακτηριστικών επιφανειακής ενέργειας μέσω της λειτουργικότητας είναι ιδιαίτερα πλεονεκτική όταν οι CNC χρησιμοποιούνται σε μη πολικές ή υδρόφοβες πολυμερικές μήτρες. Η ικανότητα συντονισμού της επιφανειακής ενέργειας επιτρέπει την καλύτερη πρόσφυση και διασπορά μέσα σε αυτές τις μήτρες, με αποτέλεσμα βελτιωμένες μηγανικές και φυσικές ιδιότητες του τελικού σύνθετου υλικού. Η εστεροποίηση είναι μια σημαντική διαδικασία χημικής τροποποίησης όπου οι επιφανειακές υδροξυλομάδες των CNC μετατρέπονται σε εστερικές ομάδες. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται συχνά μέσω αντιδράσεων θείωσης και φωσφορυλίωσης, οι οποίες εισάγουν ομάδες θειικού ή φωσφορικού εστέρα στην επιφάνεια της κυτταρίνης.

Τέτοιες τροποποιήσεις μπορούν να προσδώσουν αρνητικά φορτία στους CNC, ενισχύοντας τη διασπορά τους σε υδατικά συστήματα και αποτρέποντας τη συσσωμάτωση. Η αιθεροποίηση αντιπροσωπεύει έναν άλλο κρίσιμο τύπο χημικής τροποποίησης. Σε αυτή τη διαδικασία, οι επιφάνειες CNC τροποποιούνται μέσω της αντίδρασης με παράγοντες όπως το χλωριούχο γλυκιδυλοτριμεθυλαμμώνιο ή σχετικά παράγωγα. Αυτή η τεχνική κατιονισμού εισάγει θετικά φορτία στους CNC, βελτιώνοντας την αλληλεπίδρασή τους με αρνητικά φορτισμένα ή ουδέτερα φορτία. Η θετικά φορτισμένη επιφάνεια ενισχύει την ηλεκτροστατική σταθερότητα των CNC, επιτρέποντας καλύτερη διασπορά και ενσωμάτωση σε διάφορες εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων των συστημάτων υδατικών και πολικών διαλυτών. Συνολικά, η χημική λειτουργικότητα των CNC προσφέρει μια ευέλικτη προσέγγιση για την προσαρμογή των ιδιοτήτων της επιφάνειας τους. Είτε εισάγοντας θετικά είτε αρνητικά φορτία είτε τροποποιώντας την επιφανειακή ενέργεια, τα λειτουργικά CNC μπορούν να επιτύχουν ανώτερη διασπορά, συμβατότητα και απόδοση σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών [35].

Οι ήπιες συνθήκες αλκαλικού κατιονισμού είναι γνωστές για την ικανότητά τους να διατηρούν τόσο την κρυσταλλική μορφολογία όσο και τις φυσικές διαστάσεις των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης. Αυτή η διατήρηση της δομής διασφαλίζει ότι οι CNC διατηρούν τις εγγενείς ιδιότητές τους, κάτι που είναι ζωτικής σημασίας για εφαρμογές που εξαρτώνται από την υψηλή επιφάνεια και τη μηχανική τους αντοχή. Μια αποτελεσματική μέθοδος για τη σύνθεση επιφανειακά καρβοξυλιωμένων CNC περιλαμβάνει την οξείδωση βαμβακιού με τη οξείδωση ΤΕΜΡΟ. Αυτή η διαδικασία παράγει CNC με διαφορετικά μεγέθη και βαθμούς οξείδωσης, επιτρέποντας προσαρμοσμένα γαρακτηριστικά επιφάνειας κατάλληλα για συγκεκριμένες εφαρμογές. Η παρουσία ομάδων καρβοξυλικού οξέος στην επιφάνεια ανοίγει μονοπάτια για περαιτέρω γημική τροποποίηση [36]. Η τεγνική αμίδωσης γρησιμοποιεί αυτά τα οξειδωμένα CNC ως πρώτη ύλη. Σε αυτή τη μέθοδο, οι επιφανειακές ομάδες καρβοξυλικού οξέος μετατρέπονται σε ομάδες αμιδίου μέσω μιας αντίδρασης με μια πρωτοταγή αμίνη. Ο Araki και οι συνεργάτες του επέδειξαν αυτή την τεχνική συνδέοντας ομοιοπολικά πολυ(αιθυλενογλυκόλη) (PEG) στην επιφάνεια της κυτταρίνης, με αποτέλεσμα εναιωρήματα CNC που ήταν σταθερά σε μια ποικιλία διαλυτών. Τέτοιες τροποποιήσεις βελτιώνουν την ευελιξία των CNC, καθιστώντας τα πιο κατάλληλα για διαφορετικά περιβάλλοντα και εφαρμογές. [34]. Τα σιλάνια είναι μια άλλη ομάδα αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση της

επιφάνειας των CNC. Ο εμβολιασμός σιλανίων σε επιφάνειες CNC είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την προώθηση καλύτερων αλληλεπιδράσεων με πολυμερικές μήτρες. Με την τροποποίηση των CNC με σιλάνια, ενισχύεται η ενσωμάτωση του υλικού στα σύνθετα υλικά, οδηγώντας σε βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και απόδοση στα τελικά προϊόντα [37].

Η χημική τροποποίηση των CNC, ιδιαίτερα για την κατασκευή πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών, είναι ιδιαίτερα ωφέλιμη λόγω της βελτιωμένης συμβατότητας και της προσαρμοσμένης αλληλεπίδρασης με διαφορετικά πολυμερή. Ωστόσο, η κύρια πρόκληση στις διαδικασίες χημικής τροποποίησης είναι η διατήρηση της αρχικής κρυσταλλικής μορφολογίας και η διατήρηση της δομικής ακεραιότητας των CNC [37].

2.3.4 Εφαρμογές Νανοκρυστάλλων Κυτταρίνης

Οι νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης (CNC) είναι ευέλικτα νανοϋλικά που έχουν επιδείξει σημαντικές δυνατότητες σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένης της ακινητοποίησης ενζύμων, της σύνθεσης αντιμικροβιακών και ιατρικών υλικών, της πράσινης κατάλυσης, της χρήσης ως βιοαισθητήρες και της ανάπτυξης φορέων φαρμάκων τόσο για θεραπευτικούς όσο και για διαγνωστικούς σκοπούς. Οι μοναδικές ιδιότητες των CNC τα καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστικά για αυτές τις χρήσεις. Βασικά χαρακτηριστικά όπως το μέγεθος τους σε νανοκλίμακα, η εγγενής υδροφιλία και η βιοσυμβατότητά τους συμβάλλουν στην αποτελεσματικότητά τους σε βιοϊατρικές εφαρμογές, ιδιαίτερα ως έκδοχα χορήγησης φαρμάκων [38].

Ένα από τα ξεχωριστά χαρακτηριστικά των CNC είναι η εξαιρετικά μεγάλη επιφάνεια τους σε συνδυασμό με την ικανότητα να αποκτούν αρνητικό επιφανειακό φορτίο κατά τη διαδικασία υδρόλυσης. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι ιδιαίτερα πλεονεκτικό για συστήματα χορήγησης φαρμάκων, καθώς επιτρέπει τη σύνδεση σημαντικών ποσοτήτων θεραπευτικών παραγόντων στην επιφάνεια των CNC, επιτρέποντας ελεγχόμενη και αποτελεσματική απελευθέρωση. Για παράδειγμα, μελέτες έχουν δείξει ότι τα CNC που προέρχονται από μαλακό ξύλο μπορούν να δεσμεύσουν επιτυχώς ιονίσιμα φάρμακα, συμπεριλαμβανομένης της τετρακυκλίνης και της δοξορουβικίνης. Αυτά τα φάρμακα, όταν δεσμεύονται σε CNCs, αποδείχθηκε ότι απελευθερώνονται γρήγορα σε διάστημα μιας ημέρας, αποδεικνύοντας τη δυνατότητα των CNC για αποτελεσματική χορήγηση φαρμάκου [39].

Στην επιφάνεια των CNC υπάρχουν ομάδες υδροξυλίου, οι οποίες παρέχουν πολλές ευκαιρίες για χημική επιφανειακή τροποποίηση . Αυτή η ικανότητα είναι ζωτικής σημασίας για την ενίσχυση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των CNC και διαφόρων φαρμάκων, ιδιαίτερα εκείνων που φυσικά δεν συνδέονται καλά με την κυτταρίνη, όπως τα μη ιονισμένα ή υδρόφοβα φάρμακα. Με την προσάρτηση συγκεκριμένων χημικών ομάδων στην επιφάνεια, η ικανότητα φόρτωσης και το προφίλ απελευθέρωσης αυτών των φαρμάκων μπορούν να ρυθμιστούν με ακρίβεια ώστε να ανταποκρίνονται στις θεραπευτικές απαιτήσεις.

Τα aerogels με βάση τους CNC κερδίζουν αυξανόμενη προσοχή στους τομείς της βιοϊατρικής και των φαρμακευτικών προϊόντων λόγω της εξαιρετικά πορώδους δομής τους και της εκτεταμένης επιφάνειας τους. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι ευεργετικά για εφαρμογές που απαιτούν βελτιωμένη βιοδιαθεσιμότητα φαρμάκου και βελτιωμένες ικανότητες φόρτωσης φαρμάκων. Η αρχιτεκτονική ανοικτών πόρων των aerogels νανοκυτταρίνης επιτρέπει υψηλό βαθμό παγίδευσης φαρμάκου και μπορεί να διευκολύνει τη διαρκή απελευθέρωση για εκτεταμένες περιόδους. Η έρευνα έχει δείξει ότι τα ικριώματα αερογέλης με αρκετά πορώδη CNC μπορούν να επιτύχουν παρατεταμένη και ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκου, ανοίγοντας νέες δυνατότητες για τη χρήση τους ως φορείς σε εξελιγμένα συστήματα χορήγησης φαρμάκων [39].

Ο συνδυασμός της δυνατότητας επιφανειακής τροποποίησης, της μεγάλης επιφάνειας, της βιοσυμβατότητας και της δομικής ευελιξίας των CNC τα καθιστά ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την πρόοδο των τεχνολογιών χορήγησης φαρμάκων. Με τη συνεχιζόμενη έρευνα, οι CNC συνεχίζουν να αποκαλύπτουν νέες δυνατότητες στο σγεδιασμό στογευμένων, αποτελεσματικών και βιώσιμων πλατφορμών απελευθέρωσης φαρμάκων. Η χρήση νανοκρυστάλλων κυτταρίνης σε διάφορες εφαρμογές μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε δύο βασικούς τύπους: εφαρμογές που περιλαμβάνουν λειτουργικά ή μη λειτουργικά συνθετικά CNC και εκείνες που περιλαμβάνουν νανοσύνθετα πολυμερών που περιέχουν CNC τα οποία δρουν ως ενισχυτικοί παράγοντες. Κάθε μία από αυτές τις προσεγγίσεις αξιοποιεί τις μοναδικές ιδιότητες των CNC για την επίτευξη συγκεκριμένων αποτελεσμάτων, διευρύνοντας έτσι το φάσμα των πιθανών εφαρμογών [40].

Τα συνθετικά CNC, είτε λειτουργικά είτε όχι, διαθέτουν εξαιρετικές ιδιότητες όπως μεγάλη επιφάνεια, μηχανική αντοχή και αφθονία επιφανειακών υδροξυλομάδων. Αυτά τα χαρακτηριστικά τα καθιστούν κατάλληλα για άμεση χρήση σε ποικίλες εφαρμογές.

Για παράδειγμα, τα CNC μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία νανοχαρτιού, ένα ελαφρύ και ισχυρό υλικό με πιθανές χρήσεις σε βιώσιμες συσκευασίες και προηγμένα εύκαμπτα ηλεκτρονικά. Επιπλέον, αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της ανάπτυξης μεμβρανών φραγμού με εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού αερίων, οι οποίες είναι απαραίτητες για τη συσκευασία τροφίμων και άλλες προστατευτικές εφαρμογές. Η εγγενής ανταπόκριση των CNC στις περιβαλλοντικές συνθήκες τα καθιστά επίσης κατάλληλα για τη δημιουργία αισθητήρων pH [40].

Ενώ τα CNC που συντίθενται είναι εντυπωσιακά από μόνα τους, η ενσωμάτωση τους σε πολυμερικές μήτρες για το σχηματισμό νανοσύνθετων διευρύνει σημαντικά το φάσμα των εφαρμογών τους. Οι νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης δρουν ως ενισχυτικοί παράγοντες σε αυτά τα σύνθετα υλικά, προσδίδοντας βελτιωμένη μηχανική αντοχή, θερμική σταθερότητα και ενισχυμένες ιδιότητες φραγμού στο πολυμερές ζενιστή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη προηγμένων υλικών κατάλληλων για εφαρμογές σε ανταλλακτικά αυτοκινήτων, εξαρτήματα αεροδιαστημικής, αλλά και δομικά υλικά [40]. Η ευελιξία των νανοσύνθετων πολυμερών που περιέχουν CNC επεκτείνεται επίσης στο βιοϊατρικό πεδίο, όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία βιοσυμβατών ικριωμάτων για συστήματα μηχανικής ιστών και χορήγησης φαρμάκων. Συνολικά, ενώ τα συνθετικά CNC προσφέρουν εντυπωσιακές αυτόνομες δυνατότητες για μια ποικιλία εφαρμογών, η δημιουργία νανοσύνθετων πολυμερών που περιέχουν CNC ανοίγει την πόρτα σε ακόμη ευρύτερες, πιο ποικίλες χρήσεις. Ο συνδυασμός των CNC με πολυμερή μεγιστοποιεί τις δυνατότητές τους, καθιστώντας τα απαραίτητα για την αναζήτηση καινοτόμων και βιώσιμων υλικών υψηλής απόδοσης [41].

Ένα πολυμερικό νανοσύνθετο είναι ένας τύπος πολυφασικού υλικού όπου η πολυμερής μήτρα ενισχύεται με ένα νανοϋλικό. Αυτή η ενίσχυση, όπως με τους νανοκρυστάλλους κυτταρίνης, προσδίδει μοναδικές και βελτιωμένες ιδιότητες στο σύνθετο υλικό λόγω της νανοκλίμακας και της σημαντικά αυξημένης επιφάνειας του ενισχυτικού συστατικού. Οι CNC, συγκεκριμένα, χρησιμεύουν ως ένα εξαιρετικά αποτελεσματικό φέρον συστατικό σε πολυμερικά νανοσύνθετα, ικανό να παράγει ουσιαστικές βελτιώσεις στις μηχανικές ιδιότητες ακόμη και όταν ενσωματώνονται σε κλάσματα πολύ χαμηλού όγκου [41].

Η υψηλή αναλογία διαστάσεων των CNC, σε συνδυασμό με τις εξαιρετικές τους ικανότητες διασποράς σε υδρόφιλα συστήματα, τους επιτρέπει να σχηματίζουν διαπερατές, δικτυωμένες δομές εντός της πολυμερικής μήτρας. Αυτή η αρχιτεκτονική

συμβάλλει σε μια αξιοσημείωτη αύξηση της συνολικής αντοχής καθιστώντας τους CNC μια προτιμώμενη επιλογή ως ενισχυτικά μέσα. Επιπλέον, η καλά καθορισμένη μορφολογία τους επιτρέπει να χρησιμοποιούνται ως μοντέλα νανοπληρωτικών για τη διερεύνηση και τη βελτιστοποίηση της μηχανικής συμπεριφοράς και άλλων ιδιοτήτων των νανοσύνθετων πολυμερών [42]. Τόσο φυσικά όσο και συνθετικά πολυμερή χρησιμοποιούνται συνήθως στην ανάπτυξη αυτών των νανοσύνθετων υλικών. Φυσικά πολυμερή όπως άμυλο, γιτοζάνη, φυσικό καουτσούκ, οξική κυτταρίνη, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη, υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη, ζελατίνη και πρωτεΐνη σόγιας έγουν χρησιμοποιηθεί με επιτυγία για τη δημιουργία σύνθετων υλικών ενισχυμένων με CNC. Αυτές οι φυσικές μήτρες πολυμερών επωφελούνται από την προσθήκη CNC μέσω ενισχυμένης αντοχής, σταθερότητας και, σε ορισμένες περιπτώσεις, βελτιωμένης βιοαποικοδόμησης [43].

Ομοίως, τα συνθετικά πολυμερή χρησιμοποιούνται συχνά για την κατασκευή νανοσύνθετων υλικών με βάση CNC, επωφελούμενα από τις ενισχυτικές ιδιότητές τους. Πολυμερή όπως πολύ (βινυλική αλκοόλη) (PVA), πολυαιθυλένιο (PE), πολυκαπρολακτόνη (PCL), πολυπροπυλένιο (PP) και πολυουρεθάνη (PU) συνήθως ενσωματώνονται με CNC για τη δημιουργία υλικών με κσλύτερη μηχανική απόδοση. Ο συνδυασμός CNC με συνθετικά πολυμερή μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές βελτιώσεις στην αντοχή εφελκυσμού, το μέτρο και τη θερμική σταθερότητα, επεκτείνοντας τις πιθανές εφαρμογές αυτών των σύνθετων σε τομείς όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η συσκευασία και οι βιοϊατρικές συσκευές [44].

Η ικανότητα των CNC να ενισχύουν τόσο τις φυσικές όσο και τις συνθετικές πολυμερικές μήτρες υπογραμμίζει την ευελιξία και την αξία τους στον τομέα της προηγμένης μηχανικής υλικών. Σχηματίζοντας ισχυρούς δεσμούς διεπαφής και συμβάλλοντας σε ένα δίκτυο ενίσχυσης, οι CNC παρέχουν τη μηχανική αντοχή και τη λειτουργική προσαρμοστικότητα που είναι απαραίτητη για ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών. Η κύρια πρόκληση για την επίτευξη βέλτιστης απόδοσης σε νανοσύνθετα πολυμερών ενισχυμένα με νανοκρυστάλλους κυτταρίνης έγκειται στην επίτευξη ομοιογενούς διασποράς των νανοκρυστάλλων εντός της πολυμερικής μήτρας και στην εξασφάλιση ισχυρών αλληλεπιδράσεων μήτρας-πληρωτικού. Η ομοιογενής διασπορά των CNC είναι απαραίτητη για τη μεγιστοποίηση των μηχανικών, θερμικών και ιδιοτήτων φραγμού του προκύπτοντος σύνθετου υλικού. Αντίθετα, η μη ομοιόμορφη διασπορά μπορεί να οδηγήσει σε συσσωμάτωση του πληρωτικού υλικού

η οποία μειώνει σημαντικά τη μηχανική ακεραιότητα και τη συνολική απόδοση του υλικού [45].

Τα CNC έχουν μια εγγενή ικανότητα να σχηματίζουν σταθερές κολλοειδείς διασπορές στο νερό, καθιστώντας τα ιδιαίτερα κατάλληλα για ενσωμάτωση με υδατοδιαλυτά ή υδατοδιασπειρόμενα πολυμερή, όπως τα λάτεξ. Η υδρόφιλη φύση των CNC εξασφαλίζει καλή συμβατότητα με αυτούς τους τύπους πολυμερών, διευκολύνοντας την ομοιόμορφη κατανομή και ενισχύοντας τις μηχανικές και δομικές ιδιότητες του τελικού σύνθετου υλικού. Ωστόσο, η επίτευξη σταθερών διασπορών των CNC σε μη πολικούς διαλύτες αποτελεί μεγαλύτερη πρόκληση λόγω των υδρόφιλων επιφανειακών τους ιδιοτήτων. Για να αντιμετωπιστεί αυτό, χρησιμοποιούνται επιφανειοδραστικές ουσίες ή επιφανειακές χημικές τεχνικές εμβολιασμού. Ο επιφανειακός εμβολιασμός περιλαμβάνει την ομοιοπολική σύνδεση χημικών ομάδων στην επιφάνεια των CNC, η οποία μπορεί να τροποποιήσει την επιφανειακή ενέργεια και να βελτιώσει τη συμβατότητα με μη πολικές πολυμερικές μήτρες. Μεταξύ αυτών των μεθόδων, ο εμβολιασμός πολυμερών προτιμάται συχνά λόγω των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών που σχηματίζονται. Αυτή η ομοιοπολική σύνδεση εξασφαλίζει πιο σταθερή ενσωμάτωση και αποτρέπει τον διαχωρισμό φάσεων κατά την επεξεργασία [46].

Ένα αξιοσημείωτο πλεονέκτημα της μεθόδου εμβολιασμού πολυμερούς είναι ότι, εάν οι εμβολιασμένες αλυσίδες είναι χημικά παρόμοιες ή ταυτόσημες με τη μήτρα πολυμερούς, μπορεί να επιτευχθεί καλύτερη συμβατότητα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας συνεχούς φάσης μεταξύ των εμβολιασμένων CNC και του πολυμερούς, που οδηγεί σε βελτιωμένη μηχανική απόδοση και βελτιωμένη μεταφορά τάσης στη διεπιφάνεια μήτρας-πληρωτικού. Τέτοιες εξελίξεις στη διασπορά και τη συμβατότητα είναι ζωτικής σημασίας για την ανάπτυξη νανοσύνθετων πολυμερών υψηλής απόδοσης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε απαιτητικές εφαρμογές στις βιομηχανίες. Η διασφάλιση της κατάλληλης διασποράς και συμβατότητας μήτρας παραμένει βασικός τομέας έρευνας, καθώς αυτοί οι παράγοντες είναι κρίσιμοι για την αξιοποίηση του πλήρους δυναμικού των CNC στα νανοσύνθετα πολυμερών[46].

Η μέθοδος χημικού εμβολιασμού προσφέρει σημαντική ευελιξία στην επιφανειακή τροποποίηση των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης με τη σύνδεση διαφόρων λειτουργικών μορίων όπως φθορίζοντες δείκτες, DNA και άλλες βιοδραστικές ουσίες. Αυτή η ικανότητα επεκτείνει τις πιθανές εφαρμογές των CNC για να συμπεριλάβουν εξειδικευμένες χρήσεις σε βιολογικά περιβάλλοντα όπου τέτοιες λειτουργικές ομάδες

μπορούν να διευκολύνουν συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις ή να χρησιμοποιήσουν τους CNC για στοχευμένους σκοπούς, όπως στη βιοαπεικόνιση ή ως φορείς γενετικού υλικού. Συγκεκριμένα, ενώ η χημική επιφανειακή τροποποίηση μπορεί να ενισχύσει τη διασπορά των CNC σε μη πολικούς διαλύτες, είναι δυνατό να επιτευχθεί διασπορά κυτταρίνης οργανικούς διαλύτες μικροΐνών σε χωρίς την προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών ή οποιαδήποτε χημική τροποποίηση. Αυτό το γαρακτηριστικό διευρύνει τη χρηστικότητα των CNC σε διαφορετικά συστήματα διαλυτών και συνθήκες επεξεργασίας, παρέγοντας μεγαλύτερη ευελιξία στην ανάπτυξη υλικών που βασίζονται σε αυτούς [47].

Η ενισχυμένη διασπορά των CNC εντός πολυμερικών μητρών είναι ιδιαίτερα ευεργετική καθώς μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ενός διηθημένου δικτύου νανοκρυστάλλων. Αυτή η διασυνδεδεμένη δομή συμβάλλει σημαντικά στις μηχανικές, θερμικές ιδιότητες καθώς και στις ιδιότητες φραγμού του νανοσύνθετου πολυμερούς. Το διεισδυμένο δίκτυο διευκολύνει την καλύτερη μεταφορά τάσεων κατά μήκος της μήτρας, με αποτέλεσμα τη βελτιωμένη ακαμψία, αντοχή και συνολική απόδοση του σύνθετου υλικού. Η ενισχυμένη διασπορά των CNC εντός πολυμερικών μητρών είναι ιδιαίτερα ευεργετική καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο σχηματισμό ενός διηθημένου δικτύου συμβάλλει σημαντικά στις μηχανικές, πολυμερικών μητρών είναι ιδιαίτερα ευεργετική καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο σχηματισμό ενός διηθημένου δικτύου νανοκρυστάλλων [47]. Αυτή η διασυνδεδεμένη δομή δικτύου συμβάλλει σημαντικά στις μηχανικές, θερμικές και φραγμούς του νανοσύνθετου πολυμερούς κατά μήκος της μήτρας, με αποτέλεσμα βελτιωμένη ακαμψία, αντοχή και συνολική απόδοση του σύνθετου υλικού Ι48].

Τα πολυμερικά νανοσύνθετα ενισχυμένα με νανοκρυστάλλους κυτταρίνης χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε διάφορες προηγμένες εφαρμογές λόγω των εξαιρετικών μηχανικών, οπτικών και λειτουργικών ιδιοτήτων τους. Αυτά τα νανοσύνθετα βρίσκουν χρήσεις στη δημιουργία βιομιμητικών, προϊόντων σκληρυμένου χαρτιού, εύκαμπτων πλαισίων για επίπεδες οθόνες, υδατοαπωθητικών επιστρώσεων και χαρτιών υψηλής ασφάλειας. Η ευελιξία των CNC επεκτείνεται επίσης σε κρίσιμες βιοϊατρικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων των επιθεμάτων επούλωσης πληγών, των ικριωμάτων μηχανικής ιστών και των υδροπηκτών σχεδιασμένων για κλινικούς και φαρμακολογικούς σκοπούς [49].

Η εγγενής βιοσυμβατότητα των CNC, σε συνδυασμό με την ικανότητά τους για χημική τροποποίηση - όπως η φθορίζουσα σήμανση - ανοίγει μια σειρά από δυνατότητες στον

βιοϊατρικό τομέα. Τα λειτουργικά CNC μπορούν να χρησιμεύσουν ως βασικά συστατικά σε βιοαισθητήρες, βιοανιχνευτές, βιοπροσδιορισμούς φθορισμού και εφαρμογές βιοαπεικόνισης. Η προσθήκη ετικετών φθορισμού σε CNC, για παράδειγμα, διευκολύνει τη χρήση τεχνικών φθορισμού για την παρακολούθηση και τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ CNC και ζωντανών κυττάρων in vivo. Αυτή η εφαρμογή είναι ζωτικής σημασίας για την κατανόηση των κυτταρικών αποκρίσεων και την ανάπτυξη στοχευμένων ιατρικών θεραπειών [50].

Οι νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης διαδραματίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό εξαιρετικά λειτουργικών νανοσύνθετων υλικών που μπορούν να γρησιμοποιηθούν ως υλικά επικάλυψης για εξαιρετικά λεπτές μεμβράνες. Αυτές οι επιστρώσεις προσφέρουν ενισχυμένες προστατευτικές και λειτουργικές ιδιότητες κατάλληλες για διάφορες βιομηχανικές και τεχνολογικές εφαρμογές. Επιπλέον, έχει αποδειχθεί ότι τα CNC σταθεροποιούν νανοσωματίδια με συγκεκριμένες λειτουργίες, επιτρέποντας τη χρήση τους σε στοχευμένες εφαρμογές όπως η χορήγηση φαρμάκων και τα καταλυτικά συστήματα. Το πεδίο εφαρμογής των νανοσύνθετων πολυμερών που περιέχουν CNC επεκτείνεται περαιτέρω στην ανάπτυξη προηγμένων υλικών, συμπεριλαμβανομένων μεμβρανών, ινών και υφασμάτων. Είναι επίσης αναπόσπαστο κομμάτι στη δημιουργία συσκευών αποθήκευσης ενέργειας όπως μπαταρίες και υπερπυκνωτές, καθώς και σε ηλεκτροενεργά πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε αισθητήρες και ενεργοποιητές που βασίζονται σε ηλεκτρομηχανικές αποκρίσεις. Αυτές οι καινοτόμες εφαρμογές υπογραμμίζουν την ευελιξία των CNC στη βελτίωση της απόδοσης των υλικών, την παροχή βιώσιμων λύσεων και τη διευκόλυνση νέων τεχνολογιών σε πολλούς τομείς [51].

Μια συναρπαστική και πολλά υποσχόμενη μελλοντική εφαρμογή των νανοσύνθετων πολυμερών που περιέχουν CNC έγκειται στην ανάπτυξη βιοαποδομήσιμων υλικών συσκευασίας. Η ενσωμάτωση των CNC σε αυτά τα υλικά μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη μηχανική τους απόδοση, τη θερμική σταθερότητα και τις ιδιότητες φραγμού, καθώς και τα οπτικά χαρακτηριστικά τους. Αυτό οφείλεται κυρίως στην υψηλή κρυσταλλικότητα των CNC και στην ικανότητά τους να σχηματίζουν ισχυρές διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις εντός της πολυμερικής μήτρας. Οι βιοδιασπώμενες νανοσύνθετες μεμβράνες που ενσωματώνουν CNC επιδεικνύουν υψηλότερη απόδοση και είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για εφαρμογές σε τρόφιμα και βιοϊατρικές συσκευασίες.

τα αρώματα και τα έλαια για να εξασφαλίσουν τη διατήρηση και την ασφάλεια των προϊόντων [52].

Σε μια αξιοσημείωτη μελέτη, οι μεμβράνες φραγμού με βάση την πολύ(βινυλική αλκοόλη) (PVA) που εγχύθηκαν με ποικίλες ποσότητες CNC έδειξαν σημαντικές βελτιώσεις στην απόδοση. Συγκεκριμένα, μεμβράνες που περιέχουν έως και 10% κατά βάρος CNCs βρέθηκε ότι μειώνουν αποτελεσματικά τον ρυθμό μετάδοσης υδρατμών. Η υψηλή κρυσταλλικότητα των CNC αυξάνει τη στρέψη των υδρατμών εντός του πολυμερούς, γεγονός που με τη σειρά του επιβραδύνει τη διαδικασία διάχυσης και μειώνει τη συνολική διαπερατότητα. Η ενίσχυση των ιδιοτήτων φραγμού συνδέεται στενά με τα χαρακτηριστικά του πληρωτικού CNC. Όταν τα CNC είναι καλά διασκορπισμένα μέσα στη μήτρα, διαθέτουν υψηλό λόγο διαστάσεων και έχουν χαμηλότερη διαπερατότητα, το προκύπτον νανοσύνθετο επωφελείται από την ανώτερη αντίσταση στη μετάδοση υγρασίας και αερίου. Ωστόσο, η επίτευξη τέτοιων ομοιόμορφα διασκορπισμένων δομών μπορεί να είναι πρόκληση, απαιτώντας προσεκτικό έλεγχο των μεθόδων επεξεργασίας [53].

Παρά τις δυνατότητες, πολλές επιστημονικές και τεχνολογικές προκλήσεις πρέπει να αντιμετωπιστούν για να γίνουν τα πλήρως βιοαποδομήσιμα υλικά συσκευασίας πρακτική πραγματικότητα. Οι βασικές προκλήσεις περιλαμβάνουν τη βελτιστοποίηση των τεχνολογιών επεξεργασίας για τη μείωση του κόστους παραγωγής και τη δημιουργία συμβατότητας μεταξύ των υλικών συσκευασίας που βασίζονται σε CNC και των προϊόντων που αυτοί περικλείουν. Επιπλέον, η τήρηση αυστηρών κανονισμών και προτύπων συσκευασίας είναι απαραίτητη για τη διασφάλιση της ασφάλειας και της αποδοχής των καταναλωτών. Για να αντιμετωπιστούν αυτές οι προκλήσεις, η μελλοντική έρευνα πρέπει να επικεντρωθεί στην εξευγενισμό των τεχνικών επεξεργασίας, στη βελτίωση της διασποράς των CNC και στην προσαρμογή των επιφανειακών τροποποιήσεων για ενίσχυση της συμβατότητας με διαφορετικά πολυμερή. Με τη συνεχή καινοτομία και τη συνεργασία μεταξύ επιστημόνων υλικών και ενδιαφερόμενων μερών της βιομηχανίας, τα βιοαποδομήσιμα υλικά συσκευασίας που περιέχουν CNC έχουν τη δυνατότητα να ανταποκριθούν στις απαιτήσεις της βιομηγανίας και τις προσδοκίες των καταναλωτών, ανοίγοντας το δρόμο για πιο βιώσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον λύσεις συσκευασίας [54].

2.4 Υδροθερμικές Μέθοδοι

2.4.1 Μέθοδος έκρηξης ατμού

Το 1926, η μέθοδος έκρηξης ατμού εισήχθη για πρώτη φορά και κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τον Mason ως μια αποτελεσματική διαδικασία για την μετατροπή του ξύλου σε ίνες. Στη συνέχεια ο Babcock εφάρμοσε αυτή τη διαδικασία για την προεπεξεργασία του ξύλου για την παραγωγή ζυμώσιμων σακχάρων και αλκοόλης. Σε αυτή τη διαδικασία, τα ροκανίδια του ξύλου θερμαίνονται με κορεσμένο ατμό υψηλής θερμοκρασίας για σχετικά μικρό χρόνο συγκράτησης (από αρκετά δευτερόλεπτα έως λίγα λεπτά) [55]. Στη συνέχεια, ξαφνικά εκκενώνονται μέσω περιορισμένων στομίων (θυρίδα με σχισμή), παράγοντας μια εκρηκτική αποσυμπίεση της βιομάζας. Η μετατροπή των δεσμών κυτταρίνης και η ρήξη της δομής του άκαμπτου κυτταρικού τοιχώματος επιτυγχάνονται σημαντικά κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας (Εικόνα 3) [56].

Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει εφαρμοστεί εμπορικά για την παραγωγή ινοσανίδων, γημικών μηγανικών πολτών εξαιρετικά υψηλής απόδοσης καθώς και άλλων προϊόντων. Πρόσφατα, η ραγδαία αυξανόμενη ζήτηση για ενέργεια και η εμφάνιση περιβαλλοντικής ρύπανσης από τη χρήση ορυκτών καυσίμων έχουν αναζωπυρώσει το έντονο ενδιαφέρον για την αναζήτηση εναλλακτικών και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Τα λιγνοκυτταρινικά υλικά έχουν τη δυνατότητα να βιοδιασπώνται σε ζυμώσιμα σάκχαρα, ενώ παράλληλα είναι εξαιρετικά ανθεκτικά στη χημική και βιολογική μετατροπή [57]. Ως εκ τούτου, η προεπεξεργασία είναι ζωτικής σημασίας και θεωρείται ως το κρίσιμο βήμα, καθώς έχει μεγάλο αντίκτυπο στην αποσύνθεση της κυτταρίνης, στην τοξικότητα της ζύμωσης, στις απαιτήσεις ισχύος ανάδευσης, στη ζήτηση ενέργειας στις διεργασίες και στις απαιτήσεις επεξεργασίας αποβλήτων. [58]. Τα γενικά πλεονεκτήματα της προεπεξεργασίας με έκρηξη ατμού είναι ότι (1) χρησιμοποιούνται περιορισμένα χημικά εκτός από το νερό, (2) αποφεύγεται η υπερβολική αποδόμηση των μονοσακχαριτών, (3) υπάρχει ελάχιστη διάβρωση του εξοπλισμού γιατί δημιουργείται σε ήπιο μέσο αντίδρασης (pH), (4) οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι σημαντικά μικρότερες από τη μηχανική διαδικασία, (5) το κόστος ανακύκλωσης ή το περιβάλλον είναι περιορισμένο και (6) η βιομάζα που εκρήγνυται με ατμό είναι αρκετά ευαίσθητη στη δράση των κυτταρινασών. Η έκρηξη ατμού έχει επίσης παρουσιάσει πολλά οικονομικά προβλήματα, ωστόσο αντιμετωπίζει ημιτελή καταστροφή του συμπλόκου

λιγνίνης-υδατάνθρακα, πιθανή δημιουργία αναστολέων ζύμωσης, απώλειες βάρους αρχικής ξηρής μάζας κ.λπ. [59].

Αν και έχουν προταθεί και αναπτυχθεί διάφοροι τύποι προεπεξεργασίας, πολλά προβλήματα μένουν να επιλυθούν, όπως το υψηλό κόστος λειτουργία και η παραγωγή αναστολέων. Καθώς η έννοια του «βιοδιυλιστηρίου» είναι ευρέως διαδεδομένη, έχει προταθεί νέα τεχνολογία, με στόχο την αποτελεσματική κλασματοποίηση και χρήση όλων των συστατικών της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας. Η προεπεξεργασία με έκρηξη ατμού είναι σίγουρα ενσωματωμένη στη διαδικασία του βιοδιυλιστηρίου, διαφέροντας από την παραδοσιακή τεχνολογία που κατευθύνεται από τη βιοαιθανόλη [60].

Κανονικά, η έκρηξη ατμού ταξινομείται ως μια διαδικασία φυσικοχημικής προεπεξεργασίας, εισάγοντας ταυτόχρονα τη διακύμανση της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας στη μορφολογία και τη χημική ουσία. Συνοδευόμενο από τη μηχανική διάτμηση των ινών, το οξικό οξύ απελευθερώνεται από λιγνοκυτταρινικά υλικά και υδρολύει μερικώς τα συστατικά του κυτταρικού τοιχώματος, το οποίο είναι γνωστό ως διαδικασία αυτοϋδρόλυσης. Ο όρος «αυτοϋδρόλυση» έχει χρησιμοποιηθεί ως συνώνυμο της έκρηξης ατμού, περιγράφοντας τη διαδικασία της χημικής αντίδρασης κατά τη διάρκεια αυτής της τεχνολογίας προεπεξεργασίας [61]. Επιπλέον, οι Chornet και Overend υπολόγισαν ότι η διάσπαση των δομικών στοιχείων υποβοηθήθηκε επίσης από τη θερμική υποβάθμιση με τη μορφή ατμού. Κατά τη διάρκεια της προεπεξεργασίας, κορεσμένος ατμός υπό υψηλή πίεση διεισδύει στο ανθεκτικό κυτταρικό τοίχωμα με διάχυση και ο μηχανικός διαχωρισμός των ινών επιτυγχάνεται με την ξαφνική εξάτμιση της συμπυκνωμένης υγρασίας από την απελευθέρωση πίεσης. Αντίστοιχα, δημιουργείται μια δύναμη διάτμησης που δρα στη γύρω δομή, με αποτέλεσμα τη μηχανική διάσπαση της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας [62, 63].

Από την άλλη πλευρά, η προέλευση του όρου «αυτοϋδρόλυση» ή η καταστροφική δύναμη στο κυτταρικό τοίχωμα εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τη χημική αποδόμηση που πραγματοποιείται σε αυτή τη διαδικασία. Οι ομάδες ακετυλίου συνδέονται πλήρως με τη ραχοκοκαλιά των ημικυτταρινικών συστατικών. Καθώς ο συμπυκνωμένος ατμός διεισδύει στη βιομάζα, οι αντιδράσεις αποσύνθεσης προχωρούν και απελευθερώνουν οξικό οξύ, το οποίο υδρολύει καταλυτικά τις ημικυτταρίνες σε ολιγοσακχαρίτες και μονοσακχαρίτες [64]. Κάτω από σοβαρές συνθήκες, η άμορφη κυτταρίνη θα μπορούσε να αποπολυμεριστεί μερικώς. Επιπλέον, περαιτέρω προϊόντα αποικοδόμησης θα μπορούσαν να δημιουργηθούν ανεπιθύμητα, τα οποία όμως αναστέλλουν τη μικροβιακή ανάπτυξη και στη συνέχεια την αποτελεσματικότητα της ζύμωσης [65].

Ο απλούστερος τρόπος για να πραγματοποιηθεί η έκρηξη ατμού είναι η διαδικασία «παρτίδας», η οποία εκτελείται εκτενώς σε εργαστηριακή κλίμακα με διαφορετική θερμοκρασία, χρόνο επώασης, μέγεθος σωματιδίων και χημικές ουσίες [66].

Πρώτον, μια ορισμένη ποσότητα πρώτης ύλης ζυγίζεται για κάθε παρτίδα, προσαρμόζοντας την περιεκτικότητα σε υγρασία ή προσθέτοντας χημικά εάν χρειάζεται. Μετά την οριστικοποίηση της θέσης λειτουργίας του εξοπλισμού, ο θάλαμος του αντιδραστήρα γεμίζει με λιγνοκυτταρινική βιομάζα μέσω της σφαιρικής βαλβίδας στην κορυφή. Στη συνέχεια η σφαιρική βαλβίδα κλείνει και ο κορεσμένος ατμός εισάγεται στον θάλαμο. Ο χρόνος ξεκινά καθώς επιτυγχάνεται η θερμοκρασία στόχος στον θάλαμο, η οποία χρειάζεται συνήθως μερικά δευτερόλεπτα έως μισό λεπτό. Στο τέλος του καθορισμένου χρόνου επώασης, η σφαιρική βαλβίδα στο κάτω μέρος ανοίγει ακαριαία για να δημιουργήσει την εκρηκτική αποσυμπίεση και το υλικό που εκρήγνυται με ατμό εκτοξεύεται στον δέκτη. Το στερεό και το υγρό τμήμα θα μπορούσαν να διαχωριστούν με ένα νάιλον πλέγμα και στη συνέχεια θα πρέπει να στεγνώσουν ή να υποβληθούν απευθείας σε διαφορετικά είδη φυσικοχημικής ανάλυσης [67].

Η λιγνοκυτταρινική βιομάζα αποτελείται κυρίως από τρεις τύπους πολυμερών, την κυτταρίνη, τις ημικυτταρίνες και τη λιγνίνη, τα οποία είναι ισχυρά εμπλεκόμενα και χημικά συνδεδεμένα με μη ομοιοπολικές δυνάμεις και από ομοιοπολικούς σταυροδεσμούς. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κυτταρίνη Η κυτταρίνη είναι γραμμικό πολυμερές μονάδων γλυκόζης ενωμένων με β-1,4΄-γλυκοζιτικούς δεσμούς. Από την άλλη, οι ημικυτταρίνες δεν είναι μια χημικά καλά καθορισμένη ένωση, αλλά μάλλον μια οικογένεια πολυσακχαριτών που συνδέει τις ίνες κυτταρίνης με τη λιγνίνη, δημιουργώντας ένα πολύπλοκο δίκτυο δεσμών που παρέχουν δομική αντοχή. Η λιγνίνη, ένα τρισδιάστατο πολυμερές φαινυλοπροπανοειδών μονάδων και θεωρείται ότι είναι η κυτταρική κόλλα, η οποία παρέχει στον φυτικό ιστό και στις επιμέρους ίνες αντοχή σε θλίψη ενώ παράλληλα προσφέρει στο κυτταρικό τοίχωμα ακαμψία. Τα μοναδικά χαρακτηριστικά κάθε συστατικού καθορίζουν τις διαφορετικές επιπτώσεις που αντιμετωπίζουν όταν υποβάλλονται στη διαδικασία έκρηξης ατμού [68].



Εικόνα 3: Δομή λιγνοκυτταρινικής βιομάζας [69].

2.4.2 Μέθοδος υποβοήθησης με μικροκύματα

Τα μικροκύματα είναι μια μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκη κύματος μικρότερα από τα ραδιοκύματα αλλά μεγαλύτερα από τα υπέρυθρα κύματα. Αυτά ταξιδεύουν σε ευθεία γραμμή, γνωστή ως οπτική γραμμή και αντανακλώνται εύκολα από εμπόδια (μέταλλα), αλλά όμως μπορούν να απορροφηθούν [70]. Στις χημικές διεργασίες, τα μικροκύματα χρησιμοποιούνται στη μικροκυματική χημεία, όπου λειτουργούν ως ηλεκτρικά πεδία υψηλής συχνότητας ικανά να θερμαίνουν υλικά που περιέχουν κινητά ηλεκτρικά φορτία, όπως πολικά μόρια σε διαλύτες ή αγώγιμα ιόντα σε στερεά. Όταν τα μικροκύματα αλληλεπιδρούν με αυτά τα υλικά, προκαλούν μοριακές περιστροφές και συγκρούσεις, οδηγώντας σε απώλεια ενέργειας και προκαλούν θέρμανση. Αυτό το κάπως επιλεκτικό αποτέλεσμα θέρμανσης επιτρέπει την ταχεία και ομοιόμορφη θέρμανση συγκεκριμένων συστατικών μέσα σε ένα μείγμα αντίδρασης, με αποτέλεσμα επιταχυνόμενους ρυθμούς αντίδρασης, ηπιότερες συνθήκες αντίδρασης, υψηλότερες χημικές αποδόσεις και διαφορετικές επιλεκτικότητες αντίδρασης σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους θέρμανσης [71].
Αξίζει να τονιστεί ότι η εν λόγω ομοιόμορφη θέρμανση ισχύει μόνο για μικρά δείγματα και σε συσκευές απλής λειτουργίας. Η περιστρεφόμενη πλάκα και η συναγωγή σε υγρά μέσα παίζουν σημαντικό ρόλο στον μέσο όρο της θέρμανσης. Η μικροκυματική χημεία έχει κερδίσει δημοτικότητα σε διάφορους τομείς, συμπεριλαμβανομένης της οργανικής και της ανόργανης χημείας, λόγω της ικανότητάς της να εντείνει τις διεργασίες, να βελτιώνει την απόδοση και να επιτρέπει μοναδικές οδούς αντίδρασης που δεν μπορούν εύκολα να επιτευχθούν μέσω παραδοσιακών μεθόδων θέρμανσης [72].

Η Εικόνα 4 παρουσιάζει μερικές από τις υποβοηθούμενες από μικροκύματα διαδικασίες οι οποίες υπάρχουν:



Εικόνα 4: Διαδικασίες που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο υποβοήθησης με μικροκύματα.

Η εξαγωγή με βοήθεια μικροκυμάτων (MAE) είναι μια καινοτόμος τεχνική εξαγωγής που συνδυάζει την ενέργεια μικροκυμάτων με τις παραδοσιακές μεθόδους εξαγωγής με διαλύτες. Στο MAE, χρησιμοποιούνται μικροκύματα για τη θέρμανση διαλυτών και φυτικών ιστών, αυξάνοντας την κινητική της εξαγωγής. Η μέθοδος αυτή προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους, συμπεριλαμβανομένων των συντομότερων χρόνων που απαιτούνται για τη διεργασία, της μειωμένης χρήσης διαλύτη, των υψηλότερων ποσοστών εξαγωγής και των χαμηλότερων δαπανών [73].

Η ΜΑΕ έχει γίνει δημοφιλής στην εξαγωγή ενώσεων από διάφορες πηγές, ιδιαίτερα από φυσικά προϊόντα, λόγω της αποδοτικότητας και της αποτελεσματικότητάς της. Οι προηγμένες τεχνικές ΜΑΕ όπως η εξαγωγή με βοήθεια μικροκυμάτων υπό πίεση (PMAE) και η εξαγωγή με βοήθεια μικροκυμάτων χωρίς διαλύτες (SFMAE) έχουν βελτιώσει περαιτέρω τη διαδικασία, καθιστώντας την ΜΑΕ ένα πολύτιμο εργαλείο στην εξαγωγή βιοδραστικών ενώσεων από φυτά [74].

Ο μηχανισμός της υποβοηθούμενης από μικροκύματα εξαγωγής (MAE), όπως και οι περισσότερες από τις υποβοηθούμενες από μικροκύματα διεργασίες, περιλαμβάνουν διάφορα διαδοχικά στάδια:

Διαχωρισμός Διαλυμένης ουσίας: Η διαδικασία ξεκινά με το διαχωρισμό των διαλυμένων ουσιών από τη μήτρα του δείγματος υπό αυξημένη πίεση και θερμοκρασία. Η εφαρμογή της ενέργειας μικροκυμάτων ξεκινά τη διαδικασία θέρμανσης, οδηγώντας στη διάσπαση της μήτρας του δείγματος και στην απελευθέρωση διαλυμένων ουσιών.

Διείσδυση διαλύτη: Καθώς το δείγμα θερμαίνεται, ο διαλύτης διεισδύει στο φυτικό υλικό μέσω της διάχυσης. Αυτή η διείσδυση προκαλεί τη διάλυση των ουσιών μέχρι να επιτευχθεί κορεσμός.

<u>Αποτελεσματική Διάχυση</u>: Το διάλυμα που περιέχει τις διαλυμένες ουσίες διαχέεται στην επιφάνεια του φυτού μέσω αποτελεσματικών μηχανισμών διάχυσης. Αυτή η κίνηση επιτρέπει στις διαλυμένες ουσίες να μεταφερθούν στο διάλυμα, όπου μπορούν να συλλεχθούν για περαιτέρω επεξεργασία. Συνολικά, ο μηχανισμός της υποβοηθούμενης από μικροκύματα εκχύλισης περιλαμβάνει την εφαρμογή ενέργειας μικροκυμάτων για τη θέρμανση του δείγματος, τη διευκόλυνση της διάλυσης των διαλυμένων ουσιών στο διαλύτη και την προώθηση της μεταφοράς διαλυμένων ουσιών στο χύμα διάλυμα μέσω αποτελεσματικών διαδικασιών διάχυσης.

Η κύρια διαφορά μεταξύ των συμβατικών μεθόδων και της υποβοηθούμενης από μικροκύματα μεθόδου (MAE) έγκειται στη διαδικασία θέρμανσης που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή ενώσεων από τα δείγματα. Σε συμβατικές μεθόδους όπως η διαβροχή ή η εκχύλιση, η εξαγωγή βασίζεται στην αργή διάχυση των διαλυμένων ουσιών στον διαλύτη για παρατεταμένη περίοδο, κάτι το οποίο απαιτεί περισσότερο χρόνο για να ολοκληρωθεί η διαδικασία εκχύλισης [75]. Από την άλλη πλευρά, η MAE χρησιμοποιεί

ακτινοβολία μικροκυμάτων για να θερμάνει γρήγορα και αποτελεσματικά τον διαλύτη και το δείγμα, δημιουργώντας ατμούς και υψηλή πίεση καθώς και τη διάσπαση του κυτταρικού τοιχώματος των μητρών, Εικόνα 5, μειώνοντας σημαντικά τον χρόνο που απαιτείται για τη διεργασία. Αυτή η γρήγορη και στοχευμένη θέρμανση ενισχύει την κινητική της εξαγωγής, οδηγώντας σε μικρότερους χρόνους, υψηλότερους ρυθμούς και μειωμένη χρήση διαλύτη σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους.



Εικόνα 5: Επεξήγηση της ακτινοβολίας μικροκυμάτων [69].

Πολλοί παράγοντες, όπως η αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία, η σύσταση του διαλύτη, η περιεκτικότητα σε νερό, τα χαρακτηριστικά του δείγματος φυτών, η περίοδος ακτινοβόλησης, η πρόσκρουση ανάδευσης, η πυκνότητα της ενέργειας μικροκυμάτων αλλά και η θερμοκρασία, επηρεάζουν την απόδοση του ΜΑΕ.

Στην υποβοηθούμενη από μικροκύματα μέθοδο εξαγωγής (MAE), η αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία είναι ένα κρίσιμο συστατικό που επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση. Το πιο σημαντικό συστατικό που επηρεάζει τη MAE είναι η επιλογή διαλύτη και έτσι ένας καλά επιλεγμένος διαλύτης θα οδηγήσει σε μια παραγωγική διαδικασία εξαγωγής. Επιπλέον, η αναλογία διαλύτη προς τροφοδοσία έχει αντίκτυπο στη διαλυτότητα του μορίου στόχου, στην κινητική μεταφοράς μάζας και στη διείσδυση διαλύτη που προκύπτει από την αλληλεπίδραση του διηλεκτρικού φαινομένου και της μήτρας του δείγματος [69].

Ο διαλύτης θα είναι σε θέση να απορροφήσει την ενέργεια των μικροκυμάτων εάν έχει υψηλή διηλεκτρική σταθερά και διηλεκτρική απώλεια. Η αιθανόλη, η μεθανόλη και το νερό είναι καλά παραδείγματα πολικών διαλυτών που απορροφούν καλά τα μικροκύματα. Μια μικροσκοπική ποσότητα νερού που προστίθεται σε έναν πολικό διαλύτη προκαλεί τη διάχυση περισσότερου νερού στο δείγμα του φυτού, το οποίο και το θερμαίνει αποτελεσματικά και επιταχύνει τους ρυθμούς μεταφοράς μάζας των χημικών ουσιών στον διαλύτη. Επίσης η αναλογία αυτή επηρεάζει σημαντικά την απόδοση εξαγωγής ΜΑΕ [76]. Η σύνθεση του διαλύτη που χρησιμοποιείται παίζει ζωτικό ρόλο στη διαδικασία της εξαγωγής. Η πολικότητα του διαλύτη επηρεάζει την ικανότητά του να απορροφά αποτελεσματικά την ενέργεια μικροκυμάτων, επηρεάζοντας έτσι την απόδοση. Έρευνες έχουν δείξει ότι μια αύξηση στην πολικότητα του διαλύτη μπορεί να ενισχύσει τον ρυθμό εξαγωγής και την απόδοση των βιοδραστικών ενώσεων. Ο ρυθμός θέρμανσης και η κινητική εξαγωγής επηρεάζονται από την ένταση της ακτινοβολίας μικροκυμάτων που χρησιμοποιείται κατά την εξαγωγή, η οποία καθορίζεται από την ισχύ μικροκυμάτων. Επειδή οι ευαίσθητες στη θερμότητα χημικές ουσίες αποικοδομούνται από υψηλή ισχύ μικροκυμάτων, η απόδοση μπορεί να μειωθεί. Η υψηλότερη ισχύς μικροκυμάτων οδηγεί συχνά σε απόδοση που αυξάνεται αναλογικά μέχρι να φτάσει σε ένα σημείο όπου είτε γίνεται αμελητέα είτε αρχίζει να μειώνεται. Επειδή η ισχύς των μικροκυμάτων προκαλεί τοπική θέρμανση στο εσωτερικό του δείγματος, είναι απαραίτητο η αναλυόμενη ουσία να διαχέεται και να διαλυθεί στον διαλύτη [77]. Ωστόσο, επειδή οι ενώσεις είναι πιο ευαίσθητες σε θερμική αποδόμηση, είναι σημαντικό να θυμόμαστε ότι η υπερβολική ισχύς μπορεί επίσης να οδηγήσει σε απώλεια απόδοσης. Για να παραχθούν ενώσεις, απαιτείται μεγαλύτερη περίοδος ακτινοβολίας ενώ χρησιμοποιείται χαμηλή ισχύς. Η σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας εξαγωγής και της ισχύος των μικροκυμάτων είναι ζωτικής σημασίας, με υψηλότερη ισχύ μικροκυμάτων να οδηγεί σε αυξημένη θερμοκρασία εξαγωγής. Αυτό ενισχύει τη διαλυτότητα και την ισχύ του διαλύτη, αλλά όμως μια πιο αποτελεσματική προσέγγιση είναι η χρήση χαμηλής και μεσαίας ισχύος με μεγαλύτερη έκθεση [78]. Η υψηλότερη ισχύς γενικά οδηγεί σε καλύτερες αποδόσεις και ταχύτερους χρόνους. Ωστόσο, η υπερβολικά υψηλή ισχύς μικροκυμάτων μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμιση των θερμικά ευαίσθητων χημικών ουσιών στη μήτρα του φυτού. Επομένως, η επιλογή της σωστής ισχύος μικροκυμάτων είναι ζωτικής σημασίας

για τη μείωση του χρόνου εξαγωγής και την επίτευξη των επιθυμητών αποδόσεων. Ο χρόνος της εξαγωγής στη ΜΑΕ είναι μια κρίσιμη παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά την αποτελεσματικότητα της μεθόδου καθώς και τα αποτελέσματα της διαδικασίας. Έχει αποδειχθεί ότι ο χρόνος εξαγωγής επηρεάζει άμεσα την απόδοση και την ποιότητα των βιοδραστικών ενώσεων. Πρέπει να καθοριστούν οι βέλτιστοι χρόνοι για να αποφευχθεί η αποικοδόμηση των ενώσεων αυτών [79].

Στη ΜΑΕ, ο χρόνος εξαγωγής είναι συχνά σημαντικά μικρότερος σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους. Για παράδειγμα, μια μελέτη που συνέκρινε τη ΜΑΕ με τις συμβατικές μεθόδους βρήκε ότι η πρώτη απαιτούσε μόνο 2 λεπτά για την εξαγωγή, ενώ οι παραδοσιακές μέθοδοι όπως η εξαγωγή με υπερήχους και η Soxhlet χρειάζονταν σημαντικά μεγαλύτερους χρόνους που κυμαίνονταν από 90 λεπτά έως και 24 ώρες. Αυτό υπογραμμίζει την ταχεία και αποτελεσματική φύση της ΜΑΕ στην εξαγωγή βιοδραστικών ενώσεων από φυτά [76].

Επιπλέον, η επίδραση του χρόνου εξαγωγής στην απόδοση στη ΜΑΕ έχει αποδειχθεί σε διάφορες μελέτες. Για παράδειγμα, στη βελτιστοποίηση των συνθηκών ΜΑΕ, οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι ένας χρόνος εξαγωγής 5-6 λεπτών είχε ως αποτέλεσμα τη βέλτιστη απόδοση για φαινολικές ενώσεις, με αιθανόλη 80% ως διαλύτη και αναλογία υγρού/στερεού 12,7:1. Αυτό δείχνει ότι η διάρκεια της διεργασίας παίζει καθοριστικό ρόλο στον καθορισμό της απόδοσης και της ποιότητας των εκχυλισμένων ενώσεων στη μέθοδο αυτή [79]. Η θερμοκρασία αυξάνει την ισχύ του διαλύτη λόγω της μειωμένης επιφανειακής τάσης και του ιξώδους, ενισχύοντας τη διαλυτοποίηση και τη διαβροχή της μήτρας. Η απόδοση της ΜΑΕ αυξάνεται μέχρι να επιτευχθεί η βέλτιστη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία εξαγωγής και η ισχύς μικροκυμάτων είναι αλληλένδετες, με υψηλότερη ισχύ μικροκυμάτων να οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας εξαγωγής. Το συνιστώμενο εύρος θερμοκρασίας θα πρέπει να είναι από 30 με 60 έως 140 °C, λαμβάνοντας υπόψη τη σταθερότητα της ένωσης που μας ενδιαφέρει. Η περίοδος της μεθόδου πρέπει να ρυθμιστεί, συχνά διαρκεί μεταξύ λεπτών και δευτερολέπτων, για να μειωθεί η πιθανότητα θερμικής αλλοίωσης και οξείδωσης. Η μειωμένη περιεκτικότητα σε νερό βοηθά στην πρόληψη της θερμικής και χημικής διάσπασης των ενώσεων. Η κυκλική εκχύλιση χρησιμοποιείται για την πρόληψη της θερμικής αποικοδόμησης των ενώσεων [80].

Κεφάλαιο 3: Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

3.1 Περίθλαση ακτινών Χ

Η περίθλαση ακτίνων X (XRD) είναι ένας μη καταστροφικός έλεγχος για τον γαρακτηρισμό υλικών. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών φάσεων που υπάρχουν σε διάφορα υλικά, που μπορεί να έχουν κρυσταλλικές, ημικρυσταλλικές ή/και άμορφες περιοχές. Κάθε στερεό υλικό έχει ένα και μοναδικό μοτίβο περίθλασης ακτίνων Χ, οπότε η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των φάσεων και των συστατικών που υπάρχουν στα υλικά [81]. Η ανάλυση XRD παρέγει επιπλέον πληροφορίες σγετικά με δομές, φάσεις, κρυσταλλικούς προσανατολισμούς (υφή), καθώς και τις δομικές ιδιότητες αυτών των φάσεων, όπως το μέγεθος των κόκκων, τα κρυσταλλικά ελαττώματα, τον προσδιορισμό της κρυσταλλικότητας (σε σχέση με ένα υλικό αναφοράς), και την παρουσία περισσότερων από μία φάσεων (για παράδειγμα, για μίγματα πολυμερών) [82]. Η περίθλαση ακτίνων Χ βασίζεται στην ενισχυτική συμβολή μονοχρωματικών ακτίνων Χ και ενός κρυσταλλικού δείγματος. Αυτές οι ακτίνες Χ παράγονται από μια λυγνία καθοδικών ακτίνων, φιλτράρονται για να παράγουν μονοχρωματική ακτινοβολία, συγκεντρώνται και κατευθύνονται προς το δείγμα. Η αλληλεπίδραση των προσπίπτουσων ακτίνων με το δείγμα παράγει ενισχυτική συμβολή (και μια διαθλώμενη ακτίνα) όταν οι συνθήκες ικανοποιούν το νόμο του Bragg:

 $n^*\lambda = 2^* d_{hkl} * \sin \theta_B$ (1)

όπου θ_B η γωνία Bragg (η γωνία πρόσπτωσης για την οποία ικανοποιείται η συνθήκη του Bragg) και *n* θετικός ακέραιος. Ο νόμος του Bragg ικανοποιείται όταν η διαφορά δρόμου που ακολουθεί η ακτινοβολία μεταξύ δύο διαδοχικών πλεγματικών επιπέδων είναι ίση με ακέραιο αριθμό μηκών κύματος της ακτινοβολίας. Ο νόμος αυτός συνδέει το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη γωνία περίθλασης και την απόσταση πλέγματος σε ένα κρυσταλλικό δείγμα. Αυτές οι περιθλώμενες ακτίνες Χ ανιχνεύονται στη συνέχεια, επεξεργάζονται και καταμετρώνται.

Οι ακτίνες Χ παράγονται σε έναν καθοδικό σωλήνα με θέρμανση ενός νήματος για την παραγωγή ηλεκτρονίων, επιτάχυνση των ηλεκτρονίων προς στόχο με την εφαρμογή τάσης και βομβαρδίζουν το υλικό-στόχο με ηλεκτρόνια. Όταν τα ηλεκτρόνια έχουν επαρκή ενέργεια για να εκτοπίσουν τα ηλεκτρόνια του εσωτερικού κελύφους του υλικού-στόχου, παράγονται χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων Χ. Καθώς το δείγμα και

ο ανιχνευτής περιστρέφονται, η ένταση των ανακλώμενων ακτίνων-Χ καταγράφεται. Όταν η γεωμετρία των προσπίπτοντων ακτίνων-Χ στο δείγμα ικανοποιεί το νόμο του Bragg, πετυχαίνεται ενισχυτική συμβολή και εμφανίζεται μια κορυφή στην ένταση. Οι κατευθύνσεις στις οποίες παρατηρείται ενισχυτική συμβολή είναι συνάρτηση του μοτίβου της κρυσταλλικής δομής και του μήκους κύματος της ακτινοβολίας. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας ακτίνων-Χ που χρησιμοποιείται σε πειράματα περίθλασης είναι γνωστό και καθορίζεται από τη χρησιμοποιούμενη πηγή ακτίνων-Χ. Επομένως, μετρώντας με τη βοήθεια ανιγνευτών ακτίνων-Χ τις κατευθύνσεις και τις εντάσεις της περιθλώμενης ακτινοβολίας, προσδιορίζονται δομικά χαρακτηριστικά του υλικού. Ειδικότερα, οι γωνιακές θέσεις στις οποίες εμφανίζεται ενισχυτική συμβολή εξαρτώνται από το σχήμα και το μέγεθος του μοτίβου (μοναδιαία κυψελίδα του υλικού). Οι εντάσεις των γραμμών περίθλασης είναι συνάρτηση των χαρακτηριστικών της μοναδιαίας κυψελίδας του δείγματος, καθώς και της θέσης και του ατομικού αριθμού των ατόμων στην μοναδιαία κυψελίδα[81]. Ένας ανιχνευτής καταγράφει και επεξεργάζεται αυτό το σήμα ακτίνων-Χ και μετατρέπει το σήμα σε ένα ρυθμό καταμέτρησης, ο οποίος στη συνέχεια εξάγεται σε μια συσκευή εξόδου (πχ ηλεκτρονικός υπολογιστής).

Η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων εξετάστηκε με τη χρήση περιθλασίμετρου PANalytical X'PertPRO (Enigma Business Park, Grovewood Rd, Malvern WR14 1XZ, Ηνωμένο Βασίλειο) με χρήση ακτινοβολίας Cu/Ka. Το περιθλασίμετρο είναι εξοπλισμένο με ανιχνευτή X'Celerator που λειτουργεί σε τάση 40 kV και ρεύμα 40 mA. Οι μεμβράνες υποβλήθηκαν σε σάρωση εντός του εύρους 2θ από 2° έως 60°.

3.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier με αποσβένουσα ολική ανάκλαση

Η μέθοδος της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy, ATR-FTIR), χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση των χημικών δομών των δειγμάτων σε διάφορες μορφές. Οι χημικοί δεσμοί και οι αντιστοιχίσεις τους και οι διάφορες μοριακές δομές μπορούν να προσδιοριστούν με την ανάλυση των φασμάτων IR [83]. Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το τέλος του ορατού φάσματος έως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ 0,7 μm έως 300 μm. Το άπω υπέρυθρο (FIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 25 μm έως 300 μm και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 400-10 cm⁻¹. Η περιοχή αυτή παρέχει πληροφορίες για τις μοριακές περιστροφές και τις δονήσεις βαρέων ατόμων και κρυσταλλικού πλέγματος (δονήσεις υποκαταστάτη-μετάλλου). Οι μοριακές δονήσεις έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της διπολικής ροπής του δεσμού, ως συνέπεια της μεταβολής της κατανομής των ηλεκτρονίων στους δεσμούς. Είναι δυνατή η διέγερση των μορίων σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής με την αλληλεπίδραση με ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες κατάλληλης συχνότητας. Όταν το δονητικό δίπολο βρίσκεται σε φάση (συγνότητα συντονισμού) με το ηλεκτρικό διάνυσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, οι δονήσεις ενισχύονται και υπάρχει μεταφορά ενέργειας από την προσπίπτουσα ακτινοβολία στο μόριο. Η ανίχνευση αυτής της απορρόφησης ενέργειας συνιστά την υπέρυθρη φασματοσκοπία. Το φάσμα απόκρισης IR καταγράφεται με τη διέλευση υπέρυθρου φωτός μέσω του δείγματος. Η ταύτιση της συχνότητας IR με τη δονητική συχνότητα του χημικού δεσμού/συνόλου δεσμών οδηγεί σε απορρόφηση. Η μέτρηση του διερχόμενου φωτός μας φανερώνει πόση ενέργεια απορροφήθηκε σε κάθε μήκος κύματος (συχνότητα) [83]. Το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση και για την απόδοση της μοριακής δομής μιας ένωσης, παρέχοντας πληροφορίες για τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο, καθώς και τη διάταξή τους στον χώρο.

Η ένταση μίας απορρόφησης στο IR φάσμα εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου που συμβαίνει κατά τη διάρκεια της δονητικής διαδικασίας. Ως εκ τούτου, οι δονήσεις που προκαλούν μεγάλη μεταβολή στη διπολική ροπή του μορίου (π.χ. δονήσεις τάσης C = O) έχουν σαν αποτέλεσμα την απορρόφηση μεγαλύτερης ποσότητας υπέρυθρης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και άρα την εμφάνιση ταινιών απορρόφησης υψηλότερης έντασης. Η τιμή της διπολικής ροπής ενός μορίου εξαρτάται από την πολικότητα του δεσμού μεταξύ των ατόμων, που σημαίνει ότι, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά των τιμών ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των ατόμων, τόσο πιο έντονη θα είναι και η αντίστοιχη απορρόφηση [83].

Ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο FTIR με συμβολόμετρο Michelson (Michelson interferometer) αποτελείται διακρίνονται από τα εξής τρία βασικά μέρη. Την πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο και τον ανιχνευτή υπερύθρου. Το συμβολόμετρο, αποτελείται από δύο κάτοπτρα M1 και M2, εκ των οποίων το ένα παραμένει σταθερό (fixed mirror), ενώ το άλλο είτε κινείται με σταθερή ταχύτητα είτε σταματά περιοδικά και για μικρά χρονικά διαστήματα (moving mirror). Τα επίπεδα των

δύο κάτοπτρων είναι κάθετα μεταξύ τους, ενώ ανάμεσα στο σταθερό και στο κινούμενο κάτοπτρο υπάρχει ένας διαχωριστής δέσμης 50/50 (beam splitter). Ο διαχωριστής δέσμης είναι ένα ημιδιαφανές κάτοπτρο, το οποίο αποτελείται από υλικό που δεν απορροφά στην υπέρυθρη περιοχή, με ανακλαστικότητα και διαπερατότητα 50% αντίστοιχα. Η υπέρυθρη ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή κατευθύνεται στον διαχωριστή δέσμης όπου διαχωρίζεται σε δύο δέσμες, εκ των οποίων η μία προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο ενώ η άλλη στο κινητό και στη συνέχεια, αφού αντανακλαστούν, επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης όπου συμβάλλουν. Μετά τη συμβολή ένα τμήμα της ακτινοβολίας οδηγείται στον θάλαμο του δείγματος, ενώ το υπόλοιπο τμήμα επιστρέφει στην πηγή ακτινοβολίας. Το αποτέλεσμα είναι ότι περίπου το μισό κάθε δέσμης καταλήγει στον ανιχνευτή, παρόλο που διέσχισαν διαφορετικές διαδρομές. Το συμβολογράφημα αποτελεί ένα φάσμα στον χώρο του χρόνου (time domain spectrum) που καταγράφει τις μεταβολές της απόκρισης του ανιχνευτή (ένταση) συναρτήσει του χρόνου κατά την κατοπτρική σάρωση, και παρέχει πληροφορίες για όλη την υπέρυθρη φασματική περιοχή στην οποία αποκρίνεται ο ανιχνευτής. Το συμβολογράφημα υπόκειται σε μαθηματική επεξεργασία με τη χρήση του μετασχηματισμού Fourier, όπου τελικά μετατρέπεται στο ληφθέν φάσμα IR, το οποίο αναπαριστά την ένταση συναρτήσει της συχνότητας (frequency domain spectrum) [83].

Μία από τις σημαντικότερες τεχνικές ανάκλασης που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιείται ευρέως από τα φασματοφωτόμετρα FTIR κυρίως για επιφανειακές αναλύσεις είναι η τεχνική της αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (attenuated total reflectance, ATR). Η λειτουργία της τεχνικής ATR βασίζεται στο φαινόμενο της ολικής εσωτερικής ανάκλασης (total internal reflection), το οποίο συμβαίνει όταν μία δέσμη ακτινοβολίας εισάγεται από ένα μέσο υψηλής πυκνότητας (με υψηλότερο δείκτη διάθλασης, n₁) σε ένα μέσο χαμηλότερης πυκνότητας (με χαμηλότερο δείκτη διάθλασης, n₂). Το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που ανακλάται αυξάνεται όσο μεγαλώνει η γωνίας πρόσπτωσης της ακτινοβολίας. Όταν η γωνία πρόσπτωσης είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη γωνία, όλες οι προσπίπτουσες ακτινοβολίες ανακλώνται πλήρως στη διεπιφάνεια των δύο μέσων με αποτέλεσμα να συμβαίνει ολική εσωτερική ανάκλαση. Στα ATR εξαρτήματα χρησιμοποιείται ως στοιχείο εσωτερικής ανάκλασης (internal reflection element, IRE) ένας διαφανής κρύσταλλος στην υπέρυθρη ακτινοβολία με υψηλό δείκτη διάθλασης πάνω στον οποίο τοποθετείται το δείγμα. Η δέσμη της υπέρυθρης ακτινοβολίας που προσπίπτει στον κρύσταλλο (συνήθως υπό γωνία 45°) υφίσταται πολλαπλές ολικές ανακλάσεις στον κρύσταλλο, με αποτέλεσμα να διέρχεται από το δείγμα πολλές φορές, από το οποίο και απορροφάται. Η εσωτερική ολική ανάκλαση της ακτινοβολίας, στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο μέσων με διαφορετικούς δείκτες διάθλασης, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός φθίνοντος κύματος (evanescent wave), το οποίο διεισδύει κι εκτείνεται στο μέσο με τον χαμηλότερο δείκτη διάθλασης (δείγμα) και εξασθενεί (attenuates) στις περιοχές του υπέρυθρου ηλεκτρομαγνητικού φάσματος όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια. Η ένταση του κύματος αυτού μειώνεται εκθετικά με την απόσταση από την επιφάνεια του κρυστάλλου σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$I_{ev} = I_o e^{\frac{-z}{d_p}}$$
(2)

z η απόσταση κάθετα στην οπτική διεπιφάνεια, I_o η ένταση στο σημείο z=0 και d το βάθος διείσδυσης

Έτσι λοιπόν, ένα φάσμα μπορεί να προκύψει μέσω της μέτρησης της αλληλεπίδρασης του φθίνοντος κύματος με το δείγμα. Όταν ένα απορροφητικό υλικό τοποθετηθεί σε επαφή με τον ATR κρύσταλλο, το φθίνον κύμα θα απορροφηθεί από το δείγμα και η ένταση του θα εξασθενήσει (attenuates) στις περιοχές μήκους κύματος του IR φάσματος όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια, με αποτέλεσμα η ανάκλαση να είναι χαμηλότερης έντασης (attenuated total reflection). Η μέτρηση και καταγραφή της προκύπτουσας αποσβένουσας ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος παράγει ένα IR φάσμα που παρουσιάζει ομοιότητα με ένα συμβατικό φάσμα απορρόφησης. Ωστόσο, διαφοροποιείται ως προς την ένταση των ταινιών απορρόφησης σε υψηλότερα μήκη κύματος. Αυτό οφείλεται στην εξάρτηση του βάθους διείσδυσης από το μήκος κύματος:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (\frac{n_1}{n_2})^2}} \quad (3)$$

d_p το βάθος διείσδυσης, λ το μήκος κύματος, n₁ δείκτη διάθλασης κρυστάλλου, n₁ δείκτη διάθλασης δείγματος, γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας ως προς την κάθετο στην επιφάνεια του κρυστάλλου θ.

Σε υψηλοτέρα μήκη κύματος, το φθίνον κύμα διεισδύει βαθύτερα στο δείγμα, με αποτέλεσμα οι αντίστοιχες ταινίες απορρόφησης να παρουσιάζουν μεγαλύτερη ένταση σε σχέση με αυτές σε χαμηλότερα μήκη κύματος. Τα τυπικά βάθη διείσδυσης στην τεχνική ATR είναι της τάξης των μερικών μm (συνήθως μέχρι 10 μm) και ως εκ τούτου είναι προφανές ότι ένα φάσμα μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με την επιφάνεια ενός δείγματος. Το βασικό πλεονέκτημα της ATR-FTIR μεθόδου έγκειται στο γεγονός ότι δεν απαιτεί οποιαδήποτε επεξεργασία του δείγματος ή ομογενοποίηση για τον σχηματισμό δισκίου του δείγματος με σκόνη KBr, παρά μόνο μία απειροελάχιστη ποσότητα δείγματος που τοποθετείται σε επαφή με τον κρύσταλλο ως έχει [83].



Εικόνα 6: Γενική αρχή φασματοσκοπίας ATR-FTIR [83]

Η ανάλυση ATR-FTIR πραγματοποιήθηκε με φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier SHIMADZU IRSpirit (1, Nishinokyo Kuwabara-cho, Nakagyo-ku, Kyoto 604-8511, Japan). Ο αντικειμενικός φακός ATR διέθετε πρίσμα ZnSe με επιφάνεια επαφής 250 μm στα υπό μελέτη δείγματα. Το πρίσμα επέτρεπε βάθος διείσδυσης περίπου 2,0 μm (@1000 cm⁻¹) και επέτρεπε μετρήσεις που ξεκινούσαν από τα 650 cm⁻¹.

3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονιακή μικροσκοπία σάρωσης (SEM) είναι μια από τις πιο ευέλικτες και ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές ανάλυσης επιφανειών, καθώς επιτρέπει την μελέτη τόσο της επιφανειακής μορφολογίας. Όταν η πηγή διέγερσης προσκρούει στο δείγμα, λαμβάνουν χώρα διάφοροι τύποι αλληλεπιδράσεων, με αποτέλεσμα την εκπομπή διαφορετικών σημάτων. Όταν τα σήματα εκπέμπονται από την αντίθετη

πλευρά από εκείνη στην οποία προσπίπτει η πηγή διέγερσης του δείγματος, αναφέρονται ως διερχόμενα σήματα. Η τεχνική της ηλεκτρονιακής μικροσκοπία σάρωσης βασίζεται στη σύλληψη των διερχόμενων σημάτων[84]. Με την τεχνική αυτή επιτυγχάνεται απεικόνιση των μορφολογιών των υλικών με χωρική ανάλυση κάτω του 1 nm. Η χωρική ανάλυση του SEM εξαρτάται όχι μόνο από τη συσσωμάτωση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων αλλά και από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με την επιφάνεια των δειγμάτων. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια εκπέμπονται καθώς λαμβάνει χώρα η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων με την επιφάνεια των δειγμάτων. Η ενέργεια των δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι συνήθως κάτω από 50 eV. Η απόδοση της εκπομπής εξαρτάται σημαντικά από τη γεωμετρία και τη στοιχειακή σύνθεση της επιφάνειας των δειγμάτων [85].

Το ηλεκτρονιακό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) αποτελείται από δύο κύρια μέρη, τη στήλη και το θάλαμο. Η στήλη είναι η προέκταση την οποία διασχίζουν τα ηλεκτρόνια από την εκπομπή τους μέχρι να φθάσουν στο δείγμα, όπου οι εγκατεστημένοι ανιχνευτές θα καταγράψουν τα σήματα που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων και του δείγματος. Οι ανιγνευτές είναι μετατροπείς ενέργειας που μετατρέπουν ένα είδος σήματος σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο αποστέλλεται στο θάλαμο ελέγχου. Ο θάλαμος ελέγχου διαθέτει ηλεκτρονικά συστήματα ικανά να ποσοτικοποιούν τα ηλεκτρικά σήματα που αποστέλλονται από τους ανιγνευτές και να τα μετατρέψουν σε πληροφορίες όπως εικόνες και γραφήματα. Οι ανιχνευτές ηλεκτρονίων παρέχουν δύο τύπους αντίθεσης, την τοπογραφική αντίθεση και τη συνδυαστική αντίθεση (αντίθεση ατομικού αριθμού). Ο ανιχνευτής των δευτερευόντων ηλεκτρονίων, είναι ευαίσθητος στα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και στα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια επιταχύνονται με την βοήθεια ενός θετικά φορτισμένου συλλέκτη συρμάτινου πλέγματος έως ότου φθάσουν στον ανιγνευτή/σπινθηριστή, παράγοντας φως. Αυτό το φως, μετά από ενίσχυση σε ένα σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή, παράγει ένα ηλεκτρικό σήμα, το οποίο θα διαμορφώνει τη φωτεινότητα στην οθόνη που εμφανίζει την εικόνα. Ο ανιχνευτής οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πραγματοποιεί την απεικόνιση οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSEI), η οποία παρέχει την αντίθεση του ατομικού αριθμού. Οι περιοχές με υψηλό μέσο ατομικό αριθμό εμφανίζονται φωτεινότερες από τις περιογές με γαμηλότερο μέσο ατομικό αριθμό [86].

47

Ωστόσο για την παρατήρηση με SEM, το δείγμα πρέπει να ξηρανθεί που μπορεί να αποτελέσει πρόβλημα για κάποια δείγματα. Επιπλέον, τα δείγματα πρέπει να είναι αγώγιμα. Επομένως, για τα βιοπολυμερή που είναι μη αγώγιμα, είναι απαραίτητη η επικάλυψη ενός λεπτού στρώματος μετάλλου για την ανάλυση SEM. Τα πιο συνηθισμένα μέταλλα για το σχηματισμό επικάλυψης είναι ο χρυσός, ο χρυσόςπαλλάδιο, πλατίνα και χρώμιο [82].

Για το συγκεκριμένο πείραμα, η μορφολογία της επιφάνειας των δειγμάτων παρατηρήθηκε με τη χρήση μικροσκοπίου JEOL JSM-6510 LV SEM (Ltd., Τόκιο, Ιαπωνία), εξοπλισμένο με ανιχνευτή X-Act EDS της Oxford Instruments, Abingdon, Oxford shire,UK (εφαρμόστηκε τάση επιτάχυνσης 20 kV) με δυνατότητα λειτουργίας σε συνθήκες χαμηλού κενού. Πριν από την εξέταση, όλα τα υλικά επικαλύφθηκαν με λεπτό στρώμα χρυσού/παλλαδίου, ώστε να αποφευχθεί η φόρτιση του δείγματος κατά την παρατήρηση με SEM.

Κεφάλαιο 4: Πειραματική Διαδικασία

4.1 Εξαγωγή Κυτταρίνης με την μέθοδο υποβοήθησης με μικροκύματα

Η διαδικασία ξεκινά με τη συλλογή των φύλλων αλόης, τα οποία στη συνέχεια πλένονται και ξηραίνονται Εικόνα 7. Τα φύλλα κόπηκαν σε μικρά κομμάτια και ξηράνθηκαν σε φούρνο στους 60 °C για 4 ώρες υπό κενό. Στη συνέχεια τα αποξηραμένα φύλλα αλόης αναμίχθηκαν σε ένα μπλέντερ μέχρι να συλλεχθεί η σκόνη. Η συλλεγείσα σκόνη (2 g) μαζί με 50 ml απεσταγμένου νερού αναμείχθηκαν σε δοχείο τεφλόν των 100 ml. Το δοχείο τοποθετήθηκε σε φούρνο μικροκυμάτων στους 200 °C για 15 λεπτά. Η επιθυμητή πίεση των 25 bar έφτασε στα 1080 Watt. Αυτή η προετοιμασία είναι κρίσιμη, καθώς η υγρασία βοηθά στη διασπορά της θερμότητας κατά την επεξεργασία με μικροκύματα, διευκολύνοντας την εξαγωγή της κυτταρίνης.



Εικόνα 7: Φύλλα φυτού Αλόης.

Το υδατικό μείγμα των φύλλων αλόης τοποθετείται σε ένα φούρνο μικροκυμάτων. Η χρήση μικροκυμάτων επιτρέπει την ταχύτερη και πιο ομοιόμορφη θέρμανση του δείγματος, οδηγώντας σε αποδοτικότερη διάσπαση της κυτταρικής δομής και απελευθέρωση της κυτταρίνης. Αυτή η φάση είναι κρίσιμη, καθώς η ενεργειακή απόδοση και η ομοιομορφία της θέρμανσης μπορούν να επηρεάσουν άμεσα την ποιότητα και την καθαρότητα της εξαγόμενης κυτταρίνης Εικόνα 8.



Εικόνα 8: Φούρνος μικροκυμάτων και τρόπος τοποθέτησης των δειγμάτων.

Μετά την επεξεργασία με μικροκύματα, το μείγμα υποβάλλεται σε αλκαλική επεξεργασία με διάλυμα 12% NaOH σε θερμοκρασία 80°C για δύο ώρες, Εικόνα 9. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται τρεις φορές και έχει ως στόχο την απομάκρυνση των λιγνινών, των ημικυτταρινών και άλλων ακαθαρσιών από την κυτταρίνη. Το υδροξείδιο του νατρίου διασπά τους ετεροπολυσακχαρίτες και τις πρωτεΐνες, αφήνοντας πίσω καθαρή κυτταρίνη. Ακολουθεί η διαδικασία λεύκανσης, όπου το μείγμα υποβάλλεται σε επεξεργασία με διάλυμα 30% H₂O₂ (υπεροξείδιο του υδρογόνου) για τέσσερις ώρες σε θερμοκρασία 60°C. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου δρα ως οξειδωτικός παράγοντας, απομακρύνοντας περαιτέρω χρωστικές και άλλες οργανικές ακαθαρσίες, οδηγώντας σε μια καθαρή και λευκή μορφή κυτταρίνης. Η διαδικασία λεύκανσης είναι απαραίτητη για την επίτευξη της επιθυμητής καθαρότητας και χρώματος του τελικού προϊόντος.

Μετά τη λεύκανση, η κυτταρίνη πλένεται με απεσταγμένο νερό για να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα χημικών και ακαθαρσίες. Ακολούθως, το δείγμα ξηραίνεται σε φούρνο στους 60°C για τέσσερις ώρες. Αυτή η διαδικασία διασφαλίζει ότι η κυτταρίνη είναι εντελώς απαλλαγμένη από υγρασία, καθιστώντας την κατάλληλη για περαιτέρω επεξεργασία ή χρήση. Το τελικό προϊόν της διαδικασίας είναι καθαρή κυτταρίνη, έτοιμη για χρήση σε διάφορες εφαρμογές. Η υψηλή καθαρότητα και η ομοιομορφία της κυτταρίνης που προκύπτει από αυτή τη μέθοδο καθιστούν το υλικό εξαιρετικά πολύτιμο για βιομηχανικές και επιστημονικές χρήσεις [87].



Εικόνα 9: Διαδικασία λεύκανσης του δείγματος.



Εικόνα 10: Τελικό προϊόν κυτταρίνης.

4.2 Απομόνωση Νανοκρυστάλλων Κυτταρίνης

Η διαδικασία της απομόνωσης των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης ξεκινά με την επεξεργασμένη κυτταρίνη, η οποία έχει προηγουμένως παραχθεί μέσω μεθόδου υποβοήθησης μικροκυμάτων. Η κυτταρίνη αυτή τοποθετείται σε διάλυμα θειικού οξέος (64 wt% H₂SO₄) και αναδεύεται συνεχώς για 60 λεπτά σε θερμοκρασία 45°C, Εικόνα 11. Η υδρόλυση με θειικό οξύ απομακρύνει τις άμορφες περιοχές της κυτταρίνης, αφήνοντας πίσω τις κρυσταλλικές δομές που αποτελούν τους νανοκρυστάλλους κυτταρίνης. Μετά την υδρόλυση, το μείγμα υποβάλλεται σε πρώτη φυγοκέντρηση στους 10.000 rpm για 15 λεπτά, Εικόνα 12. Η φυγοκέντρηση βοηθά στον διαχωρισμό των στερεών νανοκρυστάλλων από το υπερκείμενο διάλυμα θειικού οξέος. Το διάλυμα αφαιρείται και οι νανοκρύσταλλοι επαναιωρούνται σε απεσταγμένο νερό. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται αρκετές φορές για την απομάκρυνση του πλεονάζοντος οξέος και των ακαθαρσιών. Μετά την αρχική φυγοκέντρηση και πλύσιμο, οι νανοκρύσταλλοι υποβάλλονται σε διαδικασία διαλύσης (dialysis) για 3-5 ημέρες. Η διαδικασία αυτή βοηθά στην πλήρη απομάκρυνση των υπολειμμάτων θειικού οξέος και άλλων ακαθαρσιών, εξασφαλίζοντας καθαρότητα των νανοκρυστάλλων.



Εικόνα 11: Διαδικασία υδρόλυσης με θειικό οξύ.



Εικόνα 12: Φυγοκέντρηση δείγματος.

Μετά τη διάλυση, οι νανοκρύσταλλοι υποβάλλονται σε υπερήχηση (sonication) για 10 λεπτά σε παγωμένο λουτρό, Εικόνα 13. Η διαδικασία αυτή βοηθά στη διασπορά των νανοκρυστάλλων, αποτρέποντας την συσσωμάτωση και εξασφαλίζοντας μια ομοιογενή ανάρτηση. Ακολουθεί τελική φυγοκέντρηση στους 10.000 rpm για 15 λεπτά για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων και τη συγκέντρωση των καθαρών νανοκρυστάλλων. Το τελικό προϊόν είναι ένα υδατικό διάλυμα νανοκρυστάλλων κυτταρίνης Εικόνα 14. Αυτοί οι νανοκρύσταλλοι χαρακτηρίζονται από υψηλή κρυσταλλικότητα, ομοιόμορφο μέγεθος και καλή διασπορά. Η καθαρότητα και οι ιδιότητες των νανοκρυστάλλων τους καθιστά κατάλληλους για χρήση σε ποικίλες εφαρμογές, όπως τα νανοσύνθετα υλικά, οι βιοϊατρικές εφαρμογές και η ανάπτυξη νέων, καινοτόμων βιοϋλικών [87].



Εικόνα 13: Τοποθέτηση υδρολυμένου δείγματος σε λουτρό υπερήχων.



Εικόνα 14: Τελικό διάλυμα νανοκρυστάλλων κυτταρίνης.

4.3 Παρασκευή Υδροπηκτής PVA-CNC

Τέλος, επιλέχθηκε να δημιουργηθεί ένα υλικό, υδροπηκτή CNC/PVA, η διαδικασία παρασκευής του οποίου, πραγματοποιείται με συγκεκριμένα βήματα για τη διασφάλιση της επιτυχούς δημιουργίας μιας σταθερής και πορώδους δομής. Αρχικά, παρασκευάζεται ένα υδατικό διάλυμα βόρακα με συγκέντρωση 7% κ.β., το οποίο διαλύεται σε ένα ποτήρι ζέσεως που περιέχει υδατικό διάλυμα νανοκρυστάλλων κυτταρίνης (CNC) όγκου 50 mL και συγκέντρωσης 0,5% κ.β. Εικόνα 15. Η ανάδευση του μίγματος πραγματοποιείται συνεχώς σε θερμοκρασία 25°C για 20 λεπτά. Ο χρόνος αυτός είναι απαραίτητος ώστε να επιτευχθεί η ομοιόμορφη κατανομή του βόρακα σε όλο το διάλυμα των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης και να διασφαλιστεί η σωστή προετοιμασία για τα επόμενα βήματα. Στη συνέχεια, προστίθεται σταδιακά στο ίδιο ποτήρι διάλυμα πολυ(βινυλικής αλκοόλης) (PVA) με συγκέντρωση 10% κ.β.. Η προσθήκη του PVA πραγματοποιείται με ελεγγόμενο ρυθμό, ώστε να διατηρηθεί η αναλογία CNC προς PVA στο 5% (w/w). Ακολουθεί περαιτέρω ανάδευση του μίγματος για 30 λεπτά, γρόνος κατά τον οποίο το PVA διαλύεται πλήρως και ενσωματώνεται στο διάλυμα των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης. Η διαδικασία αυτή είναι σημαντική για την επίτευξη ομογενοποιημένης δομής και την προετοιμασία του μίγματος για τη θερμική επεξεργασία.

Μόλις ολοκληρωθεί η πλήρης διάλυση του PVA, το ποτήρι ζέσεως μεταφέρεται σε λουτρό λαδιού, όπου το μίγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία 90°C. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, το μίγμα αναδεύεται συνεχώς για 2 ώρες. Το στάδιο αυτό είναι κρίσιμο, καθώς η θέρμανση δημιουργεί σταυροδεσμούς (crosslinking) μεταξύ των συστατικών του μίγματος, επιτρέποντας έτσι τον σχηματισμό της υδροπηκτής δομής. Η σταυροδεσμοί είναι αυτοί που προσδίδουν στο υλικό τη μηχανική σταθερότητα και τις δομικές ιδιότητές του. Μετά το τέλος της θέρμανσης, το μίγμα χύνεται προσεκτικά σε τρυβλίο, όπου αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε αυτό το στάδιο, πραγματοποιείται η αρχική στερεοποίηση (gel setting) της υδροπηκτής, καθώς οι δομές που σχηματίστηκαν κατά τη θέρμανση αρχίζουν να σταθεροποιούνται.



Εικόνα 15: Διαδικασία ανάμειξης Βόρακα-ΡVA.

Μόλις ολοκληρωθεί η πλήρης διάλυση του PVA, το ποτήρι ζέσεως μεταφέρεται σε λουτρό λαδιού, όπου το μίγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία 90°C. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, το μίγμα αναδεύεται συνεχώς για 2 ώρες. Το στάδιο αυτό είναι κρίσιμο, καθώς η θέρμανση δημιουργεί σταυροδεσμούς (crosslinking) μεταξύ των συστατικών του μίγματος, επιτρέποντας έτσι τον σχηματισμό της υδροπηκτής δομής. Η σταυροδεσμοί είναι αυτοί που προσδίδουν στο υλικό τη μηχανική σταθερότητα και τις δομικές ιδιότητές του. Μετά το τέλος της θέρμανσης, το μίγμα χύνεται προσεκτικά σε τρυβλίο, όπου αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε αυτό το στάδιο, πραγματοποιείται η αρχική στερεοποίηση (gel setting) της υδροπηκτής, καθώς οι δομές που σχηματίστηκαν κατά τη θέρμανση αρχίζουν να σταθεροποιούνται.

Για να διατηρηθεί η υδροπηκτή και να αποκτήσει πορώδη δομή, το δείγμα τοποθετείται σε περιβάλλον με θερμοκρασία -20°C. Η ψύξη αυτή παίζει σημαντικό ρόλο στη δημιουργία παγοκρυστάλλων μέσα στο υλικό, οι οποίοι θα απομακρυνθούν στο επόμενο στάδιο. Ακολουθεί η διαδικασία λυοφιλοποίησης (freeze-drying), κατά την οποία το δείγμα υποβάλλεται σε συνθήκες κενού Εικόνα 16. Η λυοφιλοποίηση επιτρέπει την αφαίρεση του νερού σε στερεή μορφή (υπό τη μορφή πάγου) χωρίς την κατάρρευση της δομής, με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένα σταθερό και πορώδες δίκτυο υδροπηκτής [87].



Εικόνα 16: Υδροπηκτή CNCs/PVA μετά από τη διαδικασία freeze-drying

5.1 Χαρακτηρισμοί δειγμάτων

5.1.1 FT-IR Spectrum



Εικόνα 17: Διάγραμμα FT-IR των φύλλων αλόης.

Στην Εικόνα 17 παρουσιάζεται το φάσμα FTIR των δειγμάτων αλόης, στο οποίο ζώνες απορρόφησης εντοπίζονται γαρακτηριστικές που αντιστοιγούν σε συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες. Πιο αναλυτικά, η αιθερική ομάδα ROR ταυτοποιείται μέσω κορυφής στα 1055 cm⁻¹, ενώ η παρουσία της δευτεροταγούς αλκοόλης R-OH επιβεβαιώνεται από μια κορυφή στα 1256 cm⁻¹. Επιπλέον, μια χαρακτηριστική ζώνη στα 1423 cm⁻¹ αποδίδεται σε αρωματική ομάδα. Ιδιαίτερα αξιοσημείωτη είναι η απορρόφηση στα 1638 cm⁻¹, η οποία υποδεικνύει την ύπαρξη νιτρομάδας (NO₂) και ισχυρή τάνυση C=C, χαρακτηριστική ενώσεων βινυλαιθέρα και αλοΐνης που εντοπίζονται στο τζελ της αλόης. Τέλος, χαρακτηριστικές κορυφές στο εύρος 3460-2922 cm⁻¹ σχετίζονται με δονήσεις τάνυσης των δεσμών OH και CH, που είναι τυπικές για τους πολυσακχαρίτες.



Εικόνα 18: Διάγραμμα FT-IR κυτταρίνης.

Στην Εικόνα 18, η ευρεία ζώνη γύρω στα 3460 cm⁻¹ αποδίδεται στις υδροξυλομάδες εντός των πολυσακχαριτών και αντικατοπτρίζει τη δημιουργία ενδομοριακών και διαμοριακών δεσμών υδρογόνου, ειδικά στη δομή της κυτταρίνης. Ζώνες που αποδίδονται σε δομικά χαρακτηριστικά της κυτταρίνης εμφανίζονται μεταξύ 1640–900 cm⁻¹, με σημαντική κορυφή στα 1641 cm⁻¹, πιθανότατα συνδεόμενη με μόρια νερού απορροφημένα στη δομή της κυτταρίνης. Επιπρόσθετες ζώνες στα 1446, 1360, 1059 και 750 cm⁻¹ σχετίζονται με δονήσεις τάνυσης και κάμψης δεσμών -CH₂, -CH, -OH και CO εντός της μήτρας της κυτταρίνης [88].

Η Εικόνα 19 παρουσιάζει το φάσμα FTIR της καθαρής σκόνης πολύ(βινυλικής αλκοόλης) (PVA), στο οποίο διακρίνονται χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης που συνδέονται με τις δομικές και χημικές ιδιότητες του υλικού. Συγκεκριμένα, η κορυφή στα 3469 cm⁻¹ αποδίδεται στις δονήσεις τάνυσης των δεσμών Ο–Η, που είναι ενδεικτικές της παρουσίας υδροξυλομάδων.



Εικόνα 19: Διάγραμμα FT-IR σκόνης εμπορικού PVA.

Η κορυφή στα 2948 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε ασύμμετρη τάνυση του CH₂, ενώ στα 1740 cm⁻¹ ανιχνεύεται απορρόφηση που σχετίζεται με την παρουσία νερού, πιθανώς λόγω υγρασίας που απορροφήθηκε από το υλικό. Στην περιοχή των 1570 cm⁻¹ παρατηρείται ζώνη κάμψης του CH₂, ενώ στα 1379 cm⁻¹ σημειώνεται εμφάνιση των ομάδων OH σε συνδυασμό με CH. Επιπλέον, η κορυφή στα 1269 cm⁻¹ αποδίδεται στη διάταση της ομάδας C–O, που συνδέεται με την κρυσταλλική αλληλουχία της δομής του PVA. Στα 1095 cm⁻¹, εντοπίζεται απορρόφηση που υποδηλώνει τη διάταση των δεσμών C=O και την κάμψη των δεσμών OH, χαρακτηριστικά της άμορφης φάσης του PVA. Αυτές οι ζώνες υπογραμμίζουν τη σύνθετη χημική φύση του PVA, με την κρυσταλλική και την άμορφη φάση να αντανακλούν τη διφασική του δομή. Επιπλέον, η υδροφιλική φύση του υλικού ενισχύεται από την έντονη συμμετοχή υδροξυλομάδων και την απορρόφηση νερού, καθιστώντας το PVA ιδανικό για ποικίλες εφαρμογές που απαιτούν ικανότητα δέσμευσης υγρασίας ή χημική ευελιξία [89].



Εικόνα 20: Διάγραμμα FT-IR υδροπηκτής CNCs/PVA.

Στην Εικόνα 20, απεικονίζεται το φάσμα FTIR της υδρογέλης PVA/CNC, στο οποίο εντοπίζονται χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης που παρέχουν πληροφορίες για τις δομικές και χημικές αλληλεπιδράσεις εντός του υλικού. Μια έντονη ζώνη γύρω στα 3443 cm⁻¹ είναι εμφανής σε όλα τα φάσματα, αποδίδοντας τις δονήσεις τάνυσης των ελεύθερων υδροζυλομάδων (O–H). Αυτή η ζώνη σχετίζεται κυρίως με τους ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου στο PVA, καθώς και με τους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζονται μετατόπιση της ζώνης προς υψηλότερους κυματάριθμους, φαινόμενο που υποδεικνύει την ενίσχυση των αλληλεπιδράσεων υδρογόνου. Στην περιοχή των 2945 cm⁻¹, ανιχνεύονται δονήσεις τάνυσης CH από ομάδες αλκυλίου, οι οποίες είναι κοινές σε όλες τις συνθέσεις της υδροπηκτής. Μια χαρακτηριστική κορυφή στα 1732 cm⁻¹ συνδέεται με τάνυση C=O και αποδίδεται στις υπολειμματικές οξικές ομάδες της μήτρας PVA. Ωστόσο, η ένταση αυτής της ζώνης μειώνεται με την προσθήκη CNC, γεγονός που πιθανώς αντανακλά το σχηματισμό νέων δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων PVA και CNC, υποδεικνύοντας μια

τροποποίηση της μικροδομής του υλικού. Η ζώνη στα 1261 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε δονήσεις τάνυσης των δεσμών C–O, με τη μειωμένη έντασή της να υποδεικνύει περαιτέρω τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις δεσμού υδρογόνου μεταξύ του PVA και του CNC. Επιπλέον, η κορυφή στα 1438 cm⁻¹ αποδίδεται σε δονήσεις παραμόρφωσης CH, ενώ η κορυφή στα 1121 cm⁻¹ πιθανότατα συνδέεται με κάμψη CH στις ομάδες CH₂ [90]. Συνολικά, οι παρατηρούμενες ζώνες επιβεβαιώνουν την ύπαρξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του PVA και του CNC, οι οποίες διαδραματίζουν καίριο ρόλο στη σταθερότητα και τις μηχανικές ιδιότητες της υδροπηκτής. Η ενίσχυση αυτών των αλληλεπιδράσεων την καθιστά ιδιαίτερα κατάλληλη για εφαρμογές όπου απαιτούνται βελτιωμένα μηχανικά χαρακτηριστικά και αυξημένη σταθερότητα.





Εικόνα 21: Διάγραμμα XRD των φύλλων αλόης.



Εικόνα 22: Διάγραμμα XRD κυτταρίνης.

Η ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD) των φύλλων της αλόης αποκαλύπτει τυπικά κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική δομή των υλικών που υπάργουν στα φύλλα. Τα φύλλα της αλόης βέρα αποτελούνται από διάφορες ενώσεις, όπως η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη, η λιγνίνη και άλλοι πολυσακγαρίτες. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) μπορεί να αποκαλύψει χαρακτηριστικές κορυφές που σχετίζονται με τα κρυσταλλικά συστατικά του δείγματος, όπως η κυτταρίνη. Στην Εικόνα 21, οι κορυφές αυτές εντοπίζονται γύρω στις τιμές 20 15°, 22° 24° και 31°, υποδεικνύουν οργανικές και ανόργανες ενώσεις που υπάρχουν εντός του δείγματος. Η κορυφή στους 15 ° θα μπορούσε να υποδεικνύει την παρουσία κυτταρίνης ή άμορφου οργανικού υλικού, καθώς οι πολυσακχαρίτες στην αλόη βέρα μπορεί να συμβάλλουν σε κορυφές χαμηλότερης γωνίας. Αυτό υποδηλώνει ότι η δομική σύνθεση του κυτταρικού τοιχώματος του φυτού ή άλλων ενώσεων που βασίζονται σε υδατάνθρακες μπορεί να επηρεάζουν το πρότυπο περίθλασης. Οι κορυφές στους 22 ° και 24 ° συνδέονται συνήθως με κυτταρίνη Ι ή κρυσταλλικούς πολυσακχαρίτες, οι οποίοι αποτελούν πρωτογενή συστατικά των φυτικών υλικών. Αυτές οι κορυφές αντικατοπτρίζουν τις οργανωμένες κρυσταλλικές περιοχές εντός των ινών κυτταρίνης, επιβεβαιώνοντας τη δομική ακεραιότητα του φυτικού υλικού. Η κορυφή στους 31 °

μπορεί να αντιστοιχεί σε δευτερεύον ανόργανο περιεχόμενο, όπως για παράδειγμα ενώσεις οξαλικού ασβεστίου. Η παρουσία αυτών των ενώσεων υποδεικνύει την πιθανή ύπαρξη βιο-μεταλλοποιημένων δομών που φυσικά απορροφώνται από το φυτό από το περιβάλλον του. [27]. Η ανάλυση XRD της κυτταρίνης αναδεικνύει την τυπική κρυσταλλική δομή της μέσω αιχμηρών κορυφών περίθλασης, που παρατηρούνται συνήθως στις γωνίες 2θ, 19°, 22° και 29,7°, κορυφές που επιβεβαιώνουν την ύπαρξη μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης, καθώς και μικρότερες κορυφές στους 36°,39°, που υποδεικνύουν άλλα οργανικά στοιχεία, Εικόνα 22. Αυτές οι κορυφές αποτελούν ενδείξεις για την κρυσταλλικότητα, το μέγεθος των κρυστάλλων και τον μοριακό προσανατολισμό της κυτταρίνης στο δείγμα. Αξιοσημείωτο είναι ότι η ένταση και η θέση αυτών των κορυφών παρέχουν κρίσιμες πληροφορίες για τη μικροδομή του υλικού. Η ανάλυση αυτών των δεδομένων επιτρέπει την ποσοτικοποίηση της κρυσταλλικότητας και την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη φυσική κατάσταση του δείγματος, όπως η αλληλεπίδραση μεταξύ των κρυσταλλικών και άμορφων φάσεων[91].



Εικόνα 23: Διάγραμμα XRD νανοκρυστάλλων κυτταρίνης.

Η Εικόνα 23 παρουσιάζει το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης, στο οποίο διακρίνονται χαρακτηριστικές ζώνες που αντανακλούν την ημι-κρυσταλλική φύση του υλικού. Μια έντονη κορυφή περίθλασης εντοπίζεται γύρω στις 22°, η οποία συνδέεται με την κρυσταλλική δομή της κυτταρίνης και αντιστοιχεί σε συγκεκριμένα κρυσταλλογραφικά επίπεδα. Αυτή η κορυφή αποτελεί βασικό δείκτη της υψηλής κρυσταλλικότητας του υλικού, αναδεικνύοντας την κανονικότητα στη διάταξη των μορίων κυτταρίνης. Παράλληλα, μια μικρότερη και ευρύτερη κορυφή εμφανίζεται γύρω στις 10°, που αντιπροσωπεύει το πλευρικό πακετάρισμα των αλυσίδων κυτταρίνης μέσα στις κρυσταλλικές περιοχές. Αυτές οι κορυφές υποδεικνύουν τη διατηρημένη δομή κυτταρίνης Ιβ, η οποία είναι χαρακτηριστική για τη νανοκυτταρίνη που προέρχεται από φυτικές πηγές. Αυτό το διάγραμμα XRD υπογραμμίζει την κρυσταλλική δομή των CNC, η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλή κρυσταλλικότητα και διακριτή δομική σειρά. Η ανάλυση αυτών των δεδομένων παρέχει κρίσιμες πληροφορίες για την εσωτερική δομή του υλικού, όπως το μέγεθος και την κατανομή των κρυσταλλικών και άμορφων ζωνών. Η ιδιαίτερη διάταξη αυτών των φάσεων επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των CNC, καθιστώντας τα κατάλληλα για εφαρμογές που απαιτούν υλικά με ισχυρές δομικές ιδιότητες. [92].



Εικόνα 24: Διάγραμμα XRD σκόνης εμπορικού PVA.

Στην Εικόνα 24 παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD) για σκόνη εμπορικής πολυ(βινυλικής αλκοόλης) (PVA). Από το διάγραμμα μπορεί να διαπιστωθεί ότι το εμπορικό PVA εμφανίζει χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης, η οποία εντοπίζεται στη 2θ γωνία 22°. Η κορυφή αυτή υποδεικνύει την ημι-κρυσταλλική φύση του υλικού. Η ύπαρξη της ημι-κρυσταλλικής δομής του PVA αποδίδεται στη δυνατότητά του να σχηματίζει τόσο ενδομοριακούς όσο και διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου. Αυτοί οι δεσμοί προκύπτουν από την παρουσία υδροξυλομάδων (-OH) κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας του PVA, οι οποίες προάγουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, δημιουργώντας περιοχές μερικής κρυσταλλικότητας. Οι περιοχές αυτές είναι υπεύθυνες για τις χαρακτηριστικές κορυφές που παρατηρούνται στο XRD.



Εικόνα 25: Διάγραμμα XRD υδροπηκτής CNC/PVA.

Η Εικόνα 25 απεικονίζει το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (XRD), το οποίο παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με εκείνο της σκόνης της εμπορικής πολύ (βινυλικής αλκοόλης) (PVA). Ωστόσο, παρατηρείται μια αξιοσημείωτη μείωση στην ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής περίθλασης στις 2θ = 22°, γεγονός που υποδηλώνει τη μείωση της κρυσταλλικότητας της υδροπηκτής. Η μείωση της έντασης

αυτής της κορυφής και, κατά συνέπεια, η μειωμένη κρυσταλλικότητα, οφείλεται στον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του PVA και των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης (CNCs). Αυτή η αλληλεπίδραση δεσμών υδρογόνου παρεμβαίνει στη φυσική τάση του PVA να κρυσταλλώνεται, καθώς οι υδροξυλομάδες του PVA δεσμεύονται με τις επιφάνειες των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης, περιορίζοντας την ανάπτυξη κρυσταλλικών περιοχών. Το φαινόμενο αυτό υποστηρίζει τη δομική τροποποίηση που υφίσταται το PVA μέσω της εισαγωγής των CNCs, οδηγώντας σε υλικά με πιο άμορφη δομή. Αυτή η μείωση της κρυσταλλικότητας μπορεί να έχει άμεσο αντίκτυπο στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες της υδροπηκτής, όπως η ευκαμψία, η διαφάνεια και η ικανότητα απορρόφησης υγρασίας [93].



5.1.3 Scanning Electron Microscopy

Εικόνα 26: Ανάλυση SEM των φύλλων αλόης.

Στην Εικόνα 26 παρουσιάζεται η άμορφη δομή και η μορφολογία της επιφάνειας του υλικού, φύλλων αλόης, όπως καταγράφηκε μέσω ανάλυσης Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Στη μικρογραφία διακρίνονται επιφανειακές οπές, οι

οποίες υποδηλώνουν το εγγενές πορώδες του υλικού. Αυτά τα χαρακτηριστικά αποκαλύπτουν μια επιφάνεια με έντονη πορώδη και ακανόνιστη υφή, που χαρακτηρίζεται από ετερογενή δομικά στοιχεία και ανομοιογενή κατανομή των μικροϊνών. Η λεύκανση του υλικού με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H2O2), η οποία εφαρμόστηκε μετά από υδροθερμική επεξεργασία, διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο στη βελτίωση της καθαρότητας και της δομής του. Αυτή η διαδικασία συμβάλλει στην απομάκρυνση της υπολειμματικής λιγνίνης και άλλων ακαθαρσιών, οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του υλικού. Επιπλέον, η αποσύνθεση που επιτυγγάνεται μέσω της λεύκανσης προάγει την ανάπτυξη μικροϊνών κυτταρίνης, ενισχύοντας περαιτέρω την πορώδη δομή και την επιφάνεια του υλικού. Η μορφολογία που καταγράφεται στις εικόνες SEM αναδεικνύει τη δυνατότητα αυτών των πορωδών δομών να υποστηρίζουν εφαρμογές που απαιτούν υλικά με υψηλή ειδική επιφάνεια, όπως απορροφητικά υλικά, συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης ουσιών και βιολογικά υποστρώματα. Το πορώδες και τα δομικά χαρακτηριστικά που παρατηρούνται μέσω της ανάλυσης υποδεικνύουν τη δυναμική του υλικού να προσαρμοστεί σε σύνθετες και απαιτητικές εφαρμογές [87].

Στην Εικόνα 27 παρουσιάζεται η πολυεπίπεδη δομή του υλικού, υποδεικνύοντας την παρουσία μικροϊνών κυτταρίνης. Η ανάλυση δείχνει ότι το υλικό εμφανίζει μια πιο λεία και ομοιόμορφη επιφάνεια ινιδίων, γεγονός που επιβεβαιώνει την αποτελεσματική αφαίρεση των μη κυτταρινικών συστατικών, όπως η λιγνίνη και οι ημικυτταρίνες. Αυτή η βελτίωση στη μορφολογία είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη βελτίωση της καθαρότητας και της απόδοσης του υλικού.

Η μορφολογική εξέταση των CNC είναι επίσης σημαντική, καθώς η πηγή της κυτταρίνης και η τεχνική υδρόλυσης που χρησιμοποιείται κατά την παραγωγή επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη διάσταση, τη δομή και τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Συγκεκριμένα, η διάμετρος, το μήκος και η κατανομή μεγέθους των νανοκυτταρινών καθορίζουν τις μηχανικές, θερμικές και χημικές τους ιδιότητες, γεγονός που τις καθιστά ιδιαίτερα ευέλικτες για πλήθος εφαρμογών.

68



Εικόνα 27: Ανάλυση SEM της κυτταρίνης.

Η παρουσία της πολυεπίπεδης δομής, σε συνδυασμό με την ομοιογένεια της επιφάνειας των ινιδίων, αναδεικνύει τις δυνατότητες του υλικού να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων, όπως στην παραγωγή σύνθετων υλικών, φιλτραρίσματος και βιοϊατρικών υποστρωμάτων. Επιπλέον, η καθαρή και οργανωμένη δομή των CNC βελτιστοποιεί τις δυνατότητες ενσωμάτωσής τους σε υλικά μήτρας, ενισχύοντας τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων συστημάτων [87].

Η Εικόνα 28 παρουσιάζει τη μορφολογία του δείγματος όπως καταγράφηκε μέσω ανάλυσης SEM, αποκαλύπτοντας χαρακτηριστικά ακανόνιστου σχήματος με ποικίλες διαστάσεις. Ορισμένες περιοχές εμφανίζουν συσσωματωμένη ή ομαδοποιημένη δομή, φαινόμενο που συνδέεται με τη διαδικασία ξήρανσης στον αέρα. Η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να προκαλέσει τη συμπίεση νάνοσωματιδίων, οδηγώντας στη δημιουργία πιο πυκνών και οργανωμένων σχηματισμών. Τα μεγέθη σωματιδίων κυμαίνονται περίπου μεταξύ 0,48 μm και 0,60 μm, όπως υποδεικνύεται από τις επικαλυπτόμενες μετρήσεις, μέγεθος χαρακτηριστικό εκείνου που αναμένεται στους



νανοκρυστάλλους κυτταρίνης, το οποίο είναι από 200 έως 600 nm.

Εικόνα 28: Ανάλυση SEM νανοκρυστάλλων κυτταρίνης.

Η τραχιά υφή της επιφάνειας, που διακρίνεται στα περιγράμματα, υποδεικνύει στενά πακεταρισμένο κρυσταλλικό υλικό. Αυτή η δομή μπορεί να αποδοθεί στη φυσική τάση των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης να αλληλεπιδρούν μέσω δυνάμεων Van der Waals και δεσμών υδρογόνου, προκαλώντας τη συσσωμάτωσή τους. Η παρουσία συσσωματώσεων, όπως παρατηρείται στην εικόνα, καλύπτει μεμονωμένους νανοκρυστάλλους, γεγονός που υποδεικνύει ότι η μέθοδος παρασκευής διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της τελικής μορφολογίας [87].

Συνολικά, η εικόνα SEM δείχνει ένα δείγμα με ετερογενή κατανομή σχημάτων και μεγεθών, χαρακτηριστικά που μπορεί να επηρεάζουν τη συνολική απόδοση του υλικού. Η ασυμμετρία στη μορφολογία υποδηλώνει την ανάγκη βελτιστοποίησης των συνθηκών παρασκευής, όπως η διαδικασία ξήρανσης, ώστε να μειωθεί η συσσωμάτωση και να εξασφαλιστεί η διατήρηση των ιδιοτήτων σε νανοκλίμακα. Παρά τις ανωμαλίες της επιφάνειας, αυτή η δομή μπορεί να προσφέρει μοναδικές ιδιότητες, όπως καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, καθιστώντας το υλικό κατάλληλο για ειδικές εφαρμογές.

Για τη μελέτη της εσωτερικής δομής της υδροπηκτής, το δείγμα ξηράνθηκε μέσω ψύξης, μια τεχνική που επιλέχθηκε για την αποφυγή συρρίκνωσης, διασφαλίζοντας έτσι τη διατήρηση της αρχικής μορφολογίας. Οι εικόνες 29,30 παρουσιάζουν τη μορφολογία της υδροπηκτής, αποκαλύπτοντας μια ανοικτή, διασυνδεδεμένη, συνεχή και μακροπορώδη δομή, χαρακτηριστική των υδροπηκτών με υψηλή ειδική επιφάνεια και βελτιωμένη απορροφητική ικανότητα. Συγκεκριμένα, η Εικόνα 29, δείχνει μικροσκοπικές προεκτάσεις που εκτείνονται από τα κυτταρικά τοιχώματα της μήτρας της υδροπηκτής. Αυτές οι προβολές, νανοκρυσταλοι κυτταρίνης (CNC), ενισχύουν την ιδιότητα της μήτρας να συνδέεται με άλλες δομές, προσφέροντας βελτιωμένη μηχανική αντοχή και ευστάθεια. Η ύπαρξή τους υποδηλώνει τη συμβολή τους στην ενίσχυση της μήτρας μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων.

Αντίθετα, στην Εικόνα 30, δεν παρατηρούνται παρόμοιες προεξοχές, γεγονός που ενδεχομένως υποδεικνύει διαφοροποιήσεις στη κατανομή ή την έκθεση των CNC εντός της δομής. Σε ορισμένες περιοχές, ωστόσο, εντοπίζονται μακρές ίνες που εκτείνονται διαμέσου πολλαπλών κυττάρων της μήτρας. Αυτές οι δομές μπορεί να σχετίζονται με αλληλοσυνδεδεμένα συστατικά της υδροπηκτής, τα οποία συμβάλλουν στην αντοχή και την ελαστικότητα του υλικού. Η παρουσία αυτών των μακροπορωδών δομών και μικροσκοπικών προεξοχών υπογραμμίζει τη δυνατότητα της υδροπηκτής να προσαρμόζεται σε εφαρμογές που απαιτούν υλικά με υψηλή διαπερατότητα, μηχανική ευστάθεια και ενισχυμένη απορροφητικότητα. Η ανάλυση SEM αποδεικνύει τη σημασία των CNC στη διαμόρφωση της δομής και των ιδιοτήτων της υδροπηκτής, προσφέροντας πολύτιμες πληροφορίες για την περαιτέρω βελτιστοποίηση της σύνθεσης και της διαδικασίας παρασκευής [87].


Εικόνα 29: Ανάλυση SEM υδροπηκτής CNC/PVA.



Εικόνα 30: Ανάλυση SEM υδροπηκτής CNC/PVA.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα και μελλοντικοί στόχοι

6.1 Συμπεράσματα

Η ερευνητική εργασία επικεντρώθηκε στην εξαγωγή κυτταρίνης από τα φύλλα του φυτού αλόης μέσω της μεθόδου υποβοήθησης μικροκυμάτων (Microwave-assisted extraction) καθώς και στην απομόνωση νανοκρυστάλλων κυτταρίνης (CNCs) χρησιμοποιώντας θειικό οξύ. Η μέθοδος υποβοήθησης μικροκυμάτων επιλέχθηκε για την εξαγωγή της κυτταρίνης λόγω της αποτελεσματικότητάς της στην επιτάχυνση της διαδικασίας εξαγωγής και στην μείωση του ενεργειακού κόστους. Η χρήση μικροκυμάτων επιτρέπει την ταχύτερη και πιο ομοιόμορφη θέρμανση του δείγματος, οδηγώντας σε αποδοτικότερη διάσπαση της κυτταρικής δομής και απελευθέρωση της κυτταρίνης.

Τα αποτελέσματα της εργασίας έδειξαν ότι η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα αποδοτική για την εξαγωγή υψηλής ποιότητας κυτταρίνης από τα φύλλα της αλόης. Η χημική ανάλυση των εξαγόμενων προϊόντων έδειξε ότι η κυτταρίνη που προέκυψε είχε υψηλό βαθμό καθαρότητας, επιβεβαιώνοντας την αποτελεσματικότητα της μεθόδου υποβοήθησης μικροκυμάτων.

Μετά την εξαγωγή της κυτταρίνης, η επεξεργασία με θειικό οξύ χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης. Η χρήση θειικού οξέος ως υδρολυτικού παράγοντα επιτρέπει την απομάκρυνση των άμορφων περιοχών της κυτταρίνης, αφήνοντας πίσω τις κρυσταλλικές περιοχές ως νανοκρυστάλλους. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή CNCs με υψηλή κρυσταλλικότητα και βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες.

Τέλος, με τους εξαγώμενους νανοκρυστάλλους κυτταρίνης συντέθηκε υδροπηκτή σε συνδυασμό με PVA και Βόρακα. Η ικανότητα βιοαποικοδόμησης του τελικού προϊόντος, η φυσική προέλευση των περισσότερων από τα πρόδρομα υλικά, η αξιοποίηση της φυτικής βιομάζας που διαφορετικά θα κατέληγε σε χωματερή, οι γνωστές αντιοξειδωτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες του φυτού της αλόης και η παρουσία των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης συμβάλλουν σστην οικονομική και φυσική βιωσιμότητα της διαδικασίας.

Η ανάλυση των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης μέσω μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων (SEM) και φασματοσκοπίας υπερύθρων (FTIR) επιβεβαίωσε την επιτυχία της απομόνωσης και τη δομική ακεραιότητα των CNCs. Οι νανοκρύσταλλοι

73

παρουσίασαν και ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους, καθιστώντας τους κατάλληλους για χρήση σε νανοσύνθετα υλικά, βιοϊατρικές εφαρμογές και ενισχυτικά μέσα.

Συνολικά, η εργασία κατέδειξε ότι η συνδυασμένη χρήση της μεθόδου υποβοήθησης μικροκυμάτων για την εξαγωγή κυτταρίνης και της επεξεργασίας με θειικό οξύ για την απομόνωση νανοκρυστάλλων κυτταρίνης είναι μια αποδοτική και αποτελεσματική προσέγγιση. Αυτή η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί ευρύτερα για την παραγωγή βιοϋλικών υψηλής ποιότητας από φυσικές πηγές, συμβάλλοντας στη βιωσιμότητα και την καινοτομία στη βιομηχανία υλικών.

6.2 Μελλοντικοί στόχοι

Οι μελλοντικοί στόχοι σχετικά με την εξαγωγή κυτταρίνης από αλόη και την απομόνωση νανοκρυστάλλων κυτταρίνης περιλαμβάνουν αρκετές κατευθύνσεις για περαιτέρω βελτίωση και επέκταση της μεθοδολογίας και των εφαρμογών. Πρώτον, η βελτιστοποίηση της διαδικασίας υποβοήθησης μικροκυμάτων θα μπορούσε να οδηγήσει σε ακόμη μεγαλύτερη απόδοση εξαγωγής και χαμηλότερο ενεργειακό κόστος. Αυτή η βελτίωση μπορεί να επιτευχθεί μέσω πειραμάτων που θα εξετάζουν διάφορες παραμέτρους, όπως η ισχύς των μικροκυμάτων, ο χρόνος επεξεργασίας και η συγκέντρωση του διαλύματος εξαγωγής. Η διερεύνηση αυτών των παραμέτρων μπορεί να αποκαλύψει βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας που θα μεγιστοποιήσουν την απόδοση και την αποδοτικότητα της διαδικασίας.

Επιπλέον, η περαιτέρω διερεύνηση της διαδικασίας απομόνωσης των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης με θειικό οξύ μπορεί να επικεντρωθεί στη βελτίωση της κρυσταλλικότητας και της ομοιομορφίας των παραγόμενων νανοκρυστάλλων. Βελτιώσεις σε αυτούς τους τομείς θα μπορούσαν να αυξήσουν την ποιότητα και τη συνεκτικότητα των νανοκρυστάλλων. Παράλληλα, η ανάπτυξη νέων μεθόδων που να μειώνουν την περιβαλλοντική επίπτωση της χρήσης θειικού οξέος είναι επίσης κρίσιμη. Η αντικατάσταση του θειικού οξέος με πιο φιλικές προς το περιβάλλον χημικές ουσίες ή η χρήση εναλλακτικών μεθόδων υδρόλυσης μπορεί να συμβάλει σημαντικά στη βιωσιμότητα της διαδικασίας.

Παράλληλα, θα ήταν σκόπιμο να διερευνηθούν οι εφαρμογές των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης σε διάφορους τομείς, όπως τα βιοϋλικά, τα νανοσύνθετα και οι βιοϊατρικές εφαρμογές. Η ενσωμάτωση των CNCs σε πολυμερικές μήτρες και η αξιολόγηση των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υλικών μπορεί να προσφέρει

74

νέα δεδομένα για τη βιομηχανική τους χρήση. Οι νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης μπορούν να ενισχύσουν σημαντικά τις ιδιότητες των πολυμερών, καθιστώντας τα πιο ανθεκτικά. Επιπλέον, οι βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως τα συστήματα ελεγχόμενης απελευθέρωσης φαρμάκων και οι βιοαπορροφήσιμες επιφάνειες εμφυτευμάτων, μπορούν να ωφεληθούν από τις μοναδικές ιδιότητες των CNCs.

Όσων αφορά την υδροπηκτή CNCs/PVA, το τελικό προϊόν είναι ένα νέο υλικό με όπου βιβλιογραφικά έχει δείξει ότι έχει αυξημένη αντοχή, σταθερότητα, καθώς και αντιμικροβιακά και αντιοξειδωτικά χαρακτηριστικά και αποτελεί πιθανό υποψήφιο για κυρίως για βιολογικές εφαρμογές. Μελλοντικά, μπορούν να πραγματοποιηθούν ερευνητικές δραστηριότητες σχετικά με την ικανότητα του υλικού να δεχθεί βιοδραστικές ενώσεις και να ελεγχθούν οι δυνατότητές του για ελεγχόμενη απελευθέρωση σε συστήματα χορήγησης φαρμάκων. Περαιτέρω αντιοξειδωτικές, αντιμικριβιακές και δοκιμές συντήρησης τροφίμων θα επιβεβαιώσουν την καταλληλότητα της για ενεργή συσκευασία τροφίμων καθώς και την επέκταση της διάρκειας ζωής τους. Αυτή η συνεχιζόμενη έρευνα θα αποδείξει περαιτέρω τη βιωσιμότητα της ως μια φιλική προς το περιβάλλον λύση.

Τέλος, η διεύρυνση της μελέτης σε άλλες φυσικές πηγές κυτταρίνης μπορεί να ανοίξει νέους δρόμους για την παραγωγή και εφαρμογή νανοκρυστάλλων κυτταρίνης. Η αναζήτηση και αξιοποίηση εναλλακτικών πηγών κυτταρίνης, όπως διαφορετικά φυτικά υλικά ή αγροτικά απόβλητα, μπορεί να προσφέρει νέες, βιώσιμες πρώτες ύλες για την παραγωγή νανοκρυστάλλων. Η εκτεταμένη μελέτη των ιδιοτήτων των νανοκρυστάλλων από διάφορες πηγές μπορεί να οδηγήσει στην ανακάλυψη μοναδικών χαρακτηριστικών που θα μπορούσαν να επεκτείνουν ακόμη περισσότερο τις εφαρμογές τους. Με την επίτευξη αυτών των στόχων, η έρευνα θα προχωρήσει σημαντικά προς τη δημιουργία βιώσιμων και αποδοτικών μεθόδων παραγωγής και εφαρμογής των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης, συμβάλλοντας στην εξέλιξη της επιστήμης των υλικών και της τεχνολογίας.

75

Βιβλιογραφία

- 1. Klemm, D., et al., *Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material.* Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(22): p. 3358-3393.
- 2. Habibi, Y., L.A. Lucia, and O.J. Rojas, *Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications.* Chemical Reviews, 2010. **110**(6): p. 3479-3500.
- 3. Martínez-Burgos, W.J., et al., *Aloe vera: From ancient knowledge to the patent and innovation landscape A review.* South African Journal of Botany, 2022. **147**: p. 993-1006.
- 4. Basannavar, S., R. Pothuraju, and R.k. Sharma, *Effect of Aloe vera (Aloe barbadensis Miller) on survivability, extent of proteolysis and ACE inhibition of potential probiotic cultures in fermented milk.* Journal of the science of food and agriculture, 2014. **94**.
- 5. Ghani, U., et al., *A Novel Approach towards Nutraceuticals and Biomedical Applications.* Scholars International Journal of Biochemistry, 2019.
- 6. Khatri, D., et al., *Attributes of Aloe vera gel and chitosan treatments on the quality and biochemical traits of post-harvest tomatoes.* Scientia Horticulturae, 2020. **259**: p. 108837.
- 7. Domiguez-Fernandez, R., J. c.-p.(2012). El gel aloe vera: estructura, composicion quimica prosesamiento, actividad biologica e importancia en la industria farmaceutica y alimentaria. Revista mexicana de ingenieria quimica: p. 23-43.
- 8. Rahman, S., P. Carter, and N. Bhattarai *Aloe Vera for Tissue Engineering Applications*. Journal of Functional Biomaterials, 2017. **8**, DOI: 10.3390/jfb8010006.
- 9. Quispe, C., et al., *Chemical Composition and Antioxidant Activity of Aloe vera from the Pica Oasis (Tarapacá, Chile) by UHPLC-Q/Orbitrap/MS/MS.* Journal of Chemistry, 2018. **2018**(1): p. 6123850.
- 10. Shakib, Z., et al., *Aloe vera as an herbal medicine in the treatment of metabolic syndrome: A review.* Phytother Res, 2019. **33**(10): p. 2649-2660.
- 11. Rahoui, W., et al., *Beneficial effects of Aloe vera gel on lipid profile, lipase activities and oxidant/antioxidant status in obese rats.* Journal of Functional Foods, 2018. **48**: p. 525-532.
- 12. Vinson, J.A., H. Al Kharrat, and L. Andreoli, *Effect of Aloe vera preparations on the human bioavailability of vitamins C and E.* Phytomedicine, 2005. **12**(10): p. 760-765.
- 13. Lopez-Cervantes, J., et al., *Antioxidant capacity, proximate composition, and lipid constituents of Aloe vera flowers.* Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants, 2018. **10**: p. 93-98.
- Etusim, P., et al., A Study on Antibacterial activities of Aloe vera Leaves, Stems and Roots on some selected organisms. Asian Journal of Research In Chemistry, 2013. 6(6): p. 570-572.
- 15. Eichhorn, S.J., et al., *Review: Current international research into cellulosic fibres and composites.* Journal of Materials Science, 2001. **36**(9): p. 2107-2131.
- 16. Serra, D.O., A.M. Richter, and R. Hengge, *Cellulose as an architectural element in spatially structured Escherichia coli biofilms*. J Bacteriol, 2013. **195**(24): p. 5540-54.
- 17. Fernandes, A.N., et al., *Nanostructure of cellulose microfibrils in spruce wood*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2011. **108**(47): p. E1195-E1203.
- Nakatsubo, F., H. Kamitakahara, and M. Hori, *Cationic Ring-Opening Polymerization* of 3,6-Di-O-benzyl-α-d-glucose 1,2,4-Orthopivalate and the First Chemical Synthesis of Cellulose. Journal of the American Chemical Society, 1996. 118(7): p. 1677-1681.
- Zugenmaier, P., Zugenmaier, P.: Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. Prog. Polym. Sci. 26, 1341-1417. Progress in Polymer Science, 2001.
 26: p. 1341-1417.
- Gardner, K.H. and J. Blackwell, *The structure of native cellulose*. Biopolymers, 1974.
 13(10): p. 1975-2001.
- 21. Costa, A.F.S., et al., *Production of Bacterial Cellulose by Gluconacetobacter hansenii* Using Corn Steep Liquor As Nutrient Sources. Front Microbiol, 2017. **8**: p. 2027.

- 22. Esa, F., S.M. Tasirin, and N.A. Rahman, *Overview of Bacterial Cellulose Production and Application*. Agriculture and Agricultural Science Procedia, 2014. **2**: p. 113-119.
- 23. Fischer, S., et al., *Properties and Applications of Cellulose Acetate*. Macromolecular Symposia, 2008. **262**(1): p. 89-96.
- 24. Murtaza, G., *Ethylcellulose microparticles: A review*. Acta poloniae pharmaceutica, 2012. **69**: p. 11-22.
- 25. Luchs, J.I., D.S. Nelinson, and J.I. Macy, *Efficacy of hydroxypropyl cellulose* ophthalmic inserts (LACRISERT) in subsets of patients with dry eye syndrome: findings from a patient registry. Cornea, 2010. **29**(12): p. 1417-27.
- 26. McDonald, M., et al., Correlating patient-reported response to hydroxypropyl cellulose ophthalmic insert (LACRISERT®) therapy with clinical outcomes: tools for predicting response. Curr Eye Res, 2010. **35**(10): p. 880-7.
- 27. Maciel, G.E., et al., *Carbon-13 NMR and order in cellulose*. Macromolecules, 1982. **15**(2): p. 686-687.
- 28. Chakrabarty, A. and Y. Teramoto, *Recent Advances in Nanocellulose Composites with Polymers: A Guide for Choosing Partners and How to Incorporate Them.* Polymers (Basel), 2018. **10**(5).
- 29. Mukherjee, S.M. and H.J. Woods, *X-ray and electron microscope studies of the degradation of cellulose by sulphuric acid.* Biochimica et Biophysica Acta, 1953. **10**: p. 499-511.
- 30. Pääkkö, M., et al., *Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels.* Biomacromolecules, 2007. **8**(6): p. 1934-1941.
- 31. Håkansson, H. and P. Ahlgren, *Acid hydrolysis of some industrial pulps: effect of hydrolysis conditions and raw material.* Cellulose, 2005. **12**(2): p. 177-183.
- 32. Elazzouzi-Hafraoui, S., et al., *The Shape and Size Distribution of Crystalline Nanoparticles Prepared by Acid Hydrolysis of Native Cellulose*. Biomacromolecules, 2008. **9**(1): p. 57-65.
- 33. Iwamoto, S., et al., *Elastic Modulus of Single Cellulose Microfibrils from Tunicate Measured by Atomic Force Microscopy*. Biomacromolecules, 2009. **10**(9): p. 2571-2576.
- 34. Araki, J., et al., Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension. Journal of Wood Science, 1999. **45**(3): p. 258-261.
- 35. Zaman, M., et al., *Synthesis and characterization of cationically modified nanocrystalline cellulose*. Carbohydr Polym, 2012. **89**(1): p. 163-70.
- 36. Montanari, S., et al., *Topochemistry of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Resulting From TEMPO-Mediated Oxidation*. Macromolecules, 2005. **38**.
- Siqueira, G., J. Bras, and A. Dufresne, Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites. Biomacromolecules, 2009. 10(2): p. 425-432.
- Taheri, A. and M. Mohammadi, *The Use of Cellulose Nanocrystals for Potential Application in Topical Delivery of Hydroquinone*. Chem Biol Drug Des, 2015. 86(1): p. 102-6.
- 39. Valo, H., et al., *Drug release from nanoparticles embedded in four different nanofibrillar cellulose aerogels.* Eur J Pharm Sci, 2013. **50**(1): p. 69-77.
- 40. Kalashnikova, I., et al., *Modulation of Cellulose Nanocrystals Amphiphilic Properties* to Stabilize Oil/Water Interface. Biomacromolecules, 2012. **13**(1): p. 267-275.
- 41. Mathew, A.P. and A. Dufresne, *Morphological Investigation of Nanocomposites from Sorbitol Plasticized Starch and Tunicin Whiskers*. Biomacromolecules, 2002. **3**(3): p. 609-617.
- 42. Choi, Y. and J. Simonsen, *Cellulose nanocrystal-filled carboxymethyl cellulose nanocomposites*. J Nanosci Nanotechnol, 2006. **6**(3): p. 633-9.

- 43. George, J., et al., Augmented properties of PVA hybrid nanocomposites containing cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. Journal of Materials Chemistry, 2012.
 22(42): p. 22433-22439.
- 44. Cao, X., H. Dong, and C.M. Li, *New Nanocomposite Materials Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals in Waterborne Polyurethane*. Biomacromolecules, 2007. **8**(3): p. 899-904.
- 45. Hubbe, M., et al., *Cellulosic nanocomposites: A review.* BioResources, 2008. **3**.
- Habibi, Y., et al., Bionanocomposites based on poly(ε-caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. Journal of Materials Chemistry, 2008.
 18(41): p. 5002-5010.
- 47. Azizi Samir, M.A.S., F. Alloin, and A. Dufresne, *Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field.* Biomacromolecules, 2005. 6(2): p. 612-626.
- 48. Henriksson, M., et al., *Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness*. Biomacromolecules, 2008. **9**(6): p. 1579-1585.
- 49. Svagan, A.J., M.A.S.A. Samir, and L.A. Berglund, *Biomimetic Foams of High Mechanical Performance Based on Nanostructured Cell Walls Reinforced by Native Cellulose Nanofibrils*. Advanced Materials, 2008. **20**(7): p. 1263-1269.
- 50. Dong, S. and M. Roman, *Fluorescently labeled cellulose nanocrystals for bioimaging applications*. J Am Chem Soc, 2007. **129**(45): p. 13810-1.
- 51. Hoeger, I., et al., Ultrathin film coatings of aligned cellulose nanocrystals from a convective-shear assembly system and their surface mechanical properties. Soft Matter, 2011. 7(5): p. 1957-1967.
- 52. Wan, W., et al., Bacterial Cellulose and Its Nanocomposites for Biomedical Applications. 2006. p. 221-241.
- 53. Paralikar, S.A., J. Simonsen, and J. Lombardi, *Poly(vinyl alcohol)/cellulose* nanocrystal barrier membranes. Journal of Membrane Science, 2008. **320**(1): p. 248-258.
- 54. Lange, J. and Y. Wyser, *Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging—a review.* Packaging Technology and Science, 2003. **16**(4): p. 149-158.
- 55. Wang, K., et al., *Steam Explosion*. 2015. p. 75-104.
- 56. Kumar, P., et al., *Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production*. Ind. Eng. Chem. Res., 2009. **48**: p. 3713-3729.
- 57. Hahn-Hägerdal, B., et al., *Bio-ethanol--the fuel of tomorrow from the residues of today.* Trends Biotechnol, 2006. **24**(12): p. 549-56.
- 58. Agbor, V.B., et al., *Biomass pretreatment: fundamentals toward application*. Biotechnol Adv, 2011. **29**(6): p. 675-85.
- 59. Chandra, R.P., V. Arantes, and J. Saddler, *Steam pretreatment of agricultural residues facilitates hemicellulose recovery while enhancing enzyme accessibility to cellulose*. Bioresour Technol, 2015. **185**: p. 302-7.
- 60. Bozell, J., *An evolution from pretreatment to fractionation will enable successful development of the integrated biorefinery.* BioResources, 2010. **5**: p. 1326-1327.
- 61. Dekker, R.F.H. and A.F.A. Wallis, *Enzymic saccharification of sugarcane bagasse* pretreated by autohydrolysis-steam explosion. Biotechnology and Bioengineering, 1983. **25**(12): p. 3027-3048.
- 62. Abatzoglou, N., et al., *Phenomenological kinetics of complex systems: the development* of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation. Chemical Engineering Science, 1992. **47**(5): p. 1109-1122.
- 63. Jeoh, T. Steam Explosion Pretreatment of Cotton Gin Waste for Fuel Ethanol Production. 1998.
- 64. Qing, Q., B. Yang, and C.E. Wyman, *Xylooligomers are strong inhibitors of cellulose hydrolysis by enzymes.* Bioresource Technology, 2010. **101**(24): p. 9624-9630.
- 65. Sanchez, B. and J. Bautista, *Effects of furfural and 5-hydroxymethylfurfural on the fermentation of Saccharomyces cerevisiae and biomass production from Candida guilliermondii.* Enzyme and Microbial Technology, 1988. **10**(5): p. 315-318.

- 66. Zimbardi, F., et al., Steam Explosion of Straw in Batch and Continuous Systems, in Twentieth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals: Presented as Volumes 77–79 of Applied Biochemistry and Biotechnology Proceedings of the Twentieth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals Held May 3–7, 1998, Gatlinburg, Tennessee, B.H. Davison and M. Finkelstein, Editors. 1999, Humana Press: Totowa, NJ. p. 117-125.
- 67. De Bari, I., et al., *Ethanol production at flask and pilot scale from concentrated slurries of steam-exploded aspen.* Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002. **41**(7): p. 1745-1753.
- 68. Rubin, E.M., *Genomics of cellulosic biofuels*. Nature, 2008. **454**(7206): p. 841-845.
- 69. V. González-de-Peredo, A., et al. *Optimization of a Microwave Assisted Extraction Method for Maximum Flavonols and Antioxidant Activity of Onion Extracts.* Antioxidants, 2022. **11**, DOI: 10.3390/antiox11122393.
- 70. Allende, S., G. Brodie, and M.V. Jacob, *Breakdown of biomass for energy applications using microwave pyrolysis: A technological review.* Environ Res, 2023. **226**: p. 115619.
- 71. Zhou, J., Y. Li, and D. Li, *A new concept to improve microwave heating uniformity through data-driven process modelling*. 2019.
- 72. Gawande, M.B., et al., *Microwave-Assisted Chemistry: Synthetic Applications for Rapid Assembly of Nanomaterials and Organics.* Accounts of Chemical Research, 2014. **47**(4): p. 1338-1348.
- 73. Uddin, M.S., et al., *Techniques for the extraction of phytosterols and their benefits in human health: a review.* Separation Science and Technology (Philadelphia), 2018. **53**: p. 2206-2223.
- 74. Lucchesi, M.E., F. Chemat, and J. Smadja, *Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation.* J Chromatogr A, 2004. **1043**(2): p. 323-7.
- 75. Rosa, R., E. Ferrari, and P. Veronesi, *From Field to Shelf: How Microwave-Assisted Extraction Techniques Foster an Integrated Green Approach.* Emerging Microwave Technologies in Industrial, Agricultural, Medical and Food Processing, 2018.
- 76. Pan, X., G. Niu, and H. Liu, *Comparison of microwave-assisted extraction and conventional extraction techniques for the extraction of tanshinones from Salvia miltiorrhiza bunge*. Biochemical Engineering Journal, 2002. **12**(1): p. 71-77.
- 77. Abed, K., Effect of Microwave Power on the Yield of Essential Oil from Lavender. مجلة
 5.2020 : الجامعة الأسمرية: العلوم التطبيقية, 2020: p. 35-53.
- 78. Zhang, H.-F., X.-H. Yang, and Y. Wang, *Microwave assisted extraction of secondary metabolites from plants: Current status and future directions.* Trends in Food Science & Technology - TRENDS FOOD SCI TECHNOL, 2011. 22.
- 79. Xia, E.Q., et al., *Microwave-assisted extraction of oxymatrine from Sophora flavescens*. Molecules, 2011. **16**(9): p. 7391-400.
- 80. Wong, J.C.J. and E. Nillian, *Microwave-assisted extraction of bioactive compounds* from Sarawak Liberica sp. coffee pulp: Statistical optimization and comparison with conventional methods. Food Sci Nutr, 2023. **11**(9): p. 5364-5378.
- 81. Bunaciu, A.A., E.g. Udriștioiu, and H.Y. Aboul-Enein, *X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications.* Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2015. **45**(4): p. 289-299.
- 82. Tomoda, B.T., et al., *Chapter 3 Characterization of biopolymer membranes and films: Physicochemical, mechanical, barrier, and biological properties,* in *Biopolymer Membranes and Films,* M.A. de Moraes, C.F. da Silva, and R.S. Vieira, Editors. 2020, Elsevier. p. 67-95.
- 83. Verma, G., *4 Characterization techniques*, in *Nanostructures*, G. Verma, Editor. 2023, Elsevier. p. 97-141.
- 84. Szynkowska, M.I., *MICROSCOPY TECHNIQUES* | *Scanning Electron Microscopy*, in *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, P. Worsfold, A. Townshend, and C. Poole, Editors. 2005, Elsevier: Oxford. p. 134-143.

- 85. Cai, Z., et al., Chapter 1 Introduction, in Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications, X. Wang and X. Chen, Editors. 2019, Elsevier. p. 1-36.
- 86. de Assumpção Pereira-da-Silva, M. and F.A. Ferri, *1 Scanning Electron Microscopy*, in *Nanocharacterization Techniques*, A.L. Da Róz, et al., Editors. 2017, William Andrew Publishing. p. 1-35.
- 87. Triantafyllou, E., et al., *Microwave-Assisted Extraction of Cellulose from Aloe Vera Plant Residue and Preparation of Cellulose Nanocrystal–Poly(vinyl alcohol) Hydrogels.* Molecules, 2024. **29**(24): p. 6012.
- 88. Abbasi Moud, A., et al., *Viscoelastic properties of poly (vinyl alcohol) hydrogels with cellulose nanocrystals fabricated through sodium chloride addition: Rheological evidence of double network formation.* Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2020. **609**.
- 89. Deleanu, I., et al., *Potassium sorbate release from poly(vinyl alcohol)–bacterial cellulose films*. Chemical Papers, 2012. **66**: p. 138–143.
- 90. Putri, L. and R. Ratnawulan, *Analysis of Aloe vera Nano Powder (Aloe vera L.) using X-Ray Diffraction (XRD)*. Journal of Physics: Conference Series, 2023. **2582**: p. 012029.
- 91. Gong, J., et al., *Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources* with various polymorphs. RSC Advances, 2017. 7(53): p. 33486-33493.
- 92. Thakur, M., et al., Process optimization for the production of cellulose nanocrystals from rice straw derived α-cellulose. Materials Science for Energy Technologies, 2020.
 3.
- 93. Jayaramudu, T., et al., *Electroactive Hydrogels Made with Polyvinyl Alcohol/Cellulose Nanocrystals*. Materials (Basel), 2018. **11**(9).