



## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# «Παραγωγή Νανοκυτταρίνης από Λιγνοκυτταρινική Βιομάζα μέσω Ανάπτυξης Ήπιας Χημικής και Εναλλακτικής Μηχανικής Μεθόδου Επεξεργασίας»

**ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ: Αχιλλέας Γεώργιος Τίσιουκ**

**ΑΕΜ: 176**

Συνεπιβλέπων Α: Πενλόγλου Γιάννης

Συνεπιβλέπων Β: Καλογιάννης Κωνσταντίνος

Επόπτες:

α) Αμανατίδου Ελισάβετ

ΚΟΖΑΝΗ, 06/10/2022



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα διπλωματική εργασία κατέστη δυνατή χάρις στην άψογη συνεργασία με τους επιβλέποντες Καθηγητές κυρίους Καλογιάννη Κωνσταντίνο και Πενλόγλου Γιάννη. Τους ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν πρώτα αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα και στη συνέχεια για την επιστημονική τους καθοδήγηση, τις υποδείξεις τους, την επιμονή τους, το αμείωτο ενδιαφέρον τους καθώς και την υποστήριξή τους από την έναρξη έως και το τέλος της συνεργασίας μας. Επίσης, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στο προσωπικό του ερευνητικού κέντρου ΕΚΕΤΑ που μου προσέφερε απλόχερα τη βοήθεια του, την υποστήριξή του και την τεχνογνωσία του για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια μου για όλη τη στήριξη, τη συμπαράσταση και την κατανόηση τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.



## Περιεχόμενα

Κεφάλαιο	Σελίδα
Περιεχόμενα . . . . .	1
Κατάλογος Σχημάτων . . . . .	2
Κατάλογος Πινάκων. . . . .	5
Περίληψη-Λέξεις Κλειδιά. . . . .	6
Abstract-Keywords. . . . .	7
<b>1. Εισαγωγή</b> . . . . .	7
1.1 Η Νανοκυτταρίνη ως Σύγχρονο Υλικό . . . . .	7
1.2 Ερευνητικά Κίνητρα, Στόχοι και Καινοτομία . . . . .	9
1.3 Διάρθρωση της Εργασίας . . . . .	11
<b>2. Νανοκυτταρίνη</b> . . . . .	14
2.1 Γενικά – Ιστορικά Στοιχεία . . . . .	14
2.2 Πηγές Βιομάζας . . . . .	16
2.3 Μέθοδοι Παραγωγής Νανοκυτταρίνης . . . . .	22
2.4 Ιδιότητες Νανοκυτταρίνης . . . . .	27
2.5 Σημαντικότερες Εφαρμογές Νανοκυτταρίνης . . . . .	28
<b>3. Υλικά και Μέθοδοι</b> . . . . .	36
3.1 Γενικά Χαρακτηριστικά . . . . .	36
3.2 Προετοιμασία Βιομάζας . . . . .	38
3.3 Παραγωγή Διαλυμάτων και Αντιδραστηρίων . . . . .	38
3.4 Πρωτόκολλο Χημικής Επεξεργασίας . . . . .	39
3.5 Στατιστικός Σχεδιασμός Πειραμάτων. . . . .	42
3.6 Πρωτόκολλα Επεξεργασίας με Μηχανική Μέθοδο . . . . .	43
3.7 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού . . . . .	46
<b>4. Αποτελέσματα και Συζήτηση.</b> . . . . .	48
4.1 Σχεδιασμός Χημικής Μεθόδου . . . . .	48
4.2 Αποτελέσματα Στατιστικού Σχεδιασμού Πειραμάτων . . . . .	49
4.3 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Νανοκυτταρίνης. . . . .	57
4.4 Αποτελέσματα Μηχανικής Επεξεργασίας . . . . .	68
<b>5. Συμπεράσματα και Προτάσεις</b> . . . . .	75
<b>6. Βιβλιογραφία.</b> . . . . .	77

## Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα	Σελίδα
1.1 Απομόνωση και μετατροπή φυτικής κυτταρίνης σε νανοκυτταρίνη.	7
1.2 Σημαντικότερες ιδιότητες της νανοκυτταρίνης	8
1.3 Σημαντικότερες εφαρμογές της νανοκυτταρίνης	9
2.1 Αρχαίος αιγυπτιακός πάπυρος 1279 – 1213 π.Χ.	14
2.2 Είδη ρουχισμού από φυτικές ίνες (Σαμόα, Ταϊτή και Κονγκό 1868 – 1883)	15
2.3 Κύριες μέθοδοι επεξεργασίας και μετατροπής διαφορετικών πηγών βιομάζας σε βιοϋλικά και βιοενέργεια	17
2.4 Οι χημικοί δεσμοί που επαναλαμβάνονται σε ένα μόριο κυτταρίνης	18
2.5 Θέση και διάταξη μικροϊνιδίων κυτταρίνης στο φυτικό κυτταρικό τοίχωμα	19
2.6 Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου κάθετης (α) και εγκάρσιας (β) τομής της φυτικής ίνας του φυτού <i>Synghonanthus nitens</i>	20
2.7 Φωτογραφίες του φυτού φαλαρίδα	21
2.8 Ποσοστιαία σύσταση των δομικών συστατικών της φυτικής ίνας της φαλαρίδας	22
2.9 Φωτογραφίες SEM από (α) μη επεξεργασμένες ίνες φλοιού ρυζιού, (β) αλκαλικά επεξεργασμένες ίνες και (γ) ίνες που έχουν υποστεί λεύκανση.	23
2.10 Φωτογραφίες SEM από (α) μη επεξεργασμένες ίνες από κενάφ, (β) αλκαλικά επεξεργασμένες ίνες και (γ) ίνες από κενάφ που έχουν υποστεί λεύκανση	24
2.11 Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου δείγματος φαλαρίδας που έχει υποστεί αλκαλική επεξεργασία	24
2.12 Εικόνα SEM έπειτα από αποδόμηση βιομάζας με ατμό	25
2.13 Σχεδιάγραμμα προσομοίωσης άλεσης σε πλανητικό μύλο σφαιριδίων	26
2.14 Φωτογραφίες SEM φυτικών ινών σιζάλ, μπαμπού, καρύδα και κενάφ	29
2.15 Φωτογραφίες SEM συνθετικών ινών γυαλιού, άνθρακα και αραμιδίου	29
2.16 Παραγωγή και δοκιμασίες αγωγίμου χαρτιού από ίνες νανοκυτταρίνης	30
2.17 Εφαρμογή βερνικιού με νανοκρυστάλλους κυτταρίνης σε κομμάτια ξύλου.	30
2.18 Αεροτζέλ κυτταρίνης από ίνες βαμβακιού και αεροτζέλ κυτταρίνης από βακτηριακή σύνθεση	31
2.19 Μεμβράνη από μικροϊνίδια κυτταρίνης	32
2.20 Φωτοβολταϊκό πάνελ τυλιγμένο σε ένα κλαδί δέντρου διαμέτρου 3 mm (αριστερά) και εύκαμπτη οθόνη από νανοκυτταρίνη (δεξιά)	33
2.21 (α) Αισθητήρες εφαρμοσμένοι σε γάντι ανίχνευση κίνησης, (β) Αισθητήρες βιολογικής αποσύνθεσης τροφών για ψάρι και κρέας	33
2.22 (α) Οστά νανοκυτταρίνης, (β) μηνίσκος, (γ) διάφραγμα μύτης, (δ) βαλβίδα καρδιάς, (ε) μόσχευμα φλέβας, (f) χόνδρος και (g) νευροσωλήνας	34
2.23 Επιδερμική εφαρμογή hydrogel νανοκυτταρίνης σε έγκαυμα (αριστερά) και μηχανικές καταπονήσεις hydrogel χωρίς και με νανοκυτταρίνη (δεξιά)	34
3.1 Δείγματα βιομάζας έπειτα από το δεύτερο στάδιο αλκαλικής επεξεργασίας (αριστερά) και έπειτα από το πρώτο στάδιο λεύκανσης (δεξιά)	37
3.2 Διαλύματα που περιέχουν εναιωρήματα επεξεργασμένης βιομάζας.	40
3.3 Δείγματα βιομάζας έπειτα από λεύκανση στους 50 °C (7), 60 °C (5) και 70 °C (6).	41
3.4 Εναλλακτικά σενάρια παραγωγής νανοκυτταρίνης, μέσω μηχανικής άλεσης	

	σε σφαιρόμυλο ή/και όξινη υδρόλυση της λευκασμένης βιομάζας .	44
3.5	Πλανητικός μύλος σφαιριδίων για την άλεση της λευκασμένης ή υδρολυμένης λιγνοκυτταρινικής βιομάζας .	45
4.1	Διάγραμμα κύριων επιδράσεων (main effects plot) των επιλεγμένων παραμέτρων στην κρυσταλλικότητα της νανοκυτταρίνης .	51
4.2	Ποσοστιαία συνεισφορά των επιλεγμένων παραμέτρων στη διακύμανση της κρυσταλλικότητας της νανοκυτταρίνης .	52
4.3	Ανάλυση ευαισθησίας της επίδρασης των επιλεγμένων παραμέτρων στη μεταβολή της κρυσταλλικότητας της νανοκυτταρίνης .	53
4.4	Διαγράμματα περιγράμματος επιφανειών (contour plot, επάνω) και απόκρισης επιφανειών (response surface plot, κάτω) για την αλληλεπίδραση του χρόνου αλκαλικής επεξεργασίας με τη θερμοκρασία λεύκανσης.	54
4.5	Διαγράμματα περιγράμματος επιφανειών (contour plot, επάνω) και απόκρισης επιφανειών (response surface plot, κάτω) για την αλληλεπίδραση του χρόνου αλκαλικής επεξεργασίας με τη θερμοκρασία όξινης υδρόλυσης .	55
4.6	Διαγράμματα περιγράμματος επιφανειών (contour plot, επάνω) και απόκρισης επιφανειών (response surface plot, κάτω) για την αλληλεπίδραση της θερμοκρασίας λεύκανσης με τη θερμοκρασία όξινης υδρόλυσης .	56
4.7	Διαγράμματα DSC για τη βιομάζα χωρίς καμία επεξεργασία (επάνω) και το Δείγμα #2 νανοκυτταρίνης (κάτω) .	59
4.8	Διάγραμμα FTIR του δείγματος βιομάζας που δεν έχει υποστεί επεξεργασία	61
4.9	Διάγραμμα FTIR του Δείγματος #5 έπειτα από αλκαλική επεξεργασία .	61
4.10	Διάγραμμα FTIR του Δείγματος #4 έπειτα από τη διεργασία λεύκανσης .	62
4.11	Διαγράμματα FTIR της βιομάζας της φαλαρίδας χωρίς κάποια επεξεργασία (Raw Biomass), του Δείγματος #9 έπειτα από τη διεργασία αλκαλικής επεξεργασίας (S9_Alkali) και του Δείγματος #9 έπειτα από τη διεργασία λεύκανσης (S9_Bleaching) .	63
4.12	Εικόνες SEM της βιομάζας της φαλαρίδας πριν από τη χημική επεξεργασία .	64
4.13	Εικόνες SEM της παραγόμενης νανοκυτταρίνης για το Δείγμα #3 (επάνω σειρά), το Δείγμα #6 (μεσαία σειρά) και το Δείγμα #9 (κάτω σειρά) .	65
4.14	Εικόνες SEM νανοκυτταρίνης από τους Lu et al. (2013) με πρώτη ύλη γλυκοπατάτα (αριστερά) και από φαλαρίδα (παρούσα εργασία, Δείγμα #7)	67
4.15	Εικόνες SEM νανοκυτταρίνης από τους Pandi et al. (2021) με πρώτη ύλη ίνες βαμβακιού (αριστερά) και από φαλαρίδας (παρούσα εργασία, Δείγμα #6) .	67
4.16	Διάγραμμα FTIR του Δείγματος Β που έχει υποστεί όξινη υδρόλυση και άλεση σε μύλο σφαιριδίων .	69
4.17	Διαγράμματα FTIR της βιομάζας της φαλαρίδας χωρίς κάποια επεξεργασία (Raw Biomass) και του Δείγματος Γ έπειτα από τη διεργασία αλκαλικής επεξεργασίας (NC_Alkali), έπειτα από τη διεργασία λεύκανσης (NC_Bleached) και έπειτα από τη διεργασία της άλεσης με σφαιρίδια (NC_Ball_milled) .	70
4.18	Εικόνες SEM της παραγόμενης νανοκυτταρίνης για το Δείγμα Β (επάνω σειρά) και το Δείγμα Γ (κάτω σειρά) .	71
4.19	Διάγραμμα XRD της παραγόμενης νανοκυτταρίνης για το Δείγμα Γ .	73

**Κατάλογος Πινάκων**

---

<b>Πίνακας</b>	<b>Σελίδα</b>
2.1 Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες διαφορετικών ειδών φυτικών και συνθετικών ινών . . . . .	27
2.2 Διαφορετικά είδη λιγνικυτταρινικής βιομάζας και η περιεκτικότητά τους σε λιγνίνη, ημικυτταρίνη και κυτταρίνη . . . . .	28
3.1 Πειράματα επεξεργασίας βιομάζας σύμφωνα με τη μέθοδο DoE Taguchi . . . . .	43
4.1 Αποτελέσματα του στατιστικού σχεδιασμού πειραμάτων (DoE Taguchi): επίδραση των επιλεγμένων παραμέτρων στην κρυσταλλικότητα της ναοκυτταρίνης. . . . .	50
4.2 Απόδοση παραγωγής και βαθμός κρυσταλλικότητας. . . . .	58
4.3 Μέσο μέγεθος σωματιδίων των δειγμάτων ναοκυτταρίνης από βιομάζα φαλαρίδας με τη χημική μέθοδο . . . . .	66
4.4 Σύγκριση των δειγμάτων ναοκυτταρίνης που παρήχθησαν από τα τρία εναλλακτικά σενάρια παραγωγής . . . . .	72



## Περίληψη

Η αναζήτηση νέων, βιοδιασπώμενων και γενικότερα φιλικών προς το περιβάλλον υλικών με σημαντικές μηχανικές ιδιότητες, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να αξιοποιηθούν σε ευρεία γκάμα εφαρμογών, αποτελεί σήμερα αντικείμενο έρευνας πολυάριθμων ερευνητών παγκοσμίως. Σε αυτό το πλαίσιο, διερευνήθηκε στην παρούσα εργασία η παραγωγή νανοκυτταρίνης από λιγνοκυτταρινική βιομάζα, αρχικά εφαρμόζοντας και τροποποιώντας μία ήπια χημική μέθοδο και στη συνέχεια συνδυάζοντας τη με μία εναλλακτική μηχανική μέθοδο. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα αυτοφυές λιβαδικό φυτό, η φαλαρίδα, ως πρώτη ύλη με πολλά υποσχόμενα χαρακτηριστικά, όπως για παράδειγμα η χαμηλή περιεκτικότητα λιγνίνης. Μέσω της στατιστικά βελτιστοποιημένης χημικής επεξεργασίας επιτεύχθηκε η απομάκρυνση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης από τη βιομάζα, με απώτερο στόχο την απομόνωση της κυτταρίνης. Πιο αναλυτικά, εφαρμόστηκαν διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας σε τρία επιλεγμένα στάδια, την αλκαλική προεπεξεργασία, τη λεύκανση και την όξινη υδρόλυση, έτσι ώστε να εντοπιστούν οι βέλτιστοι χρόνοι επεξεργασίας και οι βέλτιστες θερμοκρασίες που μεγιστοποιούν τον δείκτη κρυσταλλικότητας της παραγόμενης νανοκυτταρίνης (η μέγιστη τιμή ήταν 75,4%). Βρέθηκε πως το στάδιο της όξινης υδρόλυσης είναι το πιο σημαντικό στάδιο και αυτό που συνεισφέρει περισσότερο στη μεταβολή της κρυσταλλικότητας. Οι βέλτιστες συνθήκες για τα τρία στάδια (χρόνος αλκαλικής επεξεργασίας 210 min (70 °C, 2 επαναλήψεις), θερμοκρασία λεύκανσης 70 °C (4 ώρες, 2 επαναλήψεις), και θερμοκρασία όξινης υδρόλυσης 45 °C (45 min)) εφαρμόστηκαν στη συνέχεια σε πειράματα κλιμάκωσης. Πιο συγκεκριμένα, εκτός της νανοκυτταρίνης που παράχθηκε μέσω της αποκλειστικά χημικής μεθόδου, και η οποία είχε τη δομή νανοκρυστάλλων σε μορφή ράβδων (NCC), ανακτήθηκε και νανοκυτταρίνη που υπέστη άλεση στον πλανητικό σφαιρόμυλο μετά ακριβώς τη χημική επεξεργασία. Με βάση το συνδυαστικό αυτό χημικό-μηχανικό πρωτόκολλο έλαβε χώρα η τροποποίηση της δομής της νανοκυτταρίνης σε μορφή νανοϊνιδίων (NFC). Σε κάθε περίπτωση, η κρυσταλλικότητα των δειγμάτων νανοκυτταρίνης ήταν ικανοποιητικά υψηλή. Ο χαρακτηρισμός των NCC και NFC, μέσω των μεθόδων FTIR, DSC, SEM και XRD, έκανε δυνατή την ποσοτικοποίηση των κριτηρίων βελτιστοποίησης της μεθόδου και τον εντοπισμό των περιπτώσεων που εμφάνισαν υψηλή απόδοση παραγωγής ή/και μέγιστη κρυσταλλικότητα. Επιπλέον στόχος βελτιστοποίησης της διεργασίας ήταν η ελαχιστοποίηση του περιβαλλοντικού αντίκτυπου, μέσω μείωσης του όγκου διαλυτών, καθώς και ελάττωσης των θερμοκρασιών και των χρόνων επεξεργασίας.

**Λέξεις Κλειδιά:** νανοκυτταρίνη, αλκαλική προεπεξεργασία, λεύκανση, όξινη υδρόλυση, πλανητικός μύλος άλεσης, λιγνοκυτταρινική βιομάζα.

## Abstract

---

The pursuit for new, biodegradable and more generally environmentally friendly materials with outstanding mechanical properties that can be applied in various industrial sectors, has been nowadays the objective of many researchers worldwide. In that extend, the production of nanocellulose from lignocellulosic biomass was investigated in the present work, initially by applying a mild chemical method-protocol and then by combining it with a mechanical treatment protocol (i.e., planetary ball mill). To do so, the self-sown plant *Phalaris aquatica* was utilized, since it contains an interestingly low lignin content, among other promising characteristics that it exhibits. A statistically optimized chemical method-protocol was applied in order to efficiently segregate lignin and hemicellulose from cellulose, within the lignocellulosic biomass. The three major parameters that were selected to be studied were the alkali pretreatment duration, the bleaching temperature and the acid hydrolysis temperature; the goal was to identify the optimum conditions that maximize the nanocellulose percentage crystallinity index (it was measured equal to 75,4%). In addition, it was found that acid hydrolysis was the most significant process step that presented the maximum impact on the crystallinity of the final product (nanocellulose crystals). The identified as optimal conditions (alkali pretreatment for 210 min (70 °C, 2 runs), bleaching at 70 °C (4 h, 2 runs), and acid hydrolysis at 45 °C (45 min)) were then employed at upscale experiments. The chemically produced nanocellulose was characterized as nanocrystalline cellulose (NCC) due to the rod-like geometries of the formed crystals. On the other hand, the combination of the chemical and mechanical methods resulted in the modification of the nanocellulose structure and the synthesis of nanofibrilated cellulose (NFC). In both protocols, the crystallinity index values varied within satisfactory levels. The characterization of NCC and NFC samples was conducted via FTIR, DSC, SEM and XRD analytical methods. With their aid, the generation of clear conclusions regarding the largest production yields and/or the maximum crystallinity indexes among the different samples was facilitated. Furthermore, the ultimate target was to minimize the environmental impact of this technology, through the reduction of the amounts of used chemicals/solvents, as well as the application of lower treatment times and decreased temperatures.

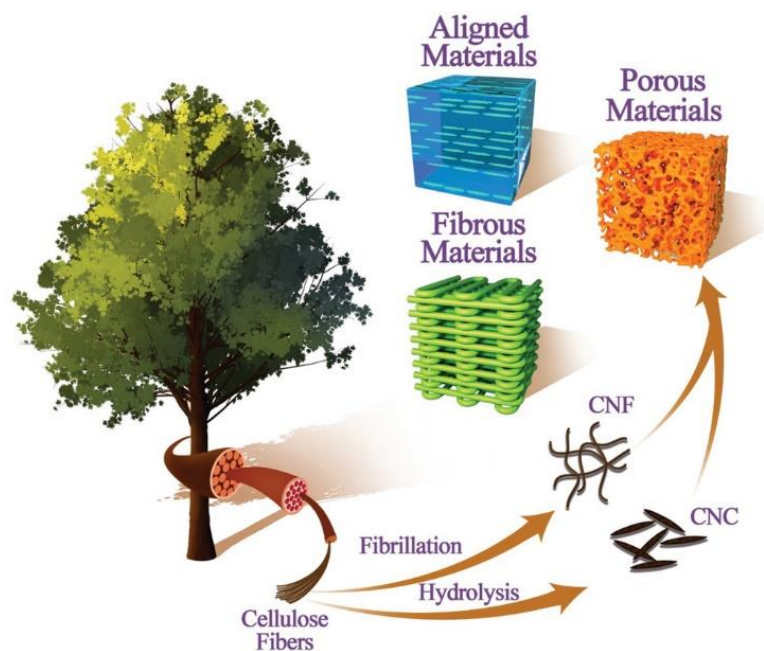
**Keywords:** nanocellulose, alkali pretreatment, bleaching, acid hydrolysis, planetary ball mill, lignocellulosic biomass.

## Κεφάλαιο 1:

# Εισαγωγή

### 1.1 Η Νανοκυτταρίνη ως Σύγχρονο Υλικό

Η κυτταρίνη είναι ένα φυσικό υλικό που χρησιμοποιείται από τα προϊστορικά χρόνια και έχει συμβάλει σημαντικά στην ανάπτυξη της κοινωνίας. Παράλληλα, η εξαγωγή της κυτταρίνης από τους φυτικούς ιστούς είναι μία διαδικασία που απασχολεί τον άνθρωπο από τα προϊστορικά χρόνια. Εδώ και πολλές δεκαετίες έχουν εντοπιστεί και αναπτυχθεί ποικίλες και πολυάριθμες μέθοδοι για την ανάκτηση της κυτταρίνης, οι οποίες κατατάσσονται κυρίως σε χημικές, μηχανικές και βιολογικές (βιοχημικές), καθώς και σε συνδυασμούς τους (Varshney et al. 2021). Σήμερα, οι ερευνητικές ομάδες παγκοσμίως, όπως αυτή των De France et al. (2021), μελετούν διεξοδικά κυρίως χημικούς και μηχανικούς τρόπους εξαγωγής της κυτταρίνης από διαφορετικές πηγές βιομάζας και παράλληλα αναπτύσσουν τεχνολογίες μετατροπής της σε νανοκυτταρίνη με στόχο την αειφόρο, βιώσιμη, φιλική προς το περιβάλλον και αποδοτική σύνθεση αυτού του καινοτόμου υλικού (Σχήμα 1.1). Σε αυτό το πλαίσιο έρευνας και ενδιαφέροντος, η νανοκυτταρίνη χαρακτηρίζεται πλέον ως ένα από τα υλικά του μέλλοντος, με σημαντικό δυναμικό αντικατάστασης των συνθετικών και συμβατικών υλικών (Kim et al. 2015).



**Σχήμα 1.1:** Απομόνωση και μετατροπή φυτικής κυτταρίνης σε νανοκυτταρίνη.

Το μεγάλο ενδιαφέρον που προκαλεί η νανοκυτταρίνη οφείλεται κυρίως στις ιδιαίτερες φυσικές, μηχανικές και βιολογικές ιδιότητες της. Πιο συγκεκριμένα, τα υλικά και προϊόντα της νανοκυτταρίνης είναι πλήρως βιοσυμβατά και βιοαποικοδομήσιμα και παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες όπως υψηλή αντοχή και δυσκαμψία, υψηλή κρυσταλλικότητα, θιζοτροπία, πολυεπίπεδη ινώδη δομή, ιεραρχική ταξινόμηση κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών και ισχυρά συνεκτική δομή, κ.ά. (Velazquez et al. 2022). Οι σημαντικότερες ιδιότητες της νανοκυτταρίνης παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.2. Επιπλέον, η νανοκυτταρίνη μπορεί να παραχθεί από μεγάλη ποικιλία ανανεώσιμων πηγών και πρώτων υλών, οι οποίες δεν ανήκουν και δεν ανταγωνίζονται τις αλυσίδες αξίας βρώσιμων προϊόντων. Συνεπώς, η αφθονία των πόρων σε παγκόσμια κλίμακα και η φυσική προέλευση της νανοκυτταρίνης την καθιστούν ιδιαίτερα ελκυστική και περιζήτητη (Shaghaleh et al. 2018).



**Σχήμα 1.2:** Σημαντικότερες ιδιότητες της νανοκυτταρίνης.

Τα παραπάνω ενθαρρυντικά χαρακτηριστικά της νανοκυτταρίνης και η γενικότερη δυναμική της αντανακλάται και στις πολύ σημαντικές σε αριθμό και αξία εφαρμογές της σε πολλαπλούς οικονομικούς τομείς, όπως ενδεικτικά παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.3 (Mateo et al. 2021). Χωρίς αμφιβολία, η νανοκυτταρίνη ως σύγχρονο υλικό δύναται να ανταποκριθεί στις νέες οδηγίες και διατάξεις οργανισμών όπως η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) (recast Renewable Energy Directive 2018/2001) και ο Οργανισμός Ηνωμένων Εθνών (Ο.Η.Ε.) (Specifications for the Application of the United Nations Framework Classification for Resources (UNFC) to Bioenergy Resources). Ανταποκρίνεται επίσης στις γενικότερες απαιτήσεις της «κυκλικής και πράσινης οικονομίας» για την ανακάλυψη και εφαρμογή νέων

υλικών και διαδικασιών παραγωγής που χαρακτηρίζονται από υψηλές αποδόσεις και μηδενικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (European Commission, 2022). Ένας από τους βασικούς λόγους της ταχύρρυθμης ανάπτυξης των τεχνολογιών παραγωγής νανοκυτταρίνης είναι η φιλικότητά τους (προϊόντος και τεχνολογιών) προς το περιβάλλον. Επιπλέον, με την αξιοποίηση πλήρως βιοαποικοδομήσιμων και μη τοξικών υλικών, όπως η νανοκυτταρίνη, και την επαναχρησιμοποίηση φυσικών υλικών επιτυγχάνεται η βελτίωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος των τεχνολογιών (μείωση του CO<sub>2</sub> που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα, ελάττωση της καταναλισκόμενης ενέργειας, κλπ.) (Ho et al. 2021).



**Σχήμα 1.3:** Σημαντικότερες εφαρμογές της νανοκυτταρίνης.

## 1.2 Ερευνητικά Κίνητρα, Στόχοι και Καινοτομία

Τις τελευταίες δεκαετίες, η παγκόσμια ανάγκη για μετάβαση σε βιώσιμες τεχνολογίες που βασίζονται σε ανανεώσιμες πρώτες ύλες έχει ως αποτέλεσμα την εστίαση –μεταξύ άλλων υλικών και τεχνολογιών– στη νανοκυτταρίνη, ως ένα από τα υλικά του μέλλοντος με πολύ σημαντικό δυναμικό αντικατάστασης των συνθετικών υλικών (Islam et al. 2013). Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, το βασικότερο κίνητρο παραγωγής και γενικότερα έρευνας στη σύνθεση της νανοκυτταρίνης είναι οι πολλά υποσχόμενες ιδιότητες του συγκεκριμένου υλικού. Ενδεικτικά, οι Hoγος et al. (2013) αναφέρουν ότι προσθήκη 3% w/w νανοκυτταρίνης ήταν αρκετή για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού τσιμέντου-νανοκυτταρίνης, σε πειραματικές εφαρμογές. Ανάλογα, οι Liu et al. (2018) παρήγαγαν ένα νέο είδος υβριδικού αεροτζέλ με νανοπορώδη μορφολογία,

χρησιμοποιώντας νανοΐνες κυτταρίνης, που αποτελούν μόλις το 1% του συνολικού βάρους του υλικού. Βασικότερο πλεονέκτημα των εφαρμογών νανοκυτταρίνης αποτελεί η δυνατότητα χρήσης πολύ μικρών ποσοτήτων του υλικού για τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών. Το γεγονός αυτό συνεισφέρει ενεργά στον βιώσιμο και αειφόρο χαρακτήρα της παραγωγής νανοκυτταρίνης καθώς και στην εύκολη διερεύνηση της εφαρμογής της σε καινοτόμα υλικά. Επιπλέον, η φυσική πρώτη ύλη από την οποία απομονώνεται η νανοκυτταρίνη αποδεικνύει την πλήρως βιοαποικοδομήσιμη φύση των τελικών υλικών προϊόντων (Zinge et al. 2020).

Σε αυτό το πλαίσιο έρευνας, σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η σύνθεση δειγμάτων νανοκυτταρίνης από τη φυτική/λιγνοκυτταρινική βιομάζα της φαλαρίδας. Πιο αναλυτικά, οι στόχοι της συγκεκριμένης μελέτης είναι οι εξής:

- Η ανάλυση και η βελτιστοποίηση ενός ήδη διαθέσιμου χημικού πρωτόκολλου επεξεργασίας της βιομάζας. Η βελτιστοποίηση έγκειται στην εφαρμογή περισσότερο ήπιων συνθηκών, όσον αφορά στις θερμοκρασίες και στους χρόνους επεξεργασίας, και πραγματοποιείται συστηματικά μέσω στατιστικού σχεδιασμού πειραμάτων.
- Η κλιμάκωση του βέλτιστου πρωτόκολλου (υπό βέλτιστες τιμές συνθηκών και παραμέτρων) για την παραγωγή επαρκών δειγμάτων νανοκυτταρίνης, με σκοπό τον χαρακτηρισμό των βασικών ιδιοτήτων της.
- Η ανάπτυξη ενός εναλλακτικού μηχανικού πρωτόκολλου επεξεργασίας της βιομάζας που στηρίζεται στη λειτουργία ενός πλανητικού μύλου άλεσης βιομάζας. Η συγκεκριμένη μέθοδος καθιστά την τεχνολογία περισσότερο φιλική προς το περιβάλλον, καθώς βασική επιδίωξη είναι ο περιορισμός του σταδίου όξινης υδρόλυσης, αλλά ταυτόχρονα και η παραγωγή νανοκυτταρίνης διαφορετικής ποιότητας (νανοϊνίδια-NFC ή μικροϊνίδια-MFC αντί για νανοκρυστάλλους-NCC). Αξίζει να σημειωθεί πως η εφαρμογή του μύλου άλεσης συναντάται συχνά στη βιβλιογραφία, όμως οι ερευνητές συνήθως χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη έτοιμη μικροκρυσταλλική κυτταρίνη (Zhao et al. 2016, Kang et al. 2018, Lin et al. 2019).
- Η συγκριτική αξιολόγηση διαφορετικών σεναρίων παραγωγής νανοκυτταρίνης, τα οποία περιλαμβάνουν και τη μηχανική άλεση ως συμπληρωματική διεργασία της όξινης υδρόλυσης. Η συγκεκριμένη πρακτική αποτελεί καινοτομία όσον αφορά στο συγκεκριμένο είδος της βιομάζας που αξιοποιείται (φαλαρίδα). Επίσης, η συνήθης πρακτική είναι η χρήση της μηχανικής άλεσης για την προετοιμασία της ξηρής βιομάζας πριν τη χημική επεξεργασία, ενώ εδώ προτείνεται η μηχανική αυτή τεχνολογία ως το τελικό στάδιο προετοιμασίας νανοκρυστάλλων κυτταρίνης (Kang et al. 2018).
- Η επίδειξη της στοχευμένης μετατροπής και γενικότερα της αξιοποίησης του επιλεγμένου φυτού (φαλαρίδα) για την παραγωγή υλικών με υψηλή οικονομική αξία. Η μέχρι σήμερα πρακτική αφορά κυρίως στην παραγωγή βιοκαυσίμων (π.χ., βιοαιθανόλη)

από λιγνοκυτταρινική βιομάζα, προϊόντων όμως με σημαντικά χαμηλότερη αξία (Karapatsia et al. 2014). Θα πρέπει να τονιστεί πως η φαλαρίδα δεν εμφανίζεται ως πρώτη ύλη παραγωγής νανοκυτταρίνης στις δημοσιεύσεις που μελετήθηκαν για την παρούσα εργασία.

- Η ανάδειξη ενεργειακών καλλιεργειών με φυτά που περιέχουν χαμηλά ποσοστά λιγνίνης ως ιδιαιτέρως κατάλληλες πρώτες ύλες για την παραγωγή νανοκυτταρίνης. Για τον σκοπό αυτό δίνεται έμφαση περισσότερο σε ποιοτικά χαρακτηριστικά (κρυσταλλικότητα της νανοκυτταρίνης) και όχι σε ποσοτικά χαρακτηριστικά (απόδοση παραγωγής).
- Ο συνδυασμός όλων των παραπάνω για τον σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση (μέσω εντατικοποίησης των εμπλεκόμενων διεργασιών) μίας νέας αλυσίδας αξίας, ικανής να παρέχει προϊόντα υπό ανταγωνιστικό κόστος και σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη.

### 1.3 Διάρθρωση της Εργασίας

Για την εκπλήρωση των ερευνητικών στόχων και καινοτομιών που περιγράφονται στην προηγούμενη παράγραφο, η παρούσα εργασία δομείται σε πέντε κεφάλαια.

Στο Κεφάλαιο 1, το οποίο αποτελεί –ως προεξοχή– τη σύντομη εισαγωγή της εργασίας, πραγματοποιήθηκε ήδη η γενική παρουσίαση της νανοκυτταρίνης ως σύγχρονο υλικό. Παράλληλα, δόθηκε έμφαση στις ιδιότητες, τα χαρακτηριστικά και τις πολυάριθμες εφαρμογές της. Στη συνέχεια, αναλύθηκε ο βασικός σκοπός και οι επιμέρους στόχοι της εργασίας, καταγράφοντας συνοπτικά τα σημεία καινοτομίας σε σχέση με την παρούσα τεχνολογική στάθμη της βιβλιογραφίας. Ιδιαίτερη σημασία παρουσιάζει το γενικότερο κίνητρο που οδήγησε στη διεξαγωγή της παρούσας ερευνητικής προσπάθειας.

Στο Κεφάλαιο 2 πραγματοποιείται αναλυτική και λεπτομερής εισαγωγή στην τεχνολογία της νανοκυτταρίνης. Στα γενικά και ειδικά ιστορικά στοιχεία για την ανακάλυψη και τη χρήση της (νανο)κυτταρίνης, περιγράφονται οι διαφορετικές πηγές βιομάζας ως πρώτες ύλες για την παραγωγή της νανοκυτταρίνης. Αναφέρονται στοιχεία για τη δομή της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας, καθώς και για τα σημαντικότερα τμήματα της. Επιπρόσθετα, στο ευρύτερο πλαίσιο των ενεργειακών φυτών, παρουσιάζεται η φαλαρίδα ως υποσχόμενη πρώτη ύλη για την παραγωγή νανοκυτταρίνης. Στη συνέχεια, καταγράφονται με λεπτομέρεια οι σημαντικότερες τεχνολογίες παραγωγής νανοκυτταρίνης με τυπικές χημικές και εναλλακτικές μηχανικές μεθόδους. Επιπλέον, η σημαντικότητα της νανοκυτταρίνης αποδεικνύεται από τις βασικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες της, αλλά περισσότερο από τις πολυάριθμες σύγχρονες εφαρμογές της, με τις οποίες ολοκληρώνεται το κεφάλαιο.

Στο Κεφάλαιο 3 έχουν συμπεριληφθεί τα υλικά, οι μεθοδολογίες, τα όργανα, τα πρωτόκολλα, κλπ., που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά καταγράφεται το τυπικό χημικό πρωτόκολλο παραγωγής νανοκυτταρίνης καθώς και

η μεθοδολογία βελτιστοποίησης του μέσω στατιστικού σχεδιασμού πειραμάτων. Μεγαλύτερη προσοχή αποδίδεται σε τρία συγκεκριμένα στάδια του πρωτόκολλου: στην αλκαλική προεπεξεργασία, στη λεύκανση και στην όξινη υδρόλυση. Περιγράφεται επίσης η προετοιμασία της βιομάζας για επεξεργασία, η παρασκευή και σύνθεση όλων των απαραίτητων διαλυμάτων και αντιδραστηρίων. Στη συνέχεια, εισάγεται η μηχανική μέθοδος (άλεση σε πλανητικό σφαιρόμυλο) ως εναλλακτική ή συμπληρωματική της όξινης υδρόλυσης. Για τον σκοπό αυτό ορίζονται τρία διαφορετικά σενάρια παραγωγής. Τέλος, το συγκεκριμένο κεφάλαιο ολοκληρώνεται με την αναφορά στις κύριες τεχνολογίες χαρακτηρισμού της νανοκυτταρίνης που χρησιμοποιούνται (FTIR, XRD, SEM, DSC).

Το Κεφάλαιο 4 αντιστοιχεί στην ενότητα αναλυτικής παρουσίασης των ερευνητικών αποτελεσμάτων. Αρχικά, καταγράφεται η μεθοδολογία και τα εξαγόμενα αποτελέσματα από τη βελτιστοποίηση του τυπικού χημικού πρωτόκολλου παραγωγής νανοκυτταρίνης, μέσω στατιστικού σχεδιασμού πειραμάτων. Για κάθε ένα από τα τρία βασικά στάδια εντοπίζεται η βέλτιστη συνθήκη της επιλεγμένης λειτουργικής παραμέτρου, ενώ πραγματοποιείται και συγκριτική ανάλυση της σημαντικότητας των παραμέτρων και ανάλυση ευαισθησίας της επίδρασής τους στις ιδιότητες της νανοκυτταρίνης. Στη συνέχεια, οι βέλτιστες συνθήκες μεταφέρονται σε ένα πείραμα κλιμάκωσης. Σκοπός είναι η παραγωγή επαρκούς ποσότητας λευκασμένης βιομάζας για τη διερεύνηση των διαφορετικών σεναρίων παραγωγής νανοκυτταρίνης με ή χωρίς τον πλανητικό μύλο άλεσης. Η σύγκριση των σεναρίων αυτών οδηγεί σε καλύτερες επιλογές για την τροποποίηση και τελική επιλογή ενός πρωτόκολλου χημικής-μηχανικής παραγωγής νανοκυτταρίνης. Σε κάθε περίπτωση, τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων αναλύονται με βάση τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων νανοκυτταρίνης που προκύπτουν (εικόνες SEM, κρυσταλλικότητα XRD-DSC, κορυφές FT-IR).

Η εργασία ολοκληρώνεται με το Κεφάλαιο 5, στο οποίο καταγράφονται με λεπτομέρεια τα συμπεράσματα της έρευνας που εκπονήθηκε, αξιολογείται η εκπλήρωση των στόχων καινοτομίας που τέθηκαν και προτείνονται μελλοντικές δράσεις για περαιτέρω έρευνα και αξιοποίηση των αποτελεσμάτων.

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί πως το ευρύτερο ερευνητικό πλαίσιο, οι μεθοδολογίες και γενικότερα η τεχνολογία που αξιοποιείται στην παρούσα εργασία, αναπτύσσονται στο εν εξελίξει ερευνητικό Έργο «*Βιομηχανικά Υλικά Υψηλής Απόδοσης από Νανοκυτταρίνη [High Performance Industrial Materials based on Nanocellulose] – HIPERION*», το οποίο συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ 2014-2020), Δράση «ΕΡΕΥΝΩ – ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ – ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ» Β' Κύκλος (κωδικός Έργου: Τ2ΕΔΚ-01394).

Οι εταίροι του Έργου HIPERION είναι οι εξής:



1. Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ), Θεσσαλονίκη.
2. Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ), Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΕΧΜΗ), Πάτρα.
3. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών (ΓΠΑ), Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου (ΕΤΔΑ), Αθήνα.
4. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας (ΠΘ), Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος (ΦΠΑΠ), Βόλος.
5. CHIMAR HELLAS ΑΕ, Θεσσαλονίκη.
6. ΑΡΙ Ευροπε ΕΠΕ, Αθήνα.

Το πειραματικό τμήμα της εργασίας έλαβε χώρα στις εγκαταστάσεις του ΕΚΕΤΑ/ΙΔΕΠ και συγκεκριμένα στο Εργαστήριο Μηχανικής Αντιδράσεων Πολυμερών (ΕΜΑΠ).

## Κεφάλαιο 2:

# Νανοκυτταρίνη

### 2.1 Γενικά – Ιστορικά Στοιχεία

Η πρώτη χρήση κυτταρίνης ως φυσικός πόρος χρονολογείται στην εποχή του προϊστορικού ανθρώπου. Η ανακάλυψη της φωτιάς μέσω ανάφλεξης κυτταρινούχων υλικών, όπως ξύλα, χόρτα, κλπ., οδήγησε σταδιακά στην ανάπτυξη της μαγειρικής, τεχνών όπως η αγγειοπλαστική και μετέπειτα στην αξιοποίηση του ξυλάνθρακα (Gowlett et al. 2016). Μία ιστορική ένδειξη της χρήσης κυτταρίνης είναι η ανακάλυψη λιναριού σε αρχαιολογικές ανασκαφές κατοίκων λιμνών στην Ελβετία (7<sup>ος</sup> και 6<sup>ος</sup> αι. π.Χ.). Επίσης, ανασκαφές στην Κίνα και στη νοτιοανατολική Ασία έφεραν στο φως αρχαιολογικά ευρήματα που χρονολογούνται από το 4.500 π.Χ. και αποδεικνύουν ότι η κάνναβη είναι το παλαιότερο καλλιεργούμενο ινώδες φυτό, που χρησιμοποιήθηκε τότε για την παραγωγή σχοινού και κορδονιών (Marchessault et al. 1983). Επιπλέον, αναφορές για την κλώση ινών βαμβακιού και λιναριού στην Αίγυπτο και στην Ινδία (Σχήμα 2.1) υπάρχουν ήδη από το 3.000 π.Χ. (Wiedeman et al. 1983).



**Σχήμα 2.1:** Αρχαίος αιγυπτιακός πάπυρος 1279 – 1213 π.Χ.

Στην αρχαιότητα, ο πειραματισμός του ανθρώπου με ποικίλα είδη δέντρων και φυτών είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή υφασμάτων από φλοιούς. Στην πραγματικότητα, αυτό το γεγονός μάλλον προηγήθηκε της ύφανσης και κλώσης βαμβακιού και λιναριού σε υφάσματα (Hon et al. 1994). Μετέπειτα (από το 3.000 π.Χ.), τα φύλλα πάπυρου αποτέλεσαν την πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη γραφική ύλη. Πολύ αργότερα, το 105 μ.Χ., ο Tsai Lun της αυτοκρατορικής αυλής της Κίνας εφηύρε έναν τρόπο να παράγει φύλλα χαρτιού χρησιμοποιώντας ίνες δέντρων, δίκτυα ψαρέματος, παλιά κουρέλια και απορρίμματα

κάνναβης (Britannica). Αυτή η ανακάλυψη ήταν κατά γενική ομολογία η γέννηση της χαρτοποιίας (Σχήμα 2.2, Hunter 1978). Από τότε η κυτταρίνη έχει γίνει ένα από τα πιο σημαντικά υλικά για τη παραγωγή γραφικής ύλης. Το γεγονός αυτό συνέβαλε στην εξερεύνηση του κόσμου και στην ανάπτυξη του παγκόσμιου εμπορίου (Hellyer et al. 2010).



**Σχήμα 2.2:** Είδη ρουχισμού από φυτικές ίνες (Σαμόα, Ταϊτή και Κονγκό 1868 – 1883).

Αν και η κυτταρίνη έγινε πολύ γρήγορα απαραίτητη για τον πολιτισμό και έχει χρησιμοποιηθεί για αιώνες σε όλα τα είδη πρακτικών εφαρμογών, η χημική της σύσταση, η δομή της και η μορφολογία της ήταν άγνωστες για αιώνες. Οποιοσδήποτε βελτιώσεις στην κυτταρίνη έγιναν κυρίως μέσω της συγκομιδής και της επεξεργασίας των πρώτων υλών (Lu et al. 1995). Η εξερεύνηση της μοριακής δομής της κυτταρίνης δεν είχε διεγείρει την ερευνητική κοινότητα έως τις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Συγκεκριμένα, ο Braconnot το 1833 χρησιμοποίησε νιτρικό οξύ για να διαλύσει φυτικές ουσίες και παρήγαγε έτσι μία ουσία που την ονόμασε «ξυλοειδίνη» (xyloidine). Η πράξη αυτή θεωρήθηκε αργότερα η αρχή της χημείας της νιτροκυτταρίνης. Μέσω της αντίδρασης με νιτρικό οξύ, αναπτύχθηκε η πρώτη «τεχνητή» ίνα από κυτταρίνη (Heidelberg et al. 2008). Η ίνα αυτή, η οποία ήταν πολύ εύφλεκτη, αντιπροσώπευε ένα μη πρακτικό, αλλά πρωτοποριακό βήμα σε μία πολλά υποσχόμενη κατεύθυνση για βιομηχανική αξιοποίηση της κυτταρίνης.

Στο πλαίσιο αυτό, η συστηματική μελέτη της χημείας της κυτταρίνης ξεκίνησε ουσιαστικά κατά την περίοδο 1837 – 1842, με τις έρευνες του Γάλλου γεωπόνου και χημικού Anselme Payen (Britannica). Απέδειξε ότι γενικά ο φυτικός ιστός, οι σπόροι, οι βαμβακερές ίνες, οι ρίζες, τα κουκούτσια, τα φύλλα, γενικότερα τμήματα των δέντρων, θάμνων και λουλουδιών καθώς και μερικά βρύα και λειχήνες, παρήγαγαν μία ανθεκτική ινώδη ουσία, όταν γίνονταν αντικείμενα επεξεργασίας με οξέα και αμμωνία. Η διεργασία ολοκληρώνεται με εκχύλιση

με νερό, αλκοόλη και αιθέρα. Το συμπέρασμα ήταν ότι η συγκεκριμένη ινώδης ουσία, που προέρχεται από όλα πρακτικά τα φυτικά κύτταρα, αποτελείται από μία ομοιόμορφη χημική ουσία: έναν υδατάνθρακα που δομείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες γλυκόζης και του ισομερούς της αμύλου (σύσταση w/w: 44,4% C, 49,4% O και 6,2% H). Το αποτέλεσμα όλης αυτής της πειραματικής διαδικασίας ονομάστηκε από τη Γαλλική Ακαδημία το 1839 ως «Κυτταρίνη» (Phillips et al. 1940).

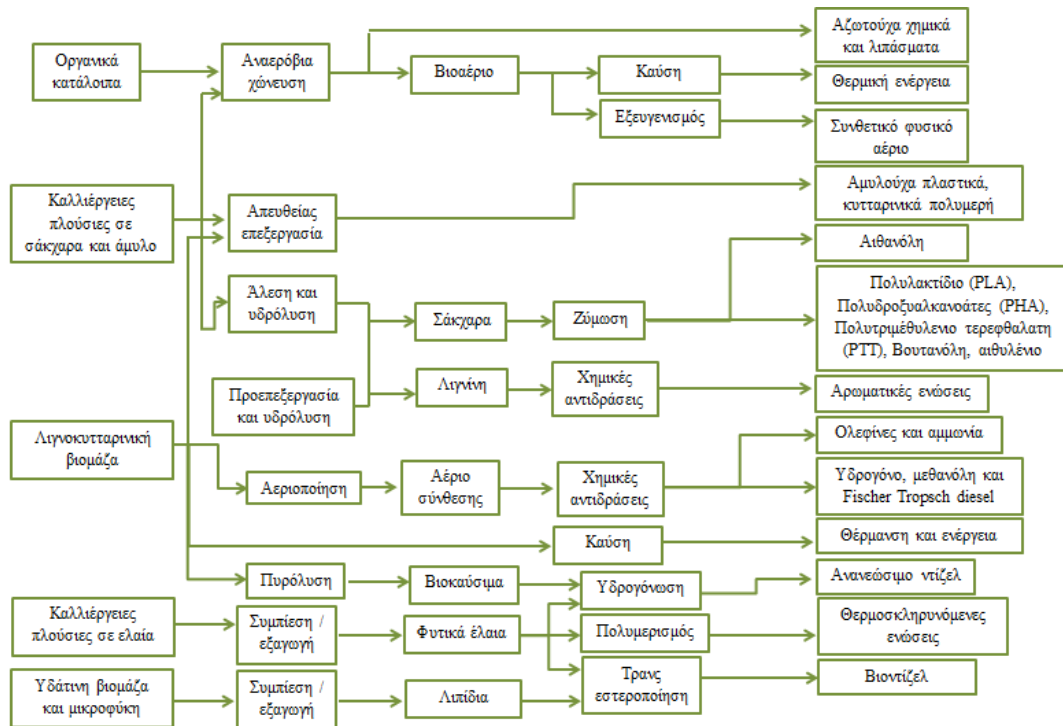
## 2.2 Πηγές Βιομάζας

Σύμφωνα με την Ε.Ε., «βιομάζα ονομάζεται το οργανικό υλικό που προέρχεται από δέντρα, φυτά, γεωργικά και ανθρώπινα απόβλητα» (European Commission, 2020). Σε μία ανάλογη προσέγγιση, ο κυβερνητικός οργανισμός πληροφόρησης σε θέματα ενέργειας των Η.Π.Α. ορίζει ως βιομάζα τα ανανεώσιμα οργανικά υλικά που προέρχονται από φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς (United States Energy Information Administration, 2022). Συνοπτικά, οι πηγές βιομάζας για ενέργεια περιλαμβάνουν:

- Απόβλητα και απορρίμματα ξυλείας και επεξεργασίας ξύλου: καυσόξυλα, φλοιοί, κλαδιά, κομματάκια ξύλου και ροκανίδια, πριονίδια και απορρίμματα ξυλείας και επίπλων καθώς και υγρά ρεύματα από χαρτοπολτούς και χαρτοβιομηχανίες.
- Γεωργικές καλλιέργειες, ενεργειακές καλλιέργειες και τα σχετικά απορρίμματα και απόβλητα τους: καλαμπόκι, σόγια, ζαχαροκάλαμο, χόρτα, ξυλώδη φυτά, φύκια καθώς και όλα τα υπολείμματα καλλιεργειών και τα απόβλητα από την επεξεργασία τροφίμων.
- Βιολογικά υλικά από αστικά και ημι-αστικά περιβάλλοντα ως στερεά απόβλητα: χαρτί, βαμβάκι, προϊόντα μαλλιού, απόβλητα τροφίμων, κηπουρικής και διαφόρων ειδών και προελεύσεων ξύλου.
- Ζωική κοπριά, απόβλητα ζώων και ανθρώπινα λύματα.

Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζονται ποικίλες μέθοδοι και τεχνολογίες αξιοποίησης της βιομάζας και μετατροπής της σε χρήσιμα υλικά, που αφορούν τον ενεργειακό τομέα για καύσιμα, θερμότητα και ηλεκτρική ενέργεια καθώς και τις βιομηχανίες χημικών προϊόντων και υλικών (Gerssen et al. 2014). Πιο συγκεκριμένα, στο σχήμα μπορούν να φανούν οι τρόποι επεξεργασίας που υπόκεινται τα απόβλητα που περιέχουν οργανικές ενώσεις, ζάχαρη, άμυλο και άλλα σάκχαρα, λιγνίνη και κυτταρίνη, φυτικές ενώσεις καθώς και ενώσεις από βιομάζα μικροφυκών. Οι μέθοδοι επεξεργασίας είναι πολυάριθμες και περιλαμβάνουν - μεταξύ άλλων- πυρόλυση, καύση, διάφορες χημικές αντιδράσεις όπως καταλυτική υδρογόνωση, πολυμερισμό και εστεροποίηση, πολλαπλές μηχανικές επεξεργασίες όπως θρυμματισμό, συμπίεση και άλεση, αεριοποίηση, ζύμωση από μικροοργανισμούς, ενζυμικές αντιδράσεις, κ.ά. Τα παραγόμενα υλικά μπορεί να είναι πολύτιμες πρώτες ύλες

για τη χημική βιομηχανία όπως αιθανόλη, βουτανόλη, αιθυλένιο, αμμωνία, ολεφίνες, πλαστικά-πολυμερή και πολλές αρωματικές ενώσεις. Συνεπώς, τα στερεά, υγρά και αέρια βιοκαύσιμα και γενικότερα τα βιοπροϊόντα που παράγονται έπειτα από τις διάφορες μεθόδους επεξεργασίας εντάσσονται ως πρώτες ύλες σε ποικίλους τομείς: παραγωγή ενέργειας, θέρμανση, χημική βιομηχανία, κλπ.



**Σχήμα 2.3:** Κύριες μέθοδοι επεξεργασίας και μετατροπής διαφορετικών πηγών βιομάζας σε βιοϋλικά και βιοενέργεια.

### 2.2.1 Δομή Φυτικής Βιομάζας

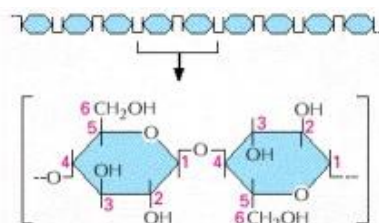
Τα κύτταρα των ανώτερων φυτών περιβάλλονται από ένα τοίχωμα, το οποίο αποτελείται από ένα σύνθετο υλικό πολυάριθμων πολυμερών, όπως πολυσακχαρίτες κυτταρίνης, πηκτίνης, δομικές γλυκοπρωτεΐνες, πολυφαινολική λιγνίνη, κ.ά. (Somerville et al. 2004).

**Κυτταρίνη (cellulose):** Ως το πιο σημαντικό σκελετικό συστατικό στα φυτά, η κυτταρίνη είναι μία σχεδόν ανεξάντλητη πολυμερική πρώτη ύλη με ιδιαίτερη δομή και ιδιότητες. Η κυτταρίνη είναι ένα γραμμικό πολυμερές με μονάδες D-ανυδρογλυκοπυρανόζης που ενώνονται μεταξύ τους με  $\beta$ -1,4 γλυκοσιδικούς δεσμούς. Ο προσανατολισμός των αλυσίδων κυτταρίνης καθορίζει τις χημικές και φυσικές της ιδιότητες (Pandey 2009). Κάθε μόριο γλυκόζης αναστρέφεται σε σχέση με τα γειτονικά της μόρια και η προκύπτουσα δομή του δισακχαρίτη επαναλαμβάνεται εκατοντάδες ή χιλιάδες φορές σε ένα μόνο μόριο κυτταρίνης (Σχήμα 2.4, Alberts et al. 2002). Η εξαιρετικά λειτουργική, ευθύγραμμη και

άκαμπτη ομοπολυμερική αλυσίδα της κυτταρίνης χαρακτηρίζεται από υδροφιλικότητα, χειρομορφία (ασυμμετρία), βιοαποικοδομησιμότητα, ευρεία ικανότητα χημικής τροποποίησης και σχηματισμό ευέλικτων ημι-κρυσταλλικών μορφολογιών. Η λιγνοκυτταρινική βιομάζα είναι το πιο κοινό οργανικό πολυμερές, αντιπροσωπεύοντας περίπου 1,5 τρισεκατομμύρια τόνους της συνολικής ετήσιας παραγωγής βιομάζας (Gurta et al. 2015). Θεωρείται σχεδόν ανεξάντλητη πηγή πρώτων υλών για την αυξανόμενη ζήτηση για φιλικά προς το περιβάλλον και βιοσυμβατά προϊόντα.

**Ημικυτταρίνη (hemicellulose):** Η ημικυτταρίνη δεν αναφέρεται σε συγκεκριμένες πολυμερικές ενώσεις στο κυτταρικό τοίχωμα, αλλά είναι συχνά συνώνυμο των πολυσακχαριτών (με επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες σάκχαρα τόσο με C<sub>5</sub> όσο και C<sub>6</sub>) που μπορούν να απομακρυνθούν από το τοίχωμα με ισχυρά όξινά (ή ακόμη και αλκαλικά) διαλύματα, εξαιρουμένων των αλυσίδων γλυκάνης της κυτταρίνης (Valent et al. 1974). Ωστόσο, οι περισσότερες ημικυτταρίνες μπορούν να εκχυλιστούν εύκολα με νερό, όταν συναντώνται εκτός του κυτταρικού τοιχώματος. Γενικά, οι ημικυτταρίνες αντιπροσωπεύουν περίπου το ένα τρίτο της ξηρής μάζας των κυτταρικών τοιχωμάτων, ανάλογα με το είδος της φυτικής πρώτης ύλης (Pauly et al. 2013).

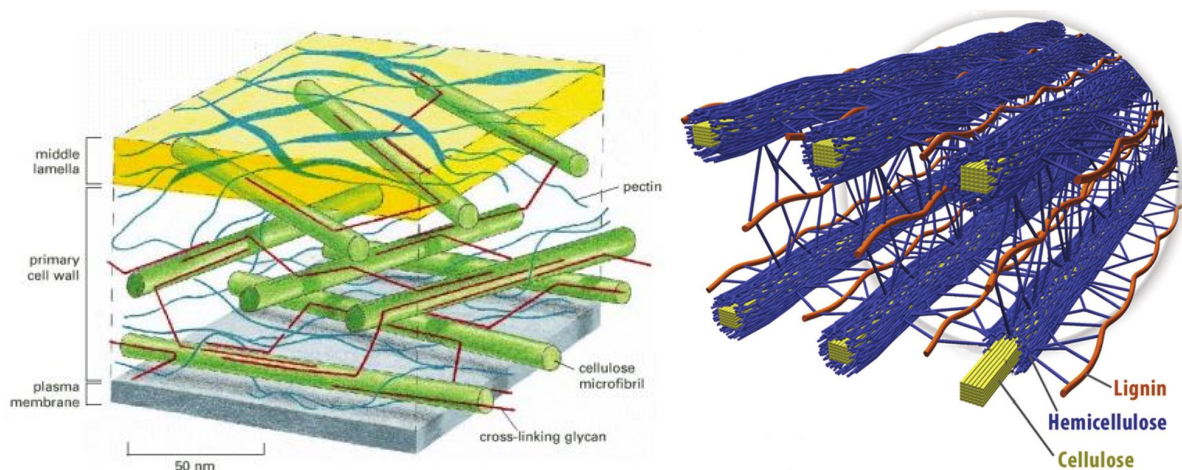
**Λιγνίνη (lignin):** Το δεύτερο πιο άφθονο βιοπολυμερές που συναντάται στη φύση, έπειτα από την κυτταρίνη, είναι η λιγνίνη: αποτελεί περίπου το 30% του οργανικού άνθρακα στη βιόσφαιρα. Η δυνατότητα σύνθεσης λιγνίνης από τα φυτά είναι υπεύθυνη για τον σχηματισμό του αγγειακού τους συστήματος, προδίδοντας ανθεκτικότητα ενάντια στην βιολογική αποσύνθεση και τις αλλαγές που επιφέρουν το νερό και η υγρασία (Argyropoulos et al. 1998). Η λιγνίνη είναι ζωτικής σημασίας για τη δομική ακεραιότητα του κυττάρου και συντελεί σημαντικά στο κυτταρικό τοίχωμα, στην ακαμψία και στην αντοχή του στελέχους των φυτικών οργανισμών. Επιπλέον, η λιγνίνη προσδίδει υδροφοβικότητα στο κυτταρικό τοίχωμα κάνοντάς το αδιάβροχο και επιτρέποντας έτσι τη μεταφορά νερού και διαλυμένων ουσιών μέσω του αγγειακού συστήματος του οργανισμού. Η ιδιότητα αυτή προσφέρει προστασία από παθογόνους μικροοργανισμούς (Boerjan et al. 2003).



**Σχήμα 2.4:** Οι χημικοί δεσμοί που επαναλαμβάνονται σε ένα μόριο κυτταρίνης.

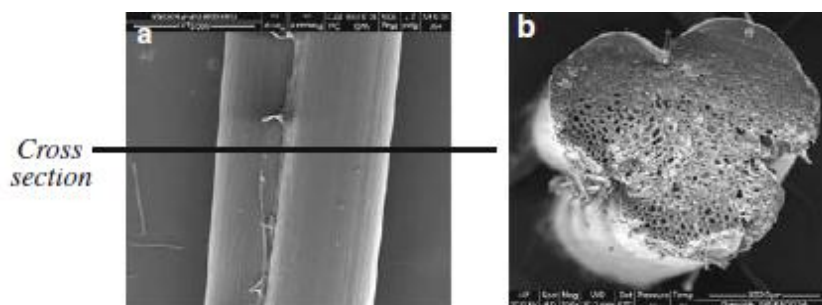
Πιο αναλυτικά, τα κυτταρικά τοιχώματα (κυρίως από ξύλο) είναι κατασκευασμένα με μακροΐνες κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης, οι οποίες σχηματίζουν μία σύνθετη δομή ινών. Οι μακροΐνες αποτελούνται από μικροϊνίδια, τα οποία σχηματίζονται με τη σειρά τους από νανοϊνίδια κυτταρίνης. Είναι ενδιαφέρον, ότι τα νανοϊνίδια κυτταρίνης έχουν κρυσταλλικό και άμορφο μέρος διατεταγμένα σε σειρά. Το κρυσταλλικό μέρος της κυτταρίνης δεν μπορεί να διαρρηχθεί, λόγω των ισχυρών δεσμών υδρογόνου των υδροξυλομάδων με την κυτταρίνη (Alberts et al. 2002). Επιπλέον, η κρυσταλλική κυτταρίνη έχει τέσσερις διαφορετικές μορφές, την Κυτταρίνη I, II, III, και IV. Η Κυτταρίνη I είναι η κρυσταλλική κυτταρίνη που παράγεται φυσικά από ποικιλία οργανισμών, και η οποία αναφέρεται και ως φυσική κυτταρίνη. Η δομή της είναι θερμοδυναμικά μετασταθερή και μπορεί να μετατραπεί σε Κυτταρίνη II ή III. Η Κυτταρίνη II είναι η πιο σταθερή κρυσταλλική δομή και μπορεί να παραχθεί με αναγέννηση και μερσερισμό (mercerization) της Κυτταρίνης I. Οι χαρακτηρισμοί της νανοκυτταρίνης διαφέρουν στη βιβλιογραφία, όμως τα κυρίαρχα είδη είναι δύο: τα νανοϊνίδια κυτταρίνης (cellulose nanofibers, NFC) και οι νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης (nanocellulose crystals, NCC) (Kim et al. 2015).

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.5, τα ορθογώνια διατεταγμένα στρώματα μικροϊνιδίων κυτταρίνης (με πράσινο χρώμα) συνδέονται σε ένα δίκτυο με διασταυρούμενη σύνδεση (cross-linking) γλυκανών (με κόκκινο χρώμα), οι οποίες σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα μικροϊνίδια. Αυτό το δίκτυο μικροϊνιδίων και γλυκανών εκτείνεται στην ίδια επιφάνεια, μαζί με ένα δίκτυο πολυσακχαριτών πηκτίνης (με μπλε χρώμα). Το δίκτυο κυτταρίνης και γλυκανών παρέχει αντοχή σε εφελκυσμό, ενώ το δίκτυο πηκτίνης ανθίσταται στη συμπίεση. Θα πρέπει να σημειωθεί πως σε ένα πρωτογενές κυτταρικό τοίχωμα, η κυτταρίνη, οι διασταυρωμένα συνδεδεμένες γλυκάνες και η πηκτίνη υπάρχουν συνήθως σε περίπου ίσες ποσότητες. Το ενδιάμεσο στρώμα είναι πλούσιο σε πηκτίνη και συνδέει ισχυρά τα γειτονικά κύτταρα (Alberts et al. 2002, Boontum et al. 2018).



**Σχήμα 2.5:** Θέση και διάταξη μικροϊνιδίων κυτταρίνης στο φυτικό κυτταρικό τοίχωμα.

Όσον αφορά στα μεγέθη τους, οι φυτικές ίνες σε ένα κύτταρο έχουν μήκος από 1 έως 50 nm και διάμετρο από 10 έως 50 nm. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.5, οι φυτικές ίνες έχουν τη μορφή μικρών σωλήνων που περικλείουν τα ευαίσθητα μέρη του οργανισμού. Οι δομικές μονάδες κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης προσδίδουν στο κυτταρικό τοίχωμα μεγάλη μηχανική αντοχή, ενώ αποτρέπουν τη διέλευση νερού. Στο Σχήμα 2.6 παρατίθεται η εγκάρσια τομή μίας λιγνοκυτταρινικής φυτικής ίνας, συγκεκριμένα του φυτού *Syngonanthus nitens* (Siqueira et al. 2010). Είναι εμφανές ότι η ίνα αποτελείται από πολλά κυτταρικά τοιχώματα, τοποθετημένα πολύ κοντά το ένα στο άλλο. Με αυτό τον τρόπο συντελούν στον σχηματισμό μίας σταθερής και ανθεκτικής δομής που παρέχει προστασία και στήριξη στον φυτικό οργανισμό.



**Σχήμα 2.6:** Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου κάθετης (a) και εγκάρσιας (b) τομής της ίνας του φυτού *Syngonanthus nitens*.

### 2.2.2 Ενεργειακά φυτά

Γενικά, διάφοροι χερσαίοι και θαλάσσιοι φυτικοί οργανισμοί μπορούν να προσφέρουν ενεργά στις ενεργειακές ανάγκες παγκοσμίως (για καύσιμα, θέρμανση, ηλεκτρισμό, κλπ.). Η αξιοποίηση αυτοφυών φυτών ως ενεργειακά φυτά μπορεί να επιφέρει οικονομικά βιώσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον λύσεις όσον αφορά στο παγκόσμιο ενεργειακό έλλειμμα. Επιπλέον, η επεξεργασία ενεργειακών φυτών μπορεί να αποδώσει τελικά προϊόντα όπως νανοκυτταρίνη, έλαια, βιοαιθανόλη, βιοκαύσιμα, κ.ά. (Gaurav et al. 2017). Κάποιες από τις πιο κοινές ενεργειακές καλλιέργειες παρατίθενται παρακάτω:

**Καλλιέργειες για παραγωγή ελαίων:** ελαιοκράμβη, λιναρόσπορος, κινέζικο λάχανο, κάνναβη, ηλίανθος, καρθάκος, καστορέλαιο, ελιά, φοίνικας, καρύδα, φιστίκι, κ.ά. Τα φυτικά έλαια μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας ως καύσιμα θέρμανσης ή μετά από εξευγενισμό για την παραγωγή βιοκαυσίμων όπως είναι το βιοντίζελ (Gaurav et al. 2017).

**Δημητριακά:** κριθάρι, σιτάρι, βρώμη, καλαμπόκι, σόργο, σίκαλη, κ.ά. Τα σιτηρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοαιθανόλης και το άχυρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στερεό καύσιμο. Η καλλιέργεια και η συγκομιδή τους μπορεί να γίνει ταυτόχρονα σε μια



έκταση και τα υπολείμματα να χρησιμοποιηθούν ως στερεό καύσιμο ή για την παραγωγή βιοαερίου (Vancov et al. 2011).

**Καλλιέργειες αμύλου και ζάχαρης:** πατάτα, ζαχαρότευτλα, αγκινάρα της Ιερουσαλήμ, ζαχαροκάλαμο, κ.ά. Έπειτα από τη ζύμωση του αμύλου και της γλυκόζης ακολουθεί η παραγωγή αιθανόλης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως καύσιμο ή μπορεί να συνδυαστεί με βενζίνη (Sims et al. 2006).

**Καλλιέργειες ετήσιων/πολυετών φυτών:** καρτούν, σόργο, κενάφ, φραγκόσυκο, καλαμπόκι ολικής καλλιέργειας, reed canary grass, μίσχανθος, ιτιά, λεύκα, ευκάλυπτος, κ.ά. Αυτές οι καλλιέργειες μπορούν να χρησιμοποιηθούν εξ ολοκλήρου για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρικής ενέργειας άμεσα μέσω καύσης ή έμμεσα μέσω μετατροπής σε βιοκαύσιμα, όπως μεθανόλη και αιθανόλη (Sims et al. 2006).

### 2.2.3 Φαλαρίδα – *Phalaris aquatica*

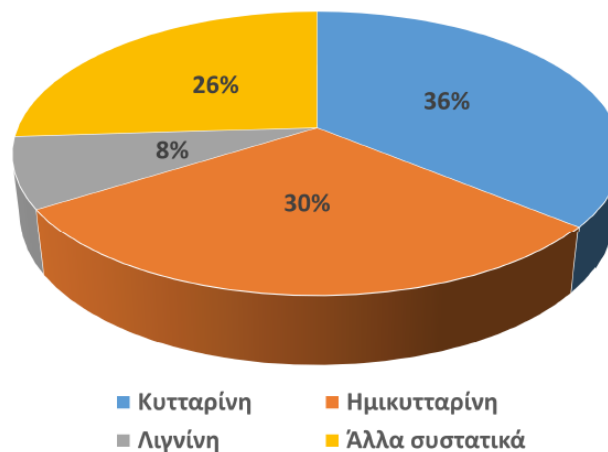
Στη παρούσα εργασία τέθηκε ως στόχος η απομόνωση κρυστάλλων νανοκυτταρίνης από πράσινη βιομάζα και συγκεκριμένα από το φυτό *Phalaris aquatica* (φαλαρίδα). Η φαλαρίδα (Σχήμα 2.7) είναι πολυετές αγρωστώδες φυτό που αναπτύσσεται στις μεσογειακές χώρες και σε ορισμένες πολιτείες των Η.Π.Α. Περιέχει τέσσερις ομάδες αλκαλοειδών με παρόμοια μοριακή δομή και χημικές ιδιότητες, γεγονός που καθιστά δύσκολο τον διαχωρισμό τους. Αυτές οι τέσσερις ομάδες είναι οι ακόλουθες: τρυπταμίνες (tryptamines), γραμμίνες (gramines), τυραμίνες (tyramines) και β-καρβολίνες (β-carbolines) (Passos et al. 2016).



**Σχήμα 2.7:** Φωτογραφίες του φυτού φαλαρίδα.

Σύμφωνα με τους Oram et al. (2009), το 2006 συμπληρώθηκαν εκατό χρόνια από την εμπορική διάδοση της φαλαρίδας ως καλλιεργούμενο φυτό βοσκοτόπων, αρχικά στην

Αυστραλία και αμέσως μετά στη Νέα Ζηλανδία, τη Νότια Αφρική, τη Βόρεια και τη Νότια Αμερική. Μικρής κλίμακας παραγωγή του φυτού ξεκίνησε στην Αυστραλία περίπου το 1884. Η πρώτη καταγεγραμμένη παραγωγή μεγάλης κλίμακας ήταν σε ερευνητικό αγρόκτημα στην ίδια χώρα το 1906. Η φαλαρίδα εμφανίζει υψηλή παραγωγή βιομάζας (>15 tn/ha), υψηλή συγκέντρωση σε συνολικούς δομικούς πολυσακχαρίτες (>700 g/Kg) και χαμηλή περιεκτικότητα λιγνίνης (<100 g/Kg). Επιπλέον, παρουσιάζει ευκολία εγκατάστασης σε γεωργικές εκτάσεις, μεγάλη διάρκεια ζωής (>10 yr), σταθερότητα παραγωγής σε διάφορα κλιματεδαφικά περιβάλλοντα και αειφόρα χαρακτηριστικά κατά την παραγωγή της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας (δέσμευση ατμοσφαιρικού CO<sub>2</sub> και ανακύκλωση θρεπτικών στοιχείων) (Kararatsia et al. 2014). Στο Σχήμα 2.8 παρουσιάζεται η ποσοστιαία σύσταση των δομικών συστατικών της φυτικής ίνας της φαλαρίδας.



**Σχήμα 2.8:** Ποσοστιαία σύσταση των δομικών συστατικών της φυτικής ίνας της φαλαρίδας.

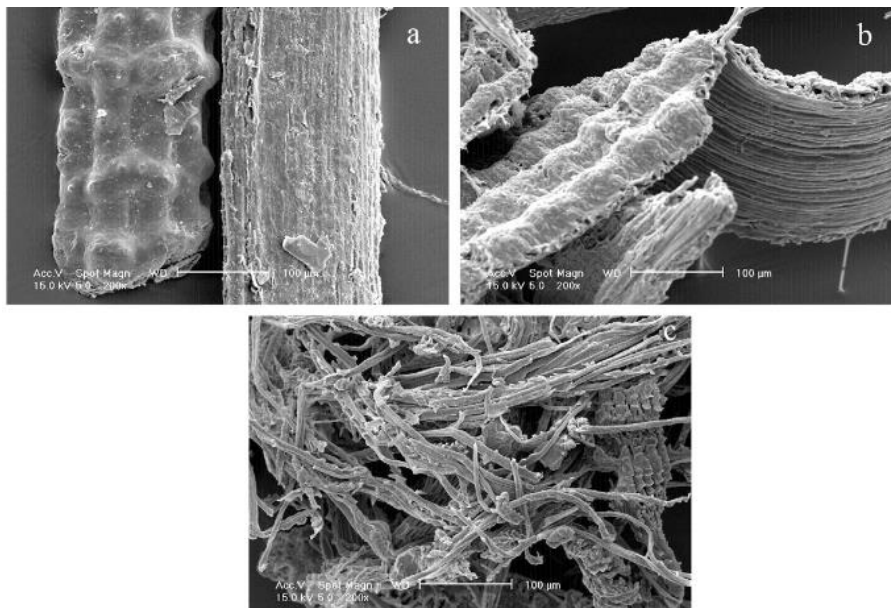
## 2.3 Μέθοδοι Παραγωγής Νανοκυτταρίνης

### 2.3.1 Προεπεξεργασία Βιομάζας

Η προεπεξεργασία των ινών της βιομάζας (μέσω αλκαλικής επεξεργασίας και λεύκανσης) είναι μία διεργασία που αποσκοπεί στη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας των μηχανικών διεργασιών παραγωγής νανοϊνιδίων καθώς και στη βελτίωση του συνολικού βαθμού απόδοσης (Nasir et al. 2017). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, όταν στόχος είναι η παραγωγή νανοκυτταρίνης από κάποιο είδος βιομάζας που περιέχει κυτταρίνη, λιγνίνη και ημικυτταρίνη, είναι σχεδόν πάντα απαραίτητο ως πρώτο στάδιο επεξεργασίας να υφίσταται χημική επεξεργασία με βασικό διάλυμα (Arora et al. 2020). Ο στόχος της αντίδρασης είναι η χαλάρωση/διάσπαση των ισχυρών δεσμών και η σταδιακή απελευθέρωση της λιγνίνης από τη δομή των ινών βιομάζας. Μετά την αλκαλική επεξεργασία ακολουθεί το βήμα της λεύκανσης (bleaching). Οι περισσότεροι ερευνητές χρησιμοποιούν το συγκεκριμένο στάδιο

για την περαιτέρω αποσύνθεση της λιγνίνης και τον αποχρωματισμό της βιομάζας (σε λευκό) (Lin et al. 2018). Επιπλέον, αρκετοί αναφέρουν ότι η διαδικασία αυτή συνεισφέρει και στη μερική χαλάρωση/απομάκρυνση της ημικυτταρίνης. Για παράδειγμα, οι Johar et al. (2012) μελέτησαν την επίδραση της αλκαλικής (προ)επεξεργασίας της βιομάζας στη μορφολογία και τη δομή των ινών. Σύμφωνα με το Σχήμα 2.9, οι αλλαγές λόγω του σταδίου αυτού είναι εμφανείς, καθώς η δομή της ίνας από αρκετά ομαλή και ομοιόμορφη παρουσιάζει πλέον ραβδώσεις. Έπειτα και από τη διαδικασία λεύκανσης έχει αλλάξει εντελώς η μορφολογία λόγω απουσίας της λιγνίνης.

Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούμε και στη μελέτη των Kargarzadeh et al. (2012). Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε ήταν από κενάφ, η οποία αρχικά τεμαχίστηκε σε μικρά κομμάτια, υπέστη αλκαλική επεξεργασία σε 3 επαναλήψεις και μετά την πλύση έγινε λεύκανση σε 3 επαναλήψεις. Στο τέλος πραγματοποιήθηκε επιπλέον πλύση των ινών και ξήρανσή τους. Στο Σχήμα 2.10 παρατίθενται οι τροποποιημένες δομές των ινών βιομάζας λόγω των διαφορετικών σταδίων επεξεργασίας.

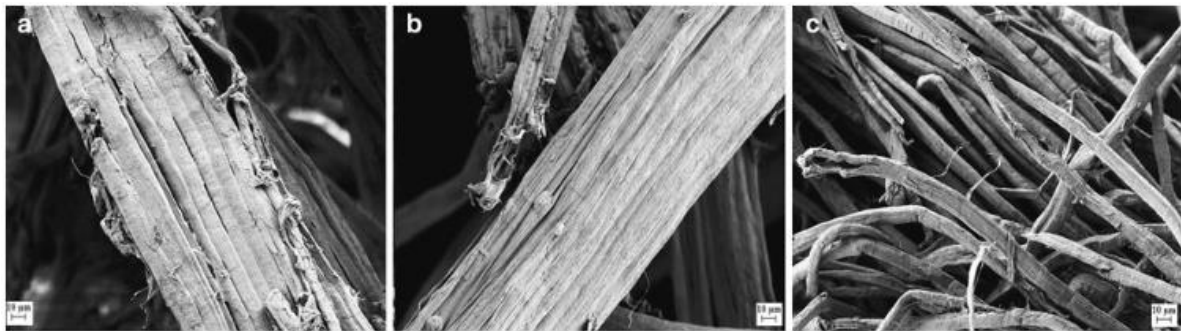


**Σχήμα 2.9:** Φωτογραφίες SEM από (a) μη επεξεργασμένες ίνες φλοιού ρυζιού, (b) αλκαλικά επεξεργασμένες ίνες και (c) ίνες που έχουν υποστεί λεύκανση.

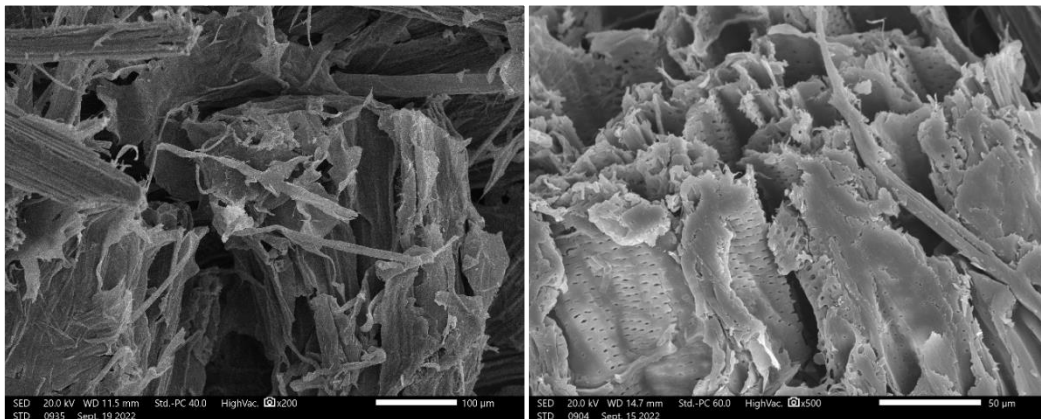
### 2.3.2 Παραγωγή Νανοκυτταρίνης

Σύμφωνα με το τυπικό πρωτόκολλο χημικής επεξεργασίας, στο επόμενο στάδιο (μετά την αλκαλική προεπεξεργασία και τη λεύκανση) για την επεξεργασία της βιομάζας και την παραγωγή νανοκυτταρίνης, λαμβάνει χώρα η όξινη υδρόλυση. Εδώ χρησιμοποιούνται κατά κανόνα ισχυρά οξέα που υδρολύουν τη δομή της ημικυτταρίνης μετατρέποντάς την σε απλά

μονομερή (Loow et al. 2016). Επιπρόσθετα, είναι σημαντικό πως μετά από κάθε στάδιο επεξεργασίας των ινών πραγματοποιούνται πλύσεις για την απομάκρυνση των διαλυμένων ουσιών από τα εκάστοτε χημικά. Οι πλύσεις έχουν επίσης ως στόχο την ουδετεροποίηση του pH ώστε τα δείγματα να μπορούν να υποβληθούν σε τεχνικές χαρακτηρισμού ιδιοτήτων και μορφολογίας, όπως FTIR, TGA, SEM, TEM, DSC, κλπ. (Mehanny et al. 2020). Στο Σχήμα 2.11 παρουσιάζονται ενδεικτικά φωτογραφίες SEM του φυτού φαλαρίδα μετά το στάδιο της αλκαλικής επεξεργασίας.



**Σχήμα 2.10:** Φωτογραφίες SEM από (a) μη επεξεργασμένες ίνες από κενάφ, (b) αλκαλικά επεξεργασμένες ίνες και (c) ίνες από κενάφ που έχουν υποστεί λεύκανση.

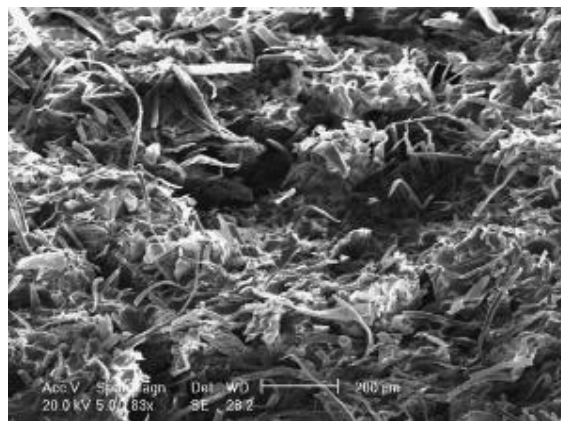


**Σχήμα 2.11:** Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου δείγματος φαλαρίδας που έχει υποστεί αλκαλική επεξεργασία.

Εναλλακτικά, έπειτα από την όξινη υδρόλυση μπορεί να ακολουθούν μηχανικές μέθοδοι επεξεργασίας της βιομάζας. Για παράδειγμα, οι Zhang et al. (2015), Radakisnin et al. (2020) και Seta et al. (2020) χρησιμοποίησαν μηχανικές μεθόδους όπως είναι η πλανητική άλεση με σφαίρες (planetary ball milling), έπειτα από την αλκαλική προεπεξεργασία, τη λεύκανση και την όξινη υδρόλυση. Η χρήση του ball milling πραγματοποιήθηκε με μελέτη

διαφορετικών παραμέτρων, όπως ο λόγος της βιομάζας προς τη μάζα των σφαιρών, το μέγεθος (διάμετρος) των σφαιρών, ο χρόνος άλεσης, κ.ά. Στόχος της μηχανικής άλεσης ήταν η μείωση του μεγέθους της κυτταρίνης από τη μικρο-κλίμακα ( $\mu\text{m}$ ) στη νάνο-κλίμακα ( $\text{nm}$ ). Από την άλλη πλευρά αρκετοί ερευνητές, όπως οι Sun et al. (2002), Chen et al. (2016) και Nang et al. (2020), χρησιμοποιούν μηχανικές μεθόδους πριν από τη χημική επεξεργασία των ινών, με όργανα όπως μύλους άλεσης, κοπτικά εργαλεία και ομογενοποιητές υψηλής πίεσης (high pressure homogenizers). Γενικά, οι μηχανικές μέθοδοι παραγωγής μικροϊνιδίων κυτταρίνης απαιτούν πολύ υψηλή μηχανική δύναμη κοπής και διάτμησης για να επιτευχθεί η λύση του κυτταρικού τοιχώματος και η απελευθέρωση των μικροϊνιδίων. Για τη συγκεκριμένη διεργασία, αξιοποιούνται πολλά διαφορετικά μηχανήματα όπως ομογενοποιητές υψηλής πίεσης (high-pressure homogenizers), αλεστές (grinders), μηχανήματα κρουγονικής θραύσης (cryo-crushing), μηχανήματα υπερήχων (ultrasonication), κλπ. (Hassan et al. 2014).

**Αποδόμηση με ατμό:** Η επεξεργασία βιομάζας με ατμό μπορεί να οδηγήσει στην επιθυμητή μείωση των σταδίων που εκτελούνται κατά τη χημική επεξεργασία. Πιο συγκεκριμένα, στην εργασία των Deera et al. (2014), η επεξεργασία της βιομάζας με ατμό αντικατέστησε την αλκαλική επεξεργασία, ενώ τα στάδια της λεύκανσης και όξινης υδρόλυσης ακολουθήθηκαν κανονικά. Οι Pires et al. (2019) και Satyanarayana et al. (2009) αναφέρουν ότι ο ατμός που βρίσκεται σε υψηλές πιέσεις αποδομεί τη βιομάζα και έπειτα από την ταχεία αποκατάσταση της ατμοσφαιρικής πίεσης, το νερό εξατμίζεται και παράγει μία ισχυρή δύναμη που διασπά τη λιγνοκυτταρινική δομή (Σχήμα 2.12).



**Σχήμα 2.12:** Εικόνα SEM έπειτα από αποδόμηση βιομάζας με ατμό.

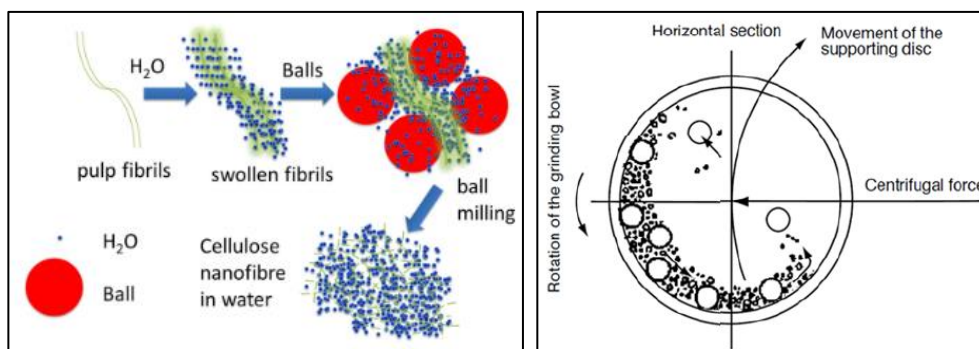
**Κρουγονική επεξεργασία με μετέπειτα θραύση (cryo-crushing):** Η χημικά επεξεργασμένη βιομάζα παγώνει με χρήση υγρού αζώτου που βρίσκεται σε θερμοκρασία 77 K και πίεση 1 atm. Ο στόχος της συγκεκριμένης επεξεργασίας είναι ο σχηματισμός κρυστάλλων πάγου

εντός των κυττάρων της βιομάζας. Στην παγωμένη βιομάζα οι παγοκρύσταλλοι πιέζουν το κυτταρικό τοίχωμα του κυττάρου και με άσκηση υψηλής μηχανικής δύναμης, το τοίχωμα σπάει και απελευθερώνονται οι μικροΐνες κυτταρίνης (Varshney et al. 2021).

**Μέθοδος υπερήχων (ultrasonication):** Στόχος της μεθόδου είναι η βέλτιστη ανάμιξη και ταυτόχρονη διάλυση των ινιδίων της κυτταρίνης σε ακόμη μικρότερο μέγεθος. Οι Varshney et al. (2021) αναφέρουν ότι οι υπέρηχοι δημιουργούν μικρές φυσαλίδες που όταν σπάνε παράγουν κύματα τα οποία χτυπούν τις ίνες και τις κατακερματίζουν σε μικρότερα μέρη. Αρνητικό χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι η προσθήκη μεγάλης ενέργειας στο δείγμα όπου υπάρχει η πιθανότητα, με υπερήχους μεγαλύτερης ενέργειας, να υπερθερμανθεί το δείγμα και να μειωθεί η τελική παραγωγή της νανοκυτταρίνης.

**Ομογενοποιητές υψηλής πίεσης (high-pressure homogenizers):** Η χρήση τους έχει ως στόχο την εφαρμογή υψηλών πιέσεων με αποτέλεσμα τη μηχανική αποσύνθεση του δείγματος. Πιο συγκεκριμένα, οι Tahir et al. (2014) έπειτα από αλκαλική επεξεργασία, αντίδραση λεύκανσης και όξινη υδρόλυση αξιοποίησαν μηχανήμα ομογενοποίησης για την απελευθέρωση της νανοκυτταρίνης από τον εσωτερικό χώρο του κυττάρου. Παρόμοια διαδικασία ακολουθήθηκε και από τους Powell et al. (2016), αυτή τη φορά αξιοποιώντας τον ομογενοποιητή μόνο μετά την αλκαλική επεξεργασία και τη λεύκανση.

**Μύλοι άλεσης, πλανητικός μύλος σφαιριδίων (planetary ball mill):** Οι πλανητικοί μύλοι με σφαιρίδια χρησιμοποιούνται ευρέως για τον κατακερματισμό και τη μείωση μεγέθους μίας στερεής ουσίας. Ο λόγος έγκειται στη φιλική προς το περιβάλλον φύση του οργάνου, καθώς επιτυγχάνεται μείωση του μεγέθους και αύξηση της κρυσταλλικότητας, χωρίς αξιοποίηση χημικών διαλυτών και αντιδραστηρίων (Zheng et al. 2018). Στο Σχήμα 2.13 παρουσιάζεται ένα σχέδιο προσομοίωσης της άλεσης στο εσωτερικό του πλανητικού μύλου, μικροσκοπικά και μακροσκοπικά (Abbasi et al. 2018). Ο μύλος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία αποτελείται από δύο δοχεία που περιέχουν το δείγμα και με περιστροφή του δίσκου προς την μία κατεύθυνση ή την άλλη, αναπτύσσεται φυγόκεντρος δύναμη που μετακινεί τα σφαιρίδια (διαφορετικού μεγέθους) στο εσωτερικό των δοχείων.



Σχήμα 2.13: Σχεδιάγραμμα προσομοίωσης άλεσης σε πλανητικό μύλο σφαιριδίων.

## 2.4 Ιδιότητες Νανοκυτταρίνης

Οι μηχανικές ιδιότητες της φυτικής κυτταρίνης, καθώς και η σύσταση της μέσα σε διάφορα είδη φυτικών οργανισμών, αποτελεί αντικείμενο μελέτης πολυάριθμων ερευνητών. Στους Πίνακες 2.1 και 2.2 φαίνονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα της έρευνας των Monteiro et al. (2011) και Vazquez et al. (2014), οι οποίοι ασχολήθηκαν με τη σύγκριση συνθετικών ινών και φυτικών ινών κυτταρίνης, καθώς και με την καταγραφή των φυσικών ιδιοτήτων τους.

**Πίνακας 2.1:** Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες διαφορετικών ειδών φυτικών και συνθετικών ινών.

Είδος Λιγνοκυτταρινικών Ινών	Αντοχή σε Εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο Ελαστικότητας (Young's Modulus) (GPa)	Πυκνότητα (g/mL)
Ζαχαροκάλαμο	135 – 222	15 – 17	0,34 – 0,49
Μπαμπού	106 – 204	–	1,03 – 1,21
Μπανάνα	700 – 800	27 – 32	0,67 – 1,50
Καρυδιά	129 – 254	–	0,63 – 1,12
Κοκοφοίνικας	95 – 220	4 – 6	1,15 – 1,52
Βαμβάκι	287 – 800	6 – 13	1,51 – 1,60
Ανανάς (ο εύκομος)	117 – 3000	27 – 80	0,57 – 0,92
Λινάρι	344 – 1035	26 – 28	1,30 – 1,50
Κάνναβη	389 – 690	35	1,07
Κόρχορο	393 – 800	13 – 27	1,30 – 1,45
Φοίνικας	109 – 1750	5 – 6	1,10 – 1,45
Ανανάς	362 – 1627	35 – 83	1,44 – 1,56
Ράμι	400 – 1620	61 – 128	1,50
Σισάλ	287 – 913	9 – 28	1,26 – 1,50
Μαλακή ξυλώδης	112 – 1000	11 – 40	0,46 – 1,50
Σκληρή ξυλώδης	300 – 1500	30 – 80	0,67 – 1,50
Είδος Συνθετικών Ινών	Αντοχή σε Εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο Ελαστικότητας (Young's Modulus) (GPa)	Πυκνότητα (g/mL)
Γυαλιού	2000 – 3450	70 – 73	2,50 – 2,58
Άνθρακα	2500 – 6350	230 – 400	1,78 – 1,81
Αραμιδίου	3000 – 4100	63 – 131	1,44

Όπως φαίνεται και από τα πολυάριθμα φυτά που δοκιμάστηκαν, οι ιδιότητες διαφέρουν σημαντικά. Αυτό οφείλεται κυρίως στην περιεκτικότητα του κάθε φυτού σε λιγνίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνη. Η περιεκτικότητα των συγκεκριμένων δομικών πολυμερών καθορίζει την αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας. Είναι αξιοσημείωτο πως ακόμη και σε ίδιου είδους φυτά, οι ίνες παρουσιάζουν διαφορετικές τιμές των ιδιοτήτων.

Αυτό μπορεί να οφείλεται στις διαφορετικές συνθήκες ανάπτυξης του φυτού, καθώς και σε παράγοντες όπως η ηλικία του δείγματος, η μέθοδος επεξεργασίας που χρησιμοποιήθηκε και διάφορα μικρά σφάλματα στις εκάστοτε μετρήσεις (Monteiro et al. 2011).

**Πίνακας 2.2:** Διαφορετικά είδη λιγνοκυτταρινικής βιομάζας και η περιεκτικότητά τους σε λιγνίνη, ημικυτταρίνη και κυτταρίνη.

Είδος και Πηγή Βιομάζας (Λιγνοκυτταρινικών Ινών)		Κυτταρίνη (% w/w)	Ημικυτταρίνη (% w/w)	Λιγνίνη (% w/w)
Ξυλώδης	Σκληρό ξύλο	43 – 47	25 – 35	16 – 24
	Μαλακό ξύλο	40 – 44	25 – 29	25 – 31
Μη ξυλώδης	Ζαχαροκάλαμο	40	30	20
	Κοκοφοίνικας	32 – 43	10 – 20	43 – 49
	Βλαστός καλαμποκιού	45	35	15
	Στέλεχος καλαμποκιού	35	25	35
	Βαμβάκι	95	2	1
	Φλούδες φρούτων	50	30	17
	Λινάρι (υγρό)	71	21	2
	Λινάρι (ξηρό)	63	12	3
	Κάναβη	70	22	6
	Χενεκουέν	78	4 – 8	13
	Ixtle	73	4 – 8	17
	Γιούτα	71	14	13
	Κενάφ	36	21	18
	Ράμι	76	17	1
	Σισάλ	73	14	11
	Ηλίανθος	80	10	6
Κορμός σιταριού	30	50	15	

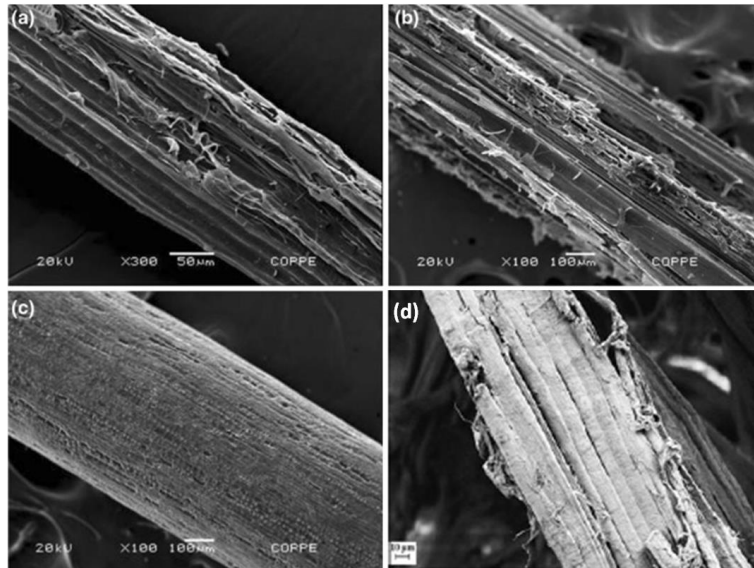
Η σύγκριση των φυσικών και συνθετικών δομών των ινών πραγματοποιήθηκε και με οπτικές παρατηρήσεις μέσω φωτογραφιών SEM. Συγκεκριμένα, οι Monteiro et al. (2011) και Kargarzadeh et al. (2012) σύγκριναν ίνες από φυσικές δομές όπως σιζάλ, μπαμπού, καρύδα και φοίνικα με συνθετικές ίνες γυαλιού, άνθρακα και αραμιδίου. Στο Σχήματα 2.14 και 2.15, είναι εμφανές ότι οι συνθετικές ίνες παρουσιάζονται περισσότερο λείες και χωρίς σφάλματα και προεξοχές στις δομές τους από ότι οι φυτικές ίνες.

## 2.5 Σημαντικότερες Εφαρμογές Νανοκυτταρίνης

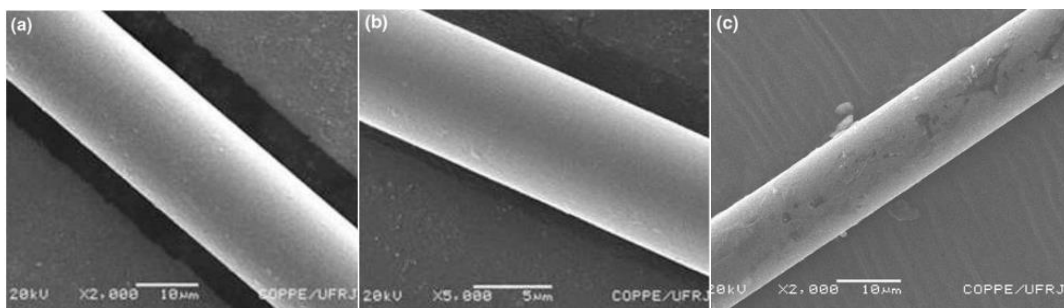
Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της νανοκυτταρίνης όπως, η βιοσυμβατότητα, ο ανανεώσιμος χαρακτήρας, η σταθερή δομή, η μηχανική αντίσταση και η δυσκαμψία, την κάνουν περιζήτητη σε πολλούς τομείς όπως, τρόφιμα, βιοϊατρική, κατασκευές, ενέργεια,



απορρόπηση, ηλεκτρονικές συσκευές, κ.ά. (Mateo et al. 2021). Οι πολυάριθμες και ποικίλες εφαρμογές που συναντώνται στη βιβλιογραφία αναλύονται λεπτομερώς από τους ερευνητές που εμβάθυναν στα επιμέρους θέματα. Μία περιληπτική καταγραφή των εφαρμογών αυτών πραγματοποιείται αμέσως παρακάτω.



**Σχήμα 2.14:** Φωτογραφίες SEM φυτικών ινών σιζάλ, μπαμπού, καρύδα και κενάφ.

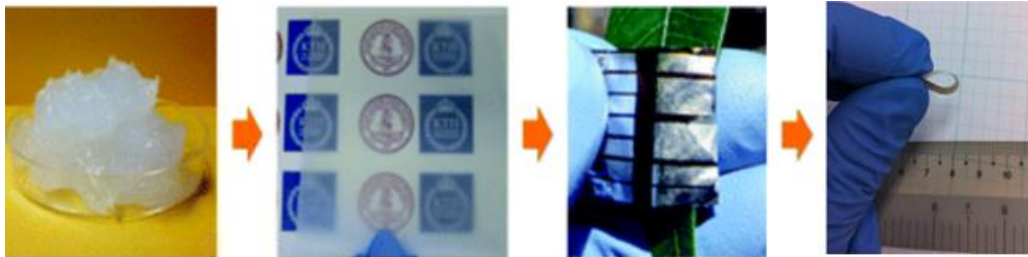


**Σχήμα 2.15:** Φωτογραφίες SEM συνθετικών ινών γυαλιού, άνθρακα και αραμιδίου.

**Σύνθετα υλικά:** Οι ιδιότητες της νανοκυτταρίνης μπορούν να αξιοποιηθούν και στην παραγωγή σύνθετων υλικών. Η κύρια εφαρμογή της είναι η προσθήκη της σε πολυμερικές ενώσεις για σύνθεση νανοπολυμερών, λόγω της πολύ σταθερής και ισχυρής φυσικής δομής της (Favier et al. 1995). Όπως αναφέρουν οι Kargarzadeh et al. (2012), η προσθήκη νανοκυτταρίνης σε ελαστομερή αυξάνει σημαντικά τη συνολική αντοχή σε κάμψη του σύνθετου υλικού, διατηρώντας ταυτόχρονα μεγάλη αντίσταση στην παραμόρφωση.

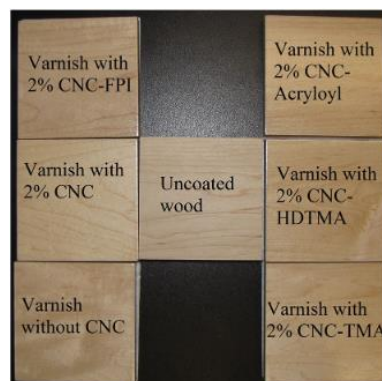
**Χαρτί και χαρτόνι:** Ερευνητές όπως οι Desmaisons et al. (2018) έχουν μελετήσει τη συνεισφορά της νανοκυτταρίνης στη βιομηχανία του χαρτιού και των συσκευασιών. Πιο

συγκεκριμένα, η νανοκυτταρίνη χρησιμοποιείται ως παράγοντας ενίσχυσης του χαρτιού και του χαρτονιού, καθώς προσδίδει στη συνολική μηχανική αντοχή του υλικού, βελτιώνοντας του δεσμούς μεταξύ των ινών του χαρτιού. Επιπροσθέτως, τα προϊόντα χαρτοβιομηχανίας με νανοσωματίδια χαρακτηρίζονται από υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό και θραύση, υψηλότερη πυκνότητα, καλύτερη στιλπνότητα και περιορισμό της διαπερατότητας του αέρα. Επιπλέον, βελτιώνεται η ικανότητα εφαρμογής πληρωτικών υλικών, βαφών και χρωμάτων των διαφόρων συσκευασιών. Τέλος, οι Hu et al. (2013) απέδωσαν σε χαρτί από ίνες νανοκυτταρίνης αγώγιμες ιδιότητες (Σχήμα 2.16).



**Σχήμα 2.16:** Παραγωγή και δοκιμασίες αγώγιμου χαρτιού από ίνες νανοκυτταρίνης.

**Χρώματα και βερνίκια:** Η προσθήκη νανοϋλικών σε υδατικά χρώματα και βερνίκια έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα των προϊόντων. Συγκεκριμένα, οι Vardanyan et al. (2014) παρατήρησαν ότι με τη δράση αυτή συνεπάγεται δυσκολότερος αποχρωματισμός των επιφανειών και μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία. Επιπλέον, τα χρώματα σταθεροποιούνται, γίνονται πιο παχύρρευστα και εξαιτίας των ιδιοτήτων της κυτταρίνης ιριδίζονται, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν πιο εύκολη εφαρμογή (Σχήμα 2.17). Σύμφωνα με τους Panaitescu et al. (2018), κρίνεται εφικτή η παραγωγή χρωμάτων και σύνθετων μικροφίλμ με νανοκυτταρίνη (π.χ. πολυβινυλικής αλκοόλης, PVA) που θα χαρακτηρίζονται από αντιμικροβιακές ιδιότητες.



**Σχήμα 2.17:** Εφαρμογή βερνικιού με νανοκρυστάλλους κυτταρίνης σε κομμάτια ξύλου.

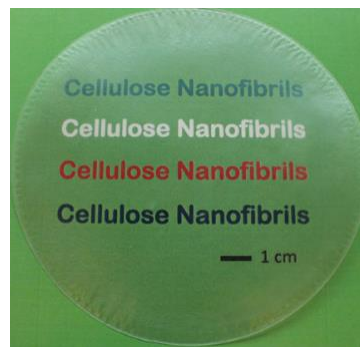
**Είδη συσκευασίας:** Νανοϋλικά κυτταρίνης μπορούν να ενσωματωθούν σε ινώδη, πλαστικά, σύνθετα, πολυστρωματικά και αφρώδη υλικά συσκευασίας. Το ενδιαφέρον μέρος για την προσθήκη της νανοκυτταρίνης σε αυτά τα υλικά είναι η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Επιπλέον, οι νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης λειτουργούν πολύ καλά ως φράγμα για ενώσεις όπως το οξυγόνο, οι υδρατμοί, το γράσο και τα λάδια όταν αυτοί χρησιμοποιούνται σε βερνίκια, χρώματα ή ως μεμβράνες (Hubbe et al. 2017). Ένα παράδειγμα τέτοιας εφαρμογής είναι τα αεροτζέλ (aerogels, Σχήμα 2.18 (Deeru et al. 2019, Liebner et al. 2016)), τα οποία χαρακτηρίζονται ως οι αντικαταστάτες των αφρών πολυστυρενίου για συσκευασίες, καθώς μπορούν –εκτός άλλων– να χρησιμοποιηθούν ως μονώσεις σε κατοικίες (Nelson et al. 2016).



**Σχήμα 2.18:** Αεροτζέλ κυτταρίνης από ίνες βαμβακιού και αεροτζέλ κυτταρίνης από βακτηριακή σύνθεση.

**Τομέας τροφίμων:** Οι γέλες κυτταρινικών νανοϋλικών, χάρη στην ιδιαίτερη ρεολογική συμπεριφορά τους, έχουν αξιολογηθεί ως πολύ ενδιαφέρουσες για τον τομέα τροφίμων. Πιο συγκεκριμένα, ο λόγος για τον οποίο κρίνονται ενδιαφέροντα τα νάνο-προϊόντα κυτταρίνης έγκειται στο πολύ υψηλό ιξώδες. Θεωρείται ότι μπορούν να αντικαταστήσουν λίπη και χαμηλών θερμίδων υποκατάστατα ως πρόσθετα υδατανθράκων που χρησιμοποιούνται για πηκτωμάτωση (gelling), γεύση και σταθεροποίηση αιωρήματος (suspension stabilizer) (Sun et al. 2015).

**Συγκολλητικά μέσα:** Η χρήση νανοϋλικών κυτταρίνης σε κόλλες ξύλου εμφανίζει ιδιαίτερα βελτιωμένες συνδέσεις μεταξύ των υλικών, καθώς και μεγαλύτερη σταθερότητα στην κόλλα σε υγρή και στερεή κατάσταση. Επίσης, η προσθήκη νανοκυτταρίνης αυξάνει τον συντελεστή σκληρότητας του συγκολλητικού μέσου και ταυτόχρονα την αντίσταση σε ερπυσμό. Σύμφωνα με τους Fritz et al. (2022) παρατηρείται μείωση στην έκλυση οργανικών πτητικών ενώσεων σε σχέση με τα κλασικά συγκολλητικά ξύλου. Τέλος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εύθραυστα θερμοσκληραινόμενα και μαλακά θερμοπλαστικά υλικά (Σχήμα 2.19, Sehaqui et al. 2010).



**Σχήμα 2.19:** Μεμβράνη από μικροϊνίδια κυτταρίνης.

**Μελάνια και εκτυπώσεις:** Πολυμερή υλικά που περιέχουν νανοκρύσταλλους κυτταρίνης χρησιμοποιούνται ως διπλοθλαστικά (birefringent) μελάνια. Τα μελάνια έπειτα από την εκτύπωση μπορεί να είναι εμφανή ή αδιαφανή ανάλογα με την οπτική γωνία. Οι Chindawong et al. (2014) διερεύνησαν την εφαρμογή τέτοιων μελανιών για εκτυπώσεις ασφαλείας (π.χ. σε πιστωτικές κάρτες).

**Κατασκευαστικός τομέας:** Οι ερευνητές Tengfei et al. (2017) αναφέρουν ότι οι μεμβράνες νανοκυτταρίνης εξαιτίας της σταθερής δομής, της διαφάνειας και του λεπτού πάχους τους, μπορούν να αντικαταστήσουν μερικώς το γυαλί και το πλαστικό σε παράθυρα και διαχωριστικούς τοίχους. Επίσης, μπορούν να εφαρμοστούν στην επιφάνεια γυάλινων παραθύρων για περαιτέρω προστασία από υπεριώδη και υπέρυθη ακτινοβολία (Smalyukh et al. 2020). Επιπλέον, η νανοκυτταρίνη θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως βιοαφρός (biofoam) για μόνωση. Όπως αναφέρουν οι Hoyos et al. (2013), η προσθήκη νανοκυτταρίνης σε τσιμέντο μπορεί να επιταχύνει την φάση ενυδάτωσης του, να τροποποιήσει τη ρεολογία του και να ενισχύσει την αντίσταση κάμψης του.

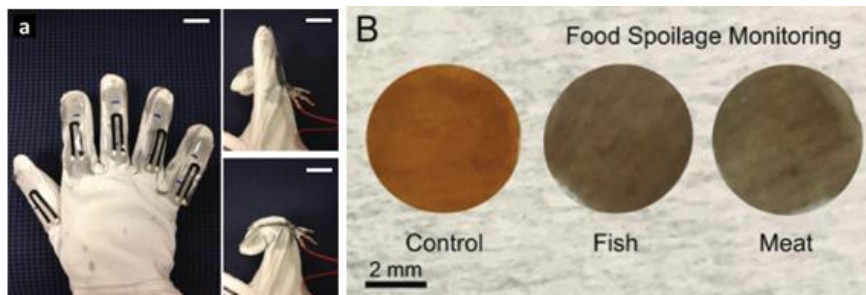
**Ηλεκτρονικές εφαρμογές:** Όπως και στον κατασκευαστικό τομέα, εξαιτίας της διαπερατής, λεπτής, εύκαμπτης, βιοδιασπώμενης και ελαφριάς φύσης των μεμβρανών νανοκυτταρίνης, είναι σε θέση να αντικαταστήσουν γυάλινα ή πλαστικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε κινητά τηλέφωνα, τηλεοράσεις, υπολογιστές, αισθητήρες αφής, ηλιακά κελιά και άλλες ηλεκτρονικές συσκευές (Σχήμα 2.20, Jung et al. 2015, Okahisa et al. 2009).

**Ενέργεια:** Εκτός των φωτοβολταϊκών, σύμφωνα με τους Wang et al. (2017) διερευνάται η χρήση μεμβρανών νανοκυτταρίνης και για αποθήκευση ενέργειας, με σκοπό την αντικατάσταση και παραγωγή σύνθετων υλικών μπαταριών, ηλεκτροδίων, ηλεκτρολυτών και διαχωριστών που χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα. Απαιτούνται ηλεκτρικά αγωγικά υλικά που μπορούν να στηρίξουν άλλες δομές, προδιαγραφές που μπορεί να καλύψει η νανοκυτταρίνη χάρη στις ιδιαίτερες μηχανικές ιδιότητες της.



**Σχήμα 2.20:** Φωτοβολταϊκό πάνελ τυλιγμένο σε ένα κλαδί δέντρου διαμέτρου 3 mm (αριστερά) και εύκαμπτη οθόνη από νανοκυτταρίνη (δεξιά).

**Αισθητήρες:** Τα νανοϋλικά κυτταρίνης μπορούν να αντικαταστήσουν τα συμβατικά πλαστικά, χάρτινα και γυάλινα υποστρώματα των σύγχρονων βιοαισθητήρων, παρέχοντας φιλικά προς το περιβάλλον υλικά (Σχήμα 2.21, Golmohammadi et al. 2017, Yan et al. 2014, Heli et al. 2016).



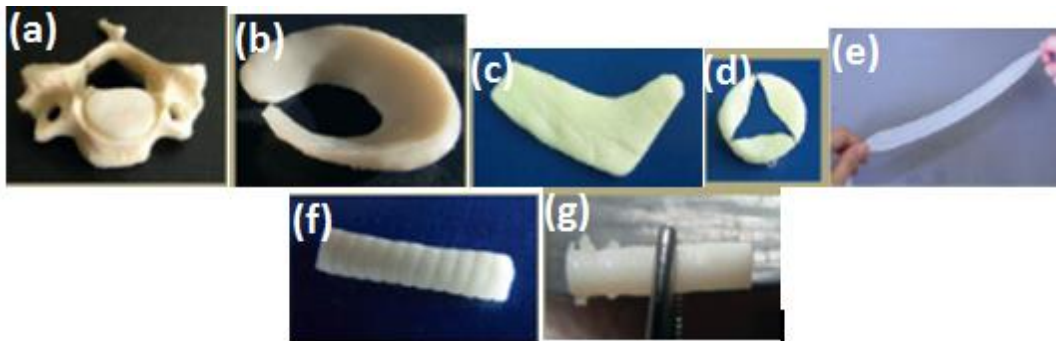
**Σχήμα 2.21:** (a) Αισθητήρες εφαρμοσμένοι σε γάντι ανίχνευση κίνησης, (b) Αισθητήρες βιολογικής αποσύνθεσης τροφών για ψάρι και κρέας.

**Φίλτρα:** Νανοϋλικά κυτταρίνης έχουν δείξει ενθαρρυντικά αποτελέσματα όσον αφορά στον καθαρισμό του αέρα και του νερού. Δύο εφαρμογές που έχουν αναπτυχθεί από τους Ragab et al. (2019) αφορούν τη μείωση θορύβου στον αέρα και την εφαρμογή ως φίλτρο για απομάκρυνση βλαβερών ουσιών από το νερό.

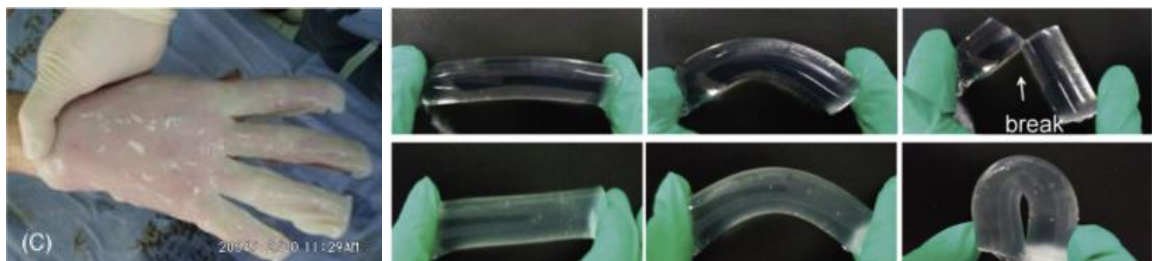
**Βιοϊατρική:** Οι εφαρμογές της νανοκυτταρίνης στον κλάδο της βιοϊατρικής ολοένα και αυξάνονται. Αυτό οφείλεται στις ιδιαίτερες φυσικές της ιδιότητες, στην υψηλή λειτουργικότητα της επιφάνειάς της, στη μεγάλη επιφάνεια επαφής, καθώς και στις βιολογικές ιδιότητες που χαρακτηρίζονται από χαμηλή τοξικότητα, βιοσυμβατότητα και βιοαποικοδομησιμότητα (Dufresne et al. 2013). Οι εφαρμογές της κυτταρίνης βρίσκουν γόνιμο έδαφος και σε μικροσκοπικό επίπεδο (ιστός σκελετών για καλλιέργεια κυττάρων,

έκδοξη ουσία σε φαρμακευτικά σκευάσματα, χορήγηση φαρμακευτικών ουσιών, κινητοποίηση και αναγνώριση πρωτεϊνών και ενζύμων), καθώς και σε μακροσκοπικό επίπεδο (υποκατάστατα για αιμοφόρα αγγεία και μαλακούς ιστούς, θεραπεία και επούλωση δέρματος, χόνδρων και σκελετικού ιστού, καθώς και αντιμικροβιακά υλικά) (Σχήμα 2.22, Ludwicka et al. 2016).

Επίσης, η νανοκυτταρίνη χρησιμοποιείται για παραγωγή υδροπηκτωμάτων (hydrogels) με ικανότητα επιδιόρθωσης και επούλωσης του δέρματος, πληγών και σκελετικών ιστών (Σχήμα 2.23, Ludwicka et al. 2016, Luo et al. 2019).



**Σχήμα 2.22:** (a) Οστά νανοκυτταρίνης, (b) μηνίσκος, (c) διάφραγμα μύτης, (d) βαλβίδα καρδιάς, (e) μόσχευμα φλέβας, (f) χόνδρος και (g) νευροσωλήνας.



**Σχήμα 2.23:** Επιδερμική εφαρμογή hydrogel νανοκυτταρίνης σε έγκαυμα (αριστερά) και μηχανικές καταπονήσεις hydrogel χωρίς και με νανοκυτταρίνη (δεξιά).

**Κοσμετολογία και γενικότερη υγιεινή:** Κυτταρινούχα νανοϋλικά επιδεικνύουν ενδιαφέροντα αποτελέσματα αντιγήρανσης σε καλλυντικά προϊόντα προσώπου και σώματος. Τα ευρήματα αυτά επίκεινται στις αντιμικροβιακές, αναγεννητικές και επιδιορθωτικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τη νανοκυτταρίνη, λόγω της ανανεώσιμης και οργανικής φύσης της. Οι εφαρμογές μπορεί να ποικίλουν από σαμπουάν, κρέμες, σφουγγάρια, καθαριστικές πρώτες ύλες, μονώσεις ενάντια στη μούχλα έως και αντιμικροβιακούς αφρούς για αποστείρωση χώρων (De France et al. 2017).

**Ανάκτηση υδρογονανθράκων:** Τα νανοϋλικά με βάση την κυτταρίνη εμφανίζουν πολύ ενδιαφέρουσες εφαρμογές στον τομέα των καυσίμων. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται για την άντληση υδρογονανθράκων από σχισμές βράχων. Αυτό οφείλεται στην εκλεκτική υδροφοβικότητα ή υδροφιλικότητα (ανάλογα με την επεξεργασία) και στην μεγάλη ειδική επιφάνεια του υλικού (Sun et al. 2017). Επιπροσθέτως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα αεροζέλ κυτταρίνης για την ανάκτηση πετρελαίου από πετρελαιοκηλίδες σε φυσικά περιβάλλοντα (Wei et al. 2019).

**Τομέας άμυνας:** Νανοϋλικά με βάση την κυτταρίνη μπορούν να σχηματίσουν πολύ συμπαγή, ελαφριά, υδροφοβικά και ανθεκτικά υλικά, επιθυμητά χαρακτηριστικά για εφαρμογές σε αλεξίσφαιρα γιλέκα (Moon et al. 2011). Επιπρόσθετα, η νανοκυτταρίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά σε συσκευασίες και αποθηκευτικούς χώρους για στρατιωτικές εφαρμογές που απαιτούν προστασία από το νερό, μεγάλη αντοχή υλικού και αεροστεγή φραγή εξοπλισμού. Όσον αφορά στην ένδυση των στρατιωτικών, σύνθετα υλικά νανοκυτταρίνης μπορούν να προσφέρουν υδροφοβικότητα, μεγάλη αντίσταση στη φθορά και πυρίμαχες ιδιότητες. Επίσης, μπορούν να βρουν εφαρμογή σε νέες συσκευές εντοπισμού, επικοινωνίας και παρατήρησης φυσικών χαρακτηριστικών (πίεση αίματος, καρδιακοί παλμοί, θερμοκρασία σώματος, θερμοκρασία περιβάλλοντος) του στρατιωτικού προσωπικού (Norrrahim et al. 2021).

## Κεφάλαιο 3:

# Υλικά και Μέθοδοι

### 3.1 Γενικά Χαρακτηριστικά

Για τον πρωταρχικό σχεδιασμό της πειραματικής διαδικασίας μετατροπής της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας σε νανοκυτταρίνη –πριν την τροποποίηση της– μελετήθηκαν δύο παλαιότερες διπλωματικές εργασίες (Τόττη 2014, Τσότσου 2014), καθώς και πολυάριθμες σχετικές νεότερες δημοσιεύσεις σε επιστημονικά περιοδικά. Μεγαλύτερη έμφαση δόθηκε σε ερευνητικές εργασίες που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή νανοκυτταρίνης βιομάζα με χαμηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη (Siqueira et al. 2010, Sulaiman et al. 2015, Kargarzadeh et al. 2012, Belbekhouche et al. 2011), καθώς αυτό είναι το βασικό χαρακτηριστικό της βιομάζας που αξιοποιείται στην παρούσα εργασία (*Phalaris aquatica*, Harding grass, βολβοειδές γρασίδι ή πιο απλά φαλαρίδα, βολβόριζος).

Επιγραμματικά, τα βήματα της συνολικής διεργασίας μετατροπής της βιομάζας σε νανοκυτταρίνη, ακολουθώντας το τυπικό χημικό πρωτόκολλο επεξεργασίας, είναι τα εξής:

1. Ζύγιση και προετοιμασία της βιομάζας της φαλαρίδας.
2. Παραγωγή όλων των διαλυμάτων και χημικών αντιδραστηρίων.
3. Υπολογισμός ποσοτήτων και ρύθμιση επιλεγμένων συνθηκών για το πρώτο από τα δύο στάδια της αλκαλικής επεξεργασίας (alkali treatment).
4. Διαχωρισμός βιομάζας μέσω διήθησης, ξήρανσης, ζύγισης, υπολογισμού ποσοτήτων και ρύθμισης επιλεγμένων συνθηκών για το δεύτερο από τα δύο στάδια της αλκαλικής επεξεργασίας (Σχήμα 3.1).
5. Πλύση των δειγμάτων της επεξεργασμένης βιομάζας με άφθονο απιονισμένο νερό έως ουδέτερο pH.
6. Διαχωρισμός βιομάζας μέσω διήθησης, ξήρανσης, ζύγισης, υπολογισμού ποσοτήτων και ρύθμισης επιλεγμένων συνθηκών για το πρώτο από τα δύο στάδια της λεύκανσης (bleaching, Σχήμα 3.1).
7. Διαχωρισμός βιομάζας μέσω διήθησης, ξήρανσης, ζύγισης, υπολογισμού ποσοτήτων και ρύθμισης επιλεγμένων συνθηκών για το δεύτερο από τα δύο στάδια της λεύκανσης.
8. Πλύση των δειγμάτων της λευκασμένης βιομάζας με άφθονο απιονισμένο νερό έως ουδέτερο pH.



9. Διαχωρισμός βιομάζας μέσω διήθησης, ξήρανης, ζύγισης, υπολογισμού ποσοτήτων και ρύθμισης επιλεγμένων συνθηκών για το μοναδικό στάδιο της όξινης υδρόλυσης (acid hydrolysis).
10. Εξουδετέρωση και πλύση των δειγμάτων υδρολυμένης βιομάζας έως ουδέτερο pH.
11. Φυγοκέντρηση και επεξεργασία των δειγμάτων βιομάζας με υπέρηχους (sonication).
12. Λυοφιλοποίηση (freeze drying) των δειγμάτων βιομάζας και τελική αποθήκευση.



**Σχήμα 3.1:** Δείγματα βιομάζας έπειτα από το δεύτερο στάδιο αλκαλικής επεξεργασίας (αριστερά) και έπειτα από το πρώτο στάδιο λεύκανσης (δεξιά).

Με σκοπό την εφαρμογή περισσότερο ήπιων συνθηκών και μικρότερων χρόνων επεξεργασίας, αποφασίστηκε η τροποποίηση των παραπάνω βημάτων –σε σύγκριση με τα αντίστοιχα πρωτόκολλα της βιβλιογραφίας– ως εξής (Siqueira et al. 2010, Sulaiman et al. 2015, Kargarzadeh et al. 2012, Belbekhouche et al. 2011):

- Τα στάδια της αλκαλικής επεξεργασίας μειώθηκαν από 3 σε 2, η μέγιστη συνολική διάρκειά της περιορίστηκε σε διάστημα από 90 min έως 210 min και η θερμοκρασία της μειώθηκε στους 70 °C (μια επανάληψη αλκαλικής επεξεργασίας στους 80 °C για 2 hr (Sulaiman et al. 2015)).
- Τα στάδια της λεύκανσης μειώθηκαν από 3 σε 2, η συνολική διάρκεια της μειώθηκε σε δύο επαναλήψεις των 4 hr και η θερμοκρασία λειτουργίας της περιορίστηκε μεταξύ 50 °C και 70 °C (δύο επαναλήψεις λεύκανσης στους 80 °C για 4 hr (Sulaiman et al. 2015)).
- Η διάρκεια της όξινης υδρόλυσης μειώθηκε στα 45 min, η θερμοκρασία περιορίστηκε μεταξύ 35 °C και 55 °C και η συγκέντρωση του οξέος μειώθηκε στο 58% w/w (μια επανάληψη όξινης υδρόλυσης στους 45 °C για 45 και 55 min (Sulaiman et al. 2015)).

Θα πρέπει να σημειωθεί πως η μεγαλύτερη τροποποίηση που πραγματοποιείται στην παρούσα εργασία είναι η εισαγωγή της μηχανικής επεξεργασίας της βιομάζας στο τέλος της αλυσίδας παραγωγής νανοκυτταρίνης από βιομάζα και όχι στην αρχή, όπως συνηθίζεται στη βιβλιογραφία (Du et al. 2017, Phanthong et al. 2016). Η μηχανική επεξεργασία

στηρίζεται στη λειτουργία ενός πλανητικού μύλου άλεσης βιομάζας με σφαιρίδια (ball milling), όπως αναλύεται σε επόμενη ενότητα. Αναλυτικότερα, το συγκεκριμένο στάδιο αποτελεί μία συμπληρωματική διεργασία επεξεργασίας της βιομάζας, με σκοπό την περαιτέρω βελτιστοποίηση του πρωτόκολλου παραγωγής νανοκυτταρίνης.

### 3.2 Προετοιμασία Βιομάζας

Η ποσότητα της βιομάζας της φαλαρίδας ήταν διαθέσιμη ξηρή, αλεσμένη σε μικρά τεμαχίδια-σωματίδια και κατανεμημένη (μέσω κοσκινίσματος) σε τρεις κλάσεις-κατηγορίες ως προς το μέγεθος σωματιδίων: μικρά έως 106 μm, μεσαία από 106 μm έως 250 μm και μεγάλα από 250 μm έως 500 μm. Για την προετοιμασία της υπό επεξεργασία βιομάζας, υπολογίστηκαν οι επιθυμητές ποσότητες ώστε το κάθε δείγμα να περιέχει αναλογικά μέρη των μικρών, μεσαίων και μεγάλων σωματιδίων φαλαρίδας. Συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας ποσότητες που αντιστοιχούν σε 11,75% w/w από τη μικρή κατηγορία, 26,5% w/w από την ενδιάμεση κατηγορία και 61,75% w/w από τη μεγάλη κατηγορία. Οι ποσότητες αυτές προέκυψαν από την αναλογία της διαθέσιμης ποσότητας για κάθε κατηγορία βιομάζας. Συνολικά προετοιμάστηκε ποσότητα βιομάζας ίση με 40 g για να καλύψει αρχικά τις ανάγκες 9 διαφορετικών πειραμάτων, υπό διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας και 1 λευκού (blank) που δεν υπέστη καμία επεξεργασία. Συνεπώς, το κάθε ένα από τα συνολικά 10 δείγματα αρχικά ζύγιζε 4 g. Η προετοιμασία των 10 αυτών δειγμάτων αφορά στον στατιστικό σχεδιασμό πειραμάτων, όπως περιγράφεται παρακάτω. Επιπλέον, η ίδια ακριβώς αναλογία χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία της βιομάζας κατά την ανάπτυξη και μελέτη των πρωτόκολλων με τη μηχανική μέθοδο.

### 3.3 Παραγωγή Διαλυμάτων και Αντιδραστηρίων

Η ζύγιση των στερεών πραγματοποιήθηκε σε ζυγό ακριβείας (AX balance, Mettler Toledo) και η προετοιμασία των διαλυμάτων έλαβε χώρα σε πλάκα ανάδευσης (Stirrer SD162, Stuart), πάντοτε μέσα σε απαγωγό. Συγκεκριμένα, για τα διαλύματα καυστικού νατρίου (NaOH), η διάλυσή του σε νερό έγινε σε παγόλουτρο για να αποφευχθεί η αύξηση της θερμοκρασίας.

Για μέγιστη ασφάλεια, η ίδια διαδικασία χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή όλων των διαλυμάτων αλκαλικής επεξεργασίας, λεύκανσης και όξινης υδρόλυσης. Μεγαλύτερη προσοχή δόθηκε στο διάλυμα θειικού οξέος, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης και ισχυρής δράσης του. Πιο αναλυτικά, για το διάλυμα NaOH 4% w/w, 40 g στερεού NaOH διαλύθηκαν αρχικά σε 600 mL απιονισμένου νερού σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL. Η προσθήκη του στερεού έγινε σταδιακά και με αναμονή της διάλυσης της ήδη υπάρχουσας ποσότητας.

Έπειτα από τη διάλυση του στερεού προστέθηκε απιονισμένο νερό έως τη χαραγή. Η μαγνητική ανάδευση συνεχίστηκε στα 300 rpm για 1 hr και μετά το πέρας του χρόνου το διάλυμα φυλάχθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Για το ρυθμιστικό διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH 0,27 M) και οξικού οξέος (CH<sub>3</sub>COOH 96% v/v) ζυγίστηκαν 10,8 g στερεού NaOH και διαλύθηκαν σε 400 mL απιονισμένου νερού, σε παγόλουτρο υπό μαγνητική ανάδευση στα 300 rpm. Μετά τη διάλυση του στερεού προστέθηκαν σταδιακά 30 mL CH<sub>3</sub>COOH, καθώς και απιονισμένο νερό έως τελικό όγκο 500 mL, και τελικά το διάλυμα αφέθηκε για ανάδευση για χρονικό διάστημα 1 hr, στην ίδια συχνότητα ανάδευσης. Η σύνθεση του διαλύματος χλωριώδους νατρίου (NaClO<sub>2</sub> 1,7% w/w) απαιτήσε τη ζύγιση 6,8 g στερεού NaClO<sub>2</sub> και διάλυση του σε 400 mL απιονισμένου νερού, σε λουτρό πάγου.

Η προσθήκη και διάλυση του στερεού πραγματοποιήθηκε σταδιακά και αφού ολοκληρώθηκε, συμπληρώθηκε ο όγκος μέχρι 500 mL με απιονισμένο H<sub>2</sub>O και το διάλυμα παρέμεινε για ανάδευση στα 300 rpm, για 1 hr. Ο σχηματισμός του τελικού διαλύματος λεύκανσης πραγματοποιήθηκε με ανάμιξη ίσων ποσοτήτων του ρυθμιστικού διαλύματος NaOH-CH<sub>3</sub>COOH με το διάλυμα NaClO<sub>2</sub>. Πιο συγκεκριμένα, σε φιάλη του 1 L προστέθηκαν 500 mL των δύο άλλων διαλυμάτων και αναμίχθηκαν για 2 hr στα 300 rpm. Έπειτα, το νέο διάλυμα (λεύκανσης) διατηρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Τέλος, προετοιμάστηκε το διάλυμα θειικού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 58% w/w) που χρησιμοποιήθηκε στο στάδιο της όξινης υδρόλυσης. Συγκεκριμένα, ογκομετρήθηκαν 217,4 mL διαλύματος H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (καθαρότητας 96% w/w) και 190,8 mL απιονισμένου νερού. Στο νερό προστέθηκε σταδιακά το οξύ με ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση στα 300 rpm υπό λουτρό πάγου. Η φιάλη όγκου 1 L συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό έως τη χαραγή και το τελικό διάλυμα τοποθετήθηκε στο ψυγείο στους 4 °C μέχρι τη χρήση του.

### 3.4 Πρωτόκολλο Χημικής Επεξεργασίας

Όπως παρουσιάζεται αναλυτικότερα στην επόμενη παράγραφο, για το κεντρικό (χημικό) πρωτόκολλο επεξεργασίας της βιομάζας εφαρμόστηκε στατιστικός σχεδιασμός πειραμάτων. Από τα στάδια επεξεργασίας και τις σχετικές παραμέτρους επιλέχθηκαν προς μελέτη οι εξής: (i) η χρονική διάρκεια της αλκαλικής επεξεργασίας, (ii) η θερμοκρασία της λεύκανσης και (iii) η θερμοκρασία της όξινης υδρόλυσης.

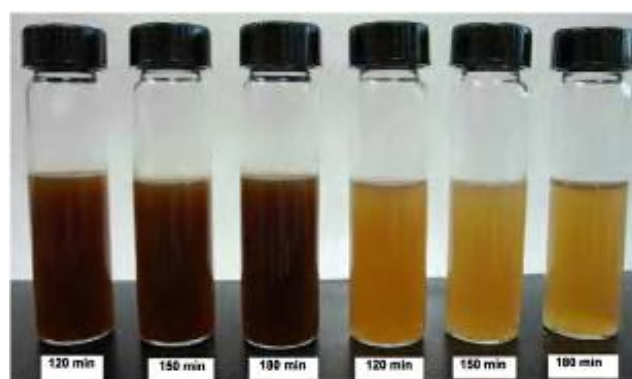
Αυτή η επιλογή έγινε λόγω πρότερης εμπειρίας στην επεξεργασία της φαλαρίδας με διάφορες τεχνολογίες, καθώς και ακολουθώντας δημοσιευμένες εργασίες σε παρόμοια συστήματα (Τόττη 2014, Τσότσου 2014, Siqueira et al. 2010, Sulaiman et al. 2015,

Kargarzadeh et al. 2012, Belbekhouche et al. 2011). Συνολικά σχεδιάστηκαν 9 διαφορετικά πειράματα επεξεργασίας σε 9 διαφορετικά δείγματα (με 2 επαναλήψεις έκαστο).

### 3.4.1 Αλκαλική Επεξεργασία (Alkali Treatment)

Η αλκαλική επεξεργασία της ξηρής βιομάζας της φαλαρίδας πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια, σε ανακινούμενο επωαστήριο (Shaking incubator 3033, GFL) στους 70 °C και υπό ρυθμό ανάδευσης 200 rpm. Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστέθηκαν 4 g βιομάζας και 80 mL διαλύματος NaOH 4% w/w (αναλογία 20 mL διαλύματος ανά g βιομάζας). Το κάθε ένα από τα δύο στάδια της αλκαλικής επεξεργασίας διήρκησε για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, όπως ακριβώς πρόκυψε από τον στατιστικό σχεδιασμό πειραμάτων (90, 150 ή 210 min). Στο τέλος των σταδίων ακολούθησε άμεση ψύξη σε παγόλουτρο για την ακαριαία διακοπή της αντίδρασης.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε διήθηση με χωνί Buchner υπό κενό και τα δείγματα αφέθηκαν μέσα στον απαγωγό για ξήρανση overnight (>16 hr). Στο τέλος της αλκαλικής επεξεργασίας τα διαλύματα χρωματίστηκαν καφέ και κίτρινα. Κάτι παρόμοιο παρατηρήθηκε και από την ερευνητική ομάδα των Rosa et al. (2010) και αποδίδεται εν γένει στην παρουσία της λιγνίνης (καφέ χρώμα), (Σχήμα 3.2). Στο τέλος και του δεύτερου σταδίου αλκαλικής επεξεργασίας και μετά την ξήρανση όλων των δειγμάτων, αποφασίστηκε να πραγματοποιηθούν πλύσεις με απιονισμένο νερό ώστε να επιτευχθεί ουδετεροποίηση του pH. Σε ποτήρια ζέσεως 1 L προστέθηκαν τα στερεά δείγματα βιομάζας σε 500 mL H<sub>2</sub>O και αφέθηκαν για ανάδευση στα 200 rpm για όσο χρονικό διάστημα ήταν απαραίτητο για να ελαττωθεί το pH σε τιμές κοντά στο 7 (προσεγγιστικά απαιτήθηκαν 150 min πλύσης για κάθε δείγμα).

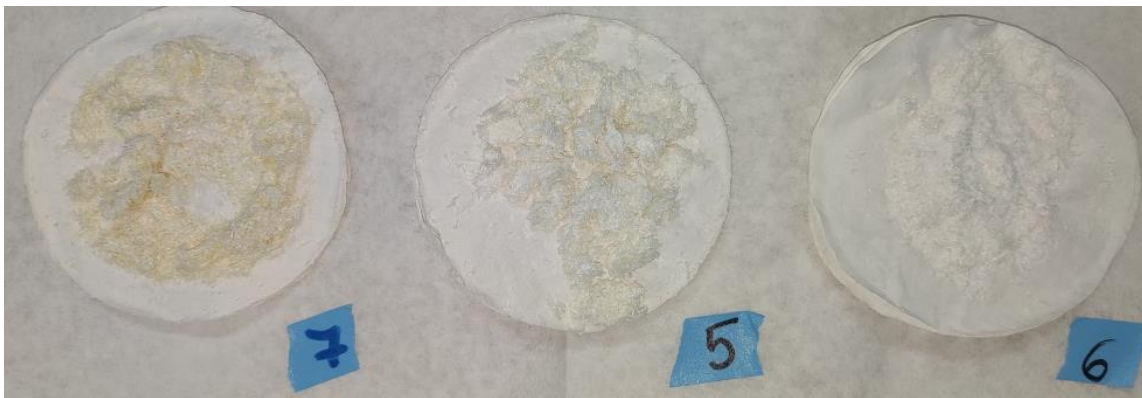


**Σχήμα 3.2:** Διαλύματα που περιέχουν εναιωρήματα επεξεργασμένης βιομάζας.

### 3.4.2 Λεύκανση (Bleaching)

Μετά την ολοκλήρωση του σταδίου της αλκαλικής επεξεργασίας ανακτήθηκαν τα στερεά και ξηρά δείγματα βιομάζας και ζυγίστηκαν αυτόνομα με σκοπό να υπολογιστεί η κατάλληλη ποσότητα διαλύματος λεύκανσης για κάθε ένα (αναλογία 20 mL διαλύματος ανά g βιομάζας). Η διεργασία της λεύκανσης πραγματοποιήθηκε επίσης σε δύο στάδια, στον ίδιο επωαστήρα, σε σφαιρική φιάλη των 100 mL για κάθε δείγμα, αλλά σε διαφορετικές θερμοκρασίες λόγω του στατιστικού σχεδιασμού (50, 60 και 70 °C). Κάθε στάδιο λεύκανσης διήρκεσε 4 hr (συνολικός χρόνος 8 hr), ενώ στο τέλος του κάθε σταδίου τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε λουτρό πάγου για την ακαριαία διακοπή της αντίδρασης.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε διήθηση με χωνί Buchner υπό κενό και ξήρανση του κάθε δείγματος overnight (>16 hr). Η διαπίστωση της ολοκλήρωσης της λεύκανσης έγινε και οπτικά με τον αποχρωματισμό των ινών από καφέ χρώμα σε λευκό (Σχήμα 3.3). Στο τέλος του σταδίου λεύκανσης τα δείγματα πλύθηκαν και πάλι με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των υπολειπόμενων χημικών, καθώς και την ουδετεροποίηση του pH. Αυτό συνέβη σε ένα ποτήρι ζέσεως 1 L για κάθε δείγμα, όπου προστέθηκε η στερεή λευκασμένη βιομάζα και 500 mL H<sub>2</sub>O. Τα αιωρήματα αφέθηκαν για ανάδευση στα 200 rpm για όσο χρονικό διάστημα ήταν απαραίτητο για να ελαττωθεί το pH σε τιμές κοντά στο 7 (προσεγγιστικά απαιτήθηκαν 120 min πλύσης για κάθε δείγμα).



**Σχήμα 3.3:** Δείγματα βιομάζας έπειτα από λεύκανση στους 50°C (7), 60°C (5) και 70°C (6).

### 3.4.3 Όξινη Υδρόλυση (Acid Hydrolysis)

Μετά την πραγματοποίηση του σταδίου της λεύκανσης, ανακτήθηκαν τα στερεά και ξηρά δείγματα βιομάζας και ζυγίστηκαν με σκοπό να υπολογιστεί η κατάλληλη ποσότητα του διαλύματος όξινης υδρόλυσης που πρέπει να προστεθεί σε κάθε ένα (αναλογία 13,8 mL διαλύματος ανά g βιομάζας). Η όξινη υδρόλυση των 9 δειγμάτων της λευκασμένης βιομάζας της φαλαρίδας έλαβε χώρα και πάλι στον ίδιο επωαστήρα, σε σφαιρική φιάλη των 100 mL για κάθε δείγμα, σε ένα στάδιο, υπό τις εξής συνθήκες: ανάδευση 200 rpm για 45 min υπό

θερμοκρασία 35, 45 ή 55 °C (λόγω του στατιστικού σχεδιασμού). Έπειτα από τη λήξη της διάρκειας της υδρόλυσης, κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο για την ακαριαία παύση της αντίδρασης.

#### 3.4.4 Τελική Επεξεργασία

Μετά την όξινη υδρόλυση, κάθε δείγμα μοιράστηκε σε 6 πλαστικά δοχεία των 50 mL τύπου falcon και ετοιμάστηκε για φυγοκέντρηση στα 10.000xg στους 10 °C για 10 min (Biofuge Primo R, Heraeus). Το υπερκείμενο απορρίφθηκε στα απόβλητα, ενώ το στερεό ίζημα των νανοκρυστάλλων διαλύθηκε σε μικρή ποσότητα H<sub>2</sub>O, χρησιμοποιώντας έναν αναμίκτη περιδίνησης (vortex). Ακολούθησε πλύση με απιονισμένο νερό, όπως ακριβώς και στα προηγούμενα στάδια επεξεργασίας.

Το επόμενο βήμα μετά τη φυγοκέντρηση ήταν η ουδετεροποίηση των δειγμάτων με χρήση NaOH 2% w/w. Σε κάθε δείγμα προστέθηκε πολύ προσεκτικά ποσότητα βάσης και πραγματοποιούνταν ταυτόχρονη μαγνητική ανάδευση καθώς και μέτρηση του pH. Όταν το pH ήταν κοντά 7 η διαδικασία τερματιζόταν και κάθε δείγμα τοποθετούνταν στο ψυγείο.

Στη συνέχεια, τα δείγματα υδρολυμένης βιομάζας οδηγήθηκαν σε επεξεργασία με χρήση υπερήχων (Vibracell CV33, Sonics) για την ανάμιξη, ομογενοποίηση, πλήρη διασπορά και περαιτέρω μείωση του μεγέθους των νανοκρυστάλλων κυτταρίνης. Κάθε σωληνάριο των 50 mL τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και οδηγήθηκε σε ακίδα υπερήχων. Η διεργασία με υπερήχους έγινε σε 2 κύκλους του 1 min, με 30 sec ενδιάμεση παύση. Τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του οργάνου ήταν: συχνότητα 20 kHz, παρεχόμενη ισχύς 500 W και πλάτος (amplitude) της ταλάντωσης των υπερήχων 60% με μέγιστη τιμή 100 μm. Τα δείγματα στη συνέχεια αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία -35 °C.

Τέλος, τα παγωμένα δείγματα μετά τους υπέρηχους οδηγήθηκαν προς λυοφιλοποίηση σε freeze dryer (ScanVac Coolsafe Basic size 4, Labogene). Για την ολοκλήρωση της ξήρανσης απαιτήθηκε χρονικό διάστημα 2-3 ημερών, ανάλογα με τη μάζα του κάθε δείγματος που προέκυψε από τις διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας. Στο τέλος της διεργασίας, τα τελικά δείγματα νανοκυτταρίνης ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν στο ψυγείο για φύλαξη.

### 3.5 Στατιστικός Σχεδιασμός Πειραμάτων

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, για τη βελτιστοποίηση του βασικού πρωτόκολλου χημικής επεξεργασίας της βιομάζας και παραγωγής νανοκυτταρίνης, για τρία από τα σημαντικότερα στάδια επιλέχθηκε μία παράμετρος προς μελέτη σε τρία επίπεδα διακύμανσης. Πιο συγκεκριμένα:

1. για το στάδιο της αλκαλικής επεξεργασίας, η επιλεγμένη παράμετρος ήταν ο χρόνος επεξεργασίας για 90, 150 ή 210 min (σε δύο επαναλήψεις),
2. για το στάδιο της λεύκανσης, η επιλεγμένη παράμετρος ήταν η θερμοκρασία λεύκανσης στους 50, 60 ή 70 °C,
3. για το στάδιο της όξινης υδρόλυσης, η επιλεγμένη παράμετρος ήταν η θερμοκρασία υδρόλυσης στους 35, 45 ή 55 °C.

Κατά συνέπεια, λαμβάνοντας υπόψη τις 3 παραμέτρους και τα 3 αντίστοιχα επίπεδα διακύμανσης, τα πειράματα που θα απαιτούνταν κατά τον πλήρη σχεδιασμό πειραμάτων θα ήταν απαγορευτικά μεγάλα σε αριθμό ( $3^3 = 27$ , χωρίς τα επαναληπτικά). Ακολουθώντας όμως τις προδιαγραφές του στατιστικού σχεδιασμού πειραμάτων (Design of Experiments, DoE), και συγκεκριμένα της μεθοδολογίας Taguchi, είναι δυνατόν να εξαχθούν αναλογικά ασφαλή συμπεράσματα πραγματοποιώντας πολύ μικρότερο αριθμό επαναλήψεων.

Πιο συγκεκριμένα, η μεθοδολογία Taguchi αφορά συνήθως πειραματικούς σχεδιασμούς που εφαρμόζονται από τη βιομηχανία και σκοπεύουν στη βελτιστοποίηση μίας διεργασίας πριν την κλιμάκωσή της κατά μέγεθος (scale-up) (Safaei et al. 2019). Για τον σκοπό αυτό αξιοποιείται η συγκεκριμένη μεθοδολογία και στην παρούσα εργασία. Μέσω του λογισμικού στατιστικής ανάλυσης Minitab 17 καταστρώνεται ο στατιστικός σχεδιασμός πειραμάτων (DoE Taguchi), όπως φαίνεται αναλυτικά στον Πίνακα 3.1. Με τη βοήθεια του ίδιου λογισμικού πραγματοποιήθηκε και η ανάλυση και απεικόνιση των αποτελεσμάτων, όπως παρουσιάζεται στο επόμενο κεφάλαιο.

**Πίνακας 3.1:** Πειράματα επεξεργασίας βιομάζας σύμφωνα με τη μέθοδο DoE Taguchi.

Πείραμα #	Χρόνος Αλκαλικής Επεξεργασίας (x2, min)	Θερμοκρασία Λεύκανσης (°C)	Θερμοκρασία Όξινης Υδρόλυσης (°C)
1	90	50	35
2	90	60	45
3	90	70	55
4	150	50	45
5	150	60	55
6	150	70	35
7	210	50	55
8	210	60	35
9	210	70	45

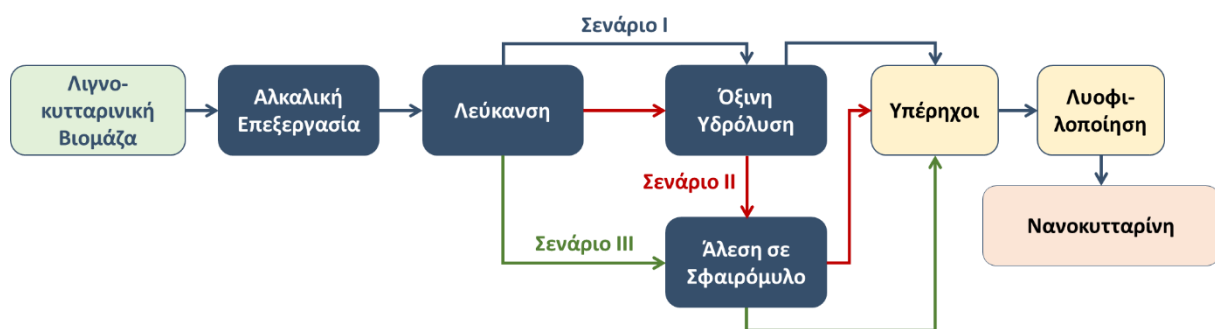
### 3.6 Πρωτόκολλα Επεξεργασίας με Μηχανική Μέθοδο

Ακολουθώντας την αρχική βελτιστοποίηση των παραμέτρων του πρωτόκολλου χημικής παραγωγής νανοκυτταρίνης από βιομάζα, μέσω του στατιστικού σχεδιασμού πειραμάτων,

στο επόμενο στάδιο στόχος είναι να εισαχθεί η μηχανική επεξεργασία (άλεση) της βιομάζας ως μία από τις κεντρικές διεργασίες. Καθώς τα προηγούμενα στάδια σχεδιάστηκαν σε πιο ήπιες συνθήκες από ότι συνήθως, ο ρόλος της μηχανικής άλεσης αναμένεται σημαντικός. Για να εντοπιστεί η άριστη πρακτική για την τελική παραγωγή νανοκυτταρίνης, θα διερευνηθούν τρία διαφορετικά σενάρια παραγωγής, όπου η μηχανική επεξεργασία θα είναι συμπληρωματική ή/και εναλλακτική της όξινης υδρόλυσης. Συγκεκριμένα:

- *Σενάριο I:* Παραγωγή νανοκυτταρίνης μόνο με τη χημική μέθοδο.
- *Σενάριο II:* Παραγωγή νανοκυτταρίνης με συνδυασμό χημικής και μηχανικής μεθόδου σε σειρά, πραγματοποιώντας πρώτα την όξινη υδρόλυση και στη συνέχεια λειτουργώντας τον πλανητικό σφαιρόμυλο.
- *Σενάριο III:* Παραγωγή νανοκυτταρίνης μόνο με τη μηχανική μέθοδο, αντικαθιστώντας το στάδιο όξινης υδρόλυσης με τον πλανητικό σφαιρόμυλο.

Όπως μπορεί να φανεί στο Σχήμα 3.4, το πρωτόκολλο επεξεργασίας της βιομάζας ακολουθεί ακριβώς τις επιλογές που έγιναν στα δύο πρώτα στάδια (αλκαλική επεξεργασία και λεύκανση), ενώ οι διαφοροποιήσεις εισέρχονται στο τρίτο στάδιο. Για την πραγματοποίηση των τριών σεναρίων, προετοιμάζεται μία ποσότητα αρχικής βιομάζας ίση με 20 g. Με την ολοκλήρωση του δεύτερου σταδίου, η υπολειπόμενη λευκασμένη λιγνοκυτταρινική βιομάζα μοιράζεται σε τρία διαφορετικά τμήματα, αντίστοιχα με τα σενάρια.



**Σχήμα 3.4:** Εναλλακτικά σενάρια παραγωγής νανοκυτταρίνης, μέσω μηχανικής άλεσης σε σφαιρόμυλο ή/και όξινη υδρόλυση της λευκασμένης βιομάζας.

Στις περιπτώσεις που εφαρμόζεται η μηχανική άλεση της βιομάζας μέσω της λειτουργίας του πλανητικού σφαιρόμυλου (Σχήμα 3.5), το πρωτόκολλο στηρίζεται στην τροφοδοσία της επεξεργασμένης βιομάζας σε υδατικό διάλυμα, σε συγκέντρωση 1% w/w. Η ερευνητική ομάδα Zhang et al. (2015) μελέτησε τη συμβολή της διαμέτρου των σφαιριδίων καθώς και της χρονικής διάρκειας άλεσης, όσον αφορά στη σύνθεση νανοκυτταρίνης από βιομάζα



ξύλου. Το συμπέρασμα ήταν ότι η μεγαλύτερη χρονική διάρκεια (>150 min) ευνοεί τη σύνθεση της νανοκυτταρίνης καθώς επίσης ότι η χρήση μεγαλύτερων διαμέτρων σφαιρών (0,4-1 mm) φέρει το ίδιο αποτέλεσμα. Παράλληλα αυξάνεται και η πιθανότητα αποσύνθεσης των νανοϊνών κυτταρίνης. Άλλες ερευνητικές ομάδες μελέτησαν τον λόγο μαζών σφαιριδίων προς βιομάζα (ball to material ratio, BMR). Αναλυτικότερα, οι ερευνητικές ομάδες Lu et al. (2016), Phanthong et al. (2016), Abbasi et al. (2018), Zheng et al. (2018), Lin et al. (2019) και Radakisnin et al. (2020) συμφωνούν στον λόγο 10 g σφαιριδίων προς 1 g βιομάζας (10/1 g/g). Άλλοι ερευνητές όπως οι Zhao et al. (2016), Sofla et al. (2016), Du et al. (2017) και Kang et al. (2018) αξιοποιούν το λόγο των σφαιρών προς τη βιομάζα 20/1 g/g. Η πλειονότητα των μελετητών προσθέτει απιονισμένο νερό μέσα στο δοχείο του μύλου ώστε να αποφευχθεί η αποκρυστάλλωση και για να είναι πιο εύκολη η εξαγωγή του δείγματος έπειτα από το πέρας της διεργασίας.

Μία παράμετρος που παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση μεταξύ των άρθρων της βιβλιογραφίας είναι η συχνότητα περιστροφής του δοχείου του μύλου. Οι προαναφερθέντες ερευνητές χρησιμοποιούν τιμές από 270 rpm έως και 850 rpm, με τους περισσότερους να προτιμούν χαμηλές σχετικά τιμές (<450 rpm). Η χρονική διάρκεια της μηχανικής επεξεργασίας καθορίζεται από τη συχνότητα περιστροφής και από το μέγεθος των σφαιριδίων. Η ερευνητική ομάδα των Kang et al. (2018) μελέτησε τις αλλαγές που παρατηρούνται όταν ο χρόνος επεξεργασίας αυξάνεται και κατέληξε πως η συνολική απόδοση νανοκυτταρίνης δεν αυξάνεται περαιτέρω έπειτα από το χρονικό διάστημα των 8 hr. Η πλειοψηφία των μελετητών επεξεργάζεται τη βιομάζα για χρόνο 3 hr με παύση λειτουργίας ανά 20 min (παύση διάρκειας 5-10 min) με στόχο τη διατήρηση της θερμοκρασίας σε χαμηλά επίπεδα και την αποφυγή της υπερθέρμανσης του δείγματος (Zhao et al. 2016, Lin et al. 2019).



**Σχήμα 3.5:** Πλανητικός μύλος σφαιριδίων για την άλεση της λευκασμένης ή υδρολυμένης λιγνοκυτταρινικής βιομάζας.

Με βάση την παραπάνω βιβλιογραφική ανασκόπηση σχεδιάζεται το πρωτόκολλο της μηχανικής επεξεργασίας της βιομάζας με τον μύλο σφαιριδίων.

1. Ζύγιση και προετοιμασία της βιομάζας της φαλαρίδας (0,8 g) που έχει υποστεί λεύκανση.
2. Ζύγιση και τοποθέτηση σφαιριδίων διαμέτρου 3 mm και 15 mm στο δοχείο του μύλου (αναλογία μαζών σφαιρίδια/βιομάζα 21,1/0,8 g/g και αναλογία μαζών μεγάλων προς μικρών σφαιρών 15/6,1 g/g).
3. Προσθήκη της ζυγισμένης βιομάζας στο δοχείο του μύλου (συνολικού και λειτουργικού όγκου 500 mL και 260 mL, αντίστοιχα), όπου προϋπάρχουν τα σφαιρίδια.
4. Προσθήκη 80 mL απιονισμένου νερού στο δοχείο του μύλου, όπου προϋπάρχουν τα σφαιρίδια και η βιομάζα.
5. Ασφάλιση του δοχείου και τοποθέτηση στη συσκευή.
6. Επιλογή του προγράμματος και των συνθηκών λειτουργίας (450 rpm, 10 min λειτουργία και 5 min παύση, συνολική χρονική διάρκεια 3 hr, εναλλαγή αριστερόστροφης και δεξιόστροφης περιστροφής ανά κύκλο).
7. Προσεκτική εξαγωγή των δειγμάτων έπειτα από το τέλος της διαδικασίας και διαχωρισμός των σφαιριδίων.
8. Επεξεργασία του αιωρήματος με φυγοκέντρηση, υπερήχους και λυοφιλοποίηση, όπως ακριβώς περιγράφεται στο χημικό πρωτόκολλο.

### 3.7 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι χαρακτηρισμού της νανοκυτταρίνης, αλλά και των δειγμάτων βιομάζας από τα ενδιάμεσα στάδια επεξεργασίας, είναι η περιθλασιμετρία ακτινών X (X-Ray Diffraction, XRD), η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FTIR), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM), η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) και η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA). Οι μέθοδοι αυτές εφαρμόζονται κυρίως για την ποσοτικοποίηση της κρυσταλλικότητας της νανοκυτταρίνης (XRD, DSC), για την ποιοτική ανάλυση σχετικά με τις ενώσεις που περιέχονται στο κάθε δείγμα (FTIR, TGA) και την αξιολόγηση της διαμόρφωσης και της μορφολογίας (SEM, TEM) της νανοκυτταρίνης και των ενδιάμεσων υλικών (Cao et al. 2007, Rambabu et al. 2016, Yunfeng et al. 2020).

Επιπλέον, χρησιμοποιούνται και άλλες μέθοδοι για να χαρακτηριστούν οι διαφορετικές ιδιότητες των υλικών που έχουν παραχθεί, όπως η μικροσκοπία ατομικής ισχύος (Atomic Force Microscopy, AFM), η οποία παρέχει μία εικόνα για την τοπογραφία της επιφάνειας του υλικού, απεικονίζοντας ένα τρισδιάστατο μοντέλο αυτής. Η φασματοσκοπία

υπεριώδους και ορατού φωτός (Ultra Violet and Visible Spectroscopy, UV/Vis), μέσω της οποίας εντοπίζονται τα μήκη κύματος που απορροφά το υλικό και αναγνωρίζονται τυχόν αλλαγές των φυσικών ιδιοτήτων και φάσεων του υλικού σε σχέση με τη θερμοκρασία και τον χρόνο. Η απορρόφηση αζώτου (Nitrogen Absorption), η οποία προσφέρει πληροφορίες για το πορώδες του υλικού, η δυναμική διάχυση φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS), με την οποία υπολογίζεται η κατανομή μεγέθους σωματιδίων μέσα στο υλικό και τέλος η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMRS), που αξιοποιείται για τη μέτρηση φυσικών, χημικών και βιολογικών ιδιοτήτων του υλικού, κ.ά. (Chandra et al. 2016, Nang et al. 2020).

Οι αναλυτικές μέθοδοι χαρακτηρισμού που αξιοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία είναι οι τέσσερις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές, συγκεκριμένα οι XRD, FTIR, SEM και DSC. Θα πρέπει να σημειωθεί πως οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν από το εξειδικευμένο προσωπικό της Μονάδας Αναλυτικών Υπηρεσιών (MAY) και του Εργαστηρίου Μηχανικής Αντιδράσεων Πολυμερών (ΕΜΑΠ) που ανήκουν στο Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), στη Θέρμη, Θεσσαλονίκη.

## Κεφάλαιο 4:

# Αποτελέσματα και Συζήτηση

### 4.1 Σχεδιασμός Χημικής Μεθόδου

Για να πραγματοποιηθεί ο στατιστικός σχεδιασμός πειραμάτων και οι κατάλληλες επιλογές σε συνθήκες και παραμέτρους, μελετήθηκε η βιβλιογραφία σε απόλυτη συνάρτηση με τα διαφορετικά είδη βιομάζας που χρησιμοποιούνται και κυρίως με την περιεκτικότητά τους σε λιγνίνη. Εντοπίστηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις στις εφαρμοζόμενες συνθήκες για διαφορετικές πρώτες ύλες βιομάζας. Παραδειγματος χάρη, οι Bettaieb et al. (2015) για την αλκαλική επεξεργασία της βιομάζας *Posidonia oceanica* χρησιμοποίησαν NaOH 2% w/w για 2 hr, στους 80 °C. Για τη λεύκανση σε δύο στάδια, αξιοποιήθηκε NaOCl<sub>2</sub> 30% w/w για 1 hr, στους 70 °C. Αντίθετα, οι Luzi et al. (2017) για την αλκαλική επεξεργασία της βιομάζας λιναριού χρησιμοποίησαν NaOH 0,7% w/w για 4 hr, στους 90 °C, μαζί με οξικό οξύ. Το στάδιο της λεύκανσης ήταν πανομοιότυπο με την προηγούμενη περίπτωση.

Από την άλλη πλευρά, η αλληλουχία των βημάτων που ακολούθησαν οι Siqueira et al. (2010) περιείχε 3 επαναλήψεις αλκαλικής επεξεργασίας των δειγμάτων με NaOH 4% w/w για 2 hr, στους 80 °C. Στη συνέχεια, ακολούθησε το βήμα της λεύκανσης με 4 επαναλήψεις των 2 hr και πάλι στους 80 °C. Το διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε (1.7 % w/w NaClO<sub>2</sub>) ταυτίζεται με αυτό των Sulaiman et al. (2015). Το επόμενο στάδιο επεξεργασίας της βιομάζας από την ομάδα Siqueira et al. (2010), είναι αυτό της όξινης υδρόλυσης με διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 64% w/w για 1 hr, στους 50 °C. Οι διαφορές που παρατηρούνται στις πειραματικές διαδικασίες των δύο αυτών ερευνητών ομάδων είναι στις επαναλήψεις για τη λεύκανση, στη χρονική διάρκεια και στη θερμοκρασία της όξινης υδρόλυσης. Η γενικότερη ομοιότητα των δύο πρωτόκολλων και ο περιορισμένος αριθμός επαναλήψεων των σταδίων αποδίδεται στη μικρή περιεκτικότητα της βιομάζας σε λιγνίνη: 6,5% w/w (Siqueira et al. 2010) και 4,9% w/w (Sulaiman et al. 2015). Αντίθετα, οι Moriana et al. (2016) χρησιμοποίησαν ως πρώτη ύλη τα είδη *Pinus sylvestris* και *Picea abies*, με υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη: 33% w/w και 27% w/w, αντίστοιχα. Έτσι, πραγματοποίησαν 3 επαναλήψεις αλκαλικής επεξεργασίας και 5 επαναλήψεις λεύκανσης.

Συγκεντρωτικά, από την πληθώρα διαθέσιμων εργασιών για τον σχεδιασμό και την μετέπειτα τροποποίηση της μεθοδολογίας χημικής παραγωγής νανοκυτταρίνης από τη βιομάζα της φαλαρίδας, αξιοποιήθηκαν περισσότερο οι δημοσιεύσεις των Siqueira et al. (2010), Sulaiman et al. (2015), Johar et al. (2012), Kargarzadeh et al. (2012), Moriana et al. (2016), Goh et al. (2016), Ching et al. (2014), Sheltami et al. (2012) και Zheng et al. (2018).

Αυτές οι ερευνητικές εργασίες εμφάνιζαν μεταξύ τους αρκετά κοινά στοιχεία, ενώ υπήρχαν και διακριτές διαφοροποιήσεις σε θερμοκρασίες και χρόνους αντίδρασης. Από τη μελέτη γενικότερα προέκυψε το συμπέρασμα ότι η αλκαλική επεξεργασία της βιομάζας πραγματοποιείται με βασικό στόχο την απομάκρυνση της λιγνίνης. Η αντίδραση της λεύκανσης αποχρωματίζει τη βιομάζα από καφέ σε λευκή, ενώ ταυτόχρονα μειώνει τη λιγνίνη που δεν έχει απομακρυνθεί και τροποποιεί τη δομή της βιομάζας εκθέτοντας την ημικυτταρίνη. Η όξινη υδρόλυση στοχεύει στην απομάκρυνση της ημικυτταρίνης και ταυτόχρονα στην απομόνωση και μείωση του μεγέθους των ινών της κυτταρίνης.

## 4.2 Αποτελέσματα Στατιστικού Σχεδιασμού Πειραμάτων

Για την αρχική βελτιστοποίηση του χημικού πρωτόκολλου παραγωγής νανοκυτταρίνης και συγκεκριμένα των σταδίων αλκαλικής επεξεργασίας, λεύκανσης και υδρόλυσης πραγματοποιήθηκε στατιστικός σχεδιασμός της πειραματικής διαδικασίας, όπως περιγράφεται και στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η μέθοδος DoE που ακολουθήθηκε ήταν η Taguchi και όλη η ανάλυση έλαβε χώρα μέσω του λογισμικού Minitab 17. Ως κριτήριο βελτιστοποίησης επιλέχθηκε ένα βασικό ποιοτικό κριτήριο αξιολόγησης της νανοκυτταρίνης, συγκεκριμένα η ποσοστιαία κρυσταλλικότητά της. Στην επίτευξη αυτού του στόχου συμβάλει ενεργά η στατιστική ανάλυση υποδεικνύοντας τις συνθήκες επεξεργασίας του κάθε δείγματος καθώς και τον συνολικό αριθμό των δειγμάτων που πρέπει να παραχθούν για να είναι αντιπροσωπευτικά τα πειράματα.

Οι παράμετροι εισόδου της μεθόδου Taguchi ήταν 3 και αφορούσαν τη *συνολική χρονική διάρκεια της αλκαλικής επεξεργασίας*, τη *θερμοκρασία της διεργασίας λεύκανσης* και τη *θερμοκρασία της όξινης υδρόλυσης*. Από τη βιβλιογραφία παρατηρήθηκε σημαντική διακύμανση στους χρόνους αλκαλικής επεξεργασίας, ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα σε λιγνίνη. Για παράδειγμα, η ερευνητική ομάδα των Sulaiman et al. (2015) αναφέρει ότι η αλκαλική επεξεργασία του κορμού του φυτού κενάφ διήρκησε μόλις 2 hr, ενώ οι Siqueira et al. (2010), με πρώτη ύλη *Syngonanthus nitens* πραγματοποίησαν για τον ίδιο σκοπό 3 κύκλους των 2 hr. Αποφασίστηκε λοιπόν η *χρονική διάρκεια της αλκαλικής επεξεργασίας* να λαμβάνει τις εξής τιμές: 90 min, 150 min και 210 min. Οι επαναλήψεις ήταν 2, συνεπώς η συνολική διάρκεια ήταν αντίστοιχα 3 hr, 5 hr και 7 hr.

Η δεύτερη παράμετρος, η *θερμοκρασία λεύκανσης*, επιλέχθηκε και πάλι με βάση τη βιβλιογραφία να λαμβάνει 3 συγκεκριμένες τιμές: 50 °C, 60 °C και 70 °C. Η διακύμανση αυτή οφείλεται και πάλι στις διαφορετικές τιμές μεταξύ των εργασιών. Για παράδειγμα, οι Johar et al. (2012) εφαρμόζουν τη διεργασία λεύκανσης σε υψηλές θερμοκρασίες, 100 °C έως 130 °C σε 4 επαναλήψεις. Αντίθετα, οι Kargarzadeh et al. (2012) θέτουν τη θερμοκρασία λεύκανσης στους 80 °C. Η χρονική διάρκεια της λεύκανσης δεν παρουσιάζει όμως μεγάλες

διακυμάνσεις, με τους περισσότερους ερευνητές να συμφωνούν στις 4 hr. Το κριτήριο σύμφωνα με το οποίο εφαρμόζεται η λεύκανση είναι ο πλήρης αποχρωματισμός των δειγμάτων (Goh et al. 2016).

Η τρίτη παράμετρος που διερευνήθηκε ήταν η *θερμοκρασία όξινης υδρόλυσης*. Αναλυτικότερα, οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν για την όξινη υδρόλυση ήταν 35 °C, 45 °C και 55 °C, βάσει των ερευνητών που πραγματοποίησαν παρόμοια πειράματα, όπως οι Moriana et al. (2016). Αυτοί εφάρμοσαν όξινη υδρόλυση διαφορετικών τύπων βιομάζας για 40 min, σε θερμοκρασία 45 °C. Παρόμοιες πληροφορίες εξάγονται και από τους Sheltami et al. (2012), συγκεκριμένα 45 min και 45 °C. Θα πρέπει να σημειωθεί επίσης πως η όξινη υδρόλυση πραγματοποιείται σε ένα μοναδικό στάδιο.

Με βάση τα παραπάνω, στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι συνθήκες επεξεργασίας κάθε δείγματος (σύμφωνα με το DoE Taguchi) καθώς και τα αποτελέσματα της ανάλυσης όσον αφορά στην % κρυσταλλικότητα κάθε δείγματος, μετρημένη μέσω DSC (DSC Q 100, TA instruments). Τα δείγματα θερμαίνονται από τους 20 °C στους 270 °C, με ρυθμό 10 °C/min και έπειτα ψύχονται αντίστροφα με τον ίδιο ρυθμό. Από τα αποτελέσματα είναι εμφανείς οι σημαντικές διαφοροποιήσεις στην τιμή της κρυσταλλικότητας, ανάλογα με την ένταση των συνθηκών (ήπιες, μέτριες και έντονες συνθήκες). Η περιοχή διακύμανσης της κρυσταλλικότητας είναι από 45,7% για το Πείραμα #1 έως 75,4% για το Πείραμα #9.

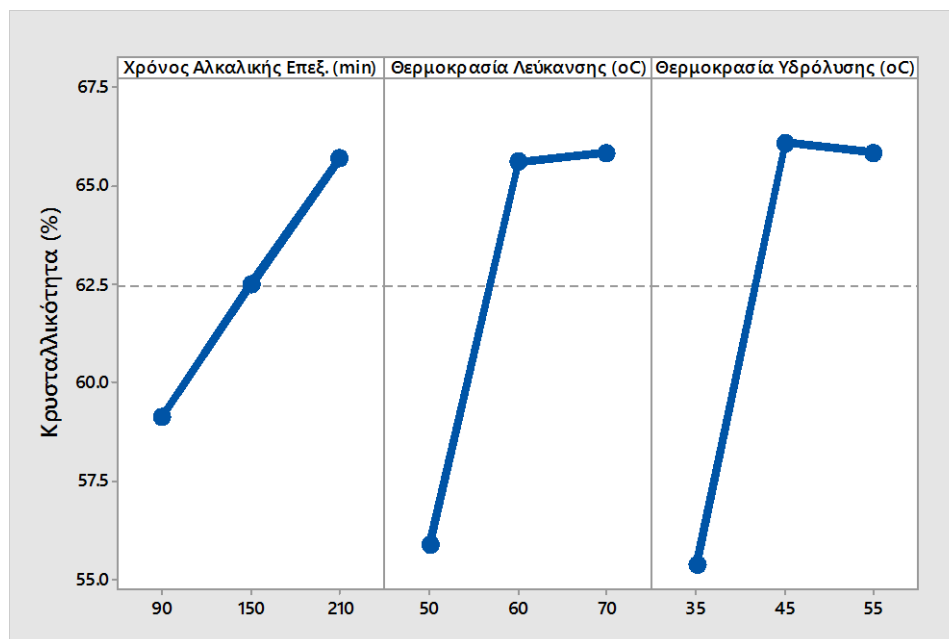
**Πίνακας 4.1:** Αποτελέσματα του στατιστικού σχεδιασμού πειραμάτων (DoE Taguchi): επίδραση των επιλεγμένων παραμέτρων στην κρυσταλλικότητα της νανοκυτταρίνης.

Πείραμα #	Χρόνος Αλκαλικής Επεξεργασίας (x2, min)	Θερμοκρασία Λεύκανσης (°C)	Θερμοκρασία Όξινης Υδρόλυσης (°C)	Κρυσταλλικότητα (%)
1	90	50	35	45,8
2	90	60	45	67,3
3	90	70	55	61,9
4	150	50	45	55,6
5	150	60	55	71,7
6	150	70	35	60,2
7	210	50	55	63,9
8	210	60	35	57,8
9	210	70	45	75,4

Η περισσότερο συστηματική ανάλυση των αποτελεσμάτων έλαβε χώρα μέσω του Minitab 17. Ως κριτήριο τέθηκε η μεγιστοποίηση του ποσοστιαίου βαθμού κρυσταλλικότητας της νανοκυτταρίνης. Στο Σχήμα 4.1 εμφανίζεται το διάγραμμα κύριων επιδράσεων (main effects plot) που δείχνει τη μεμονωμένη επίδραση των επιλεγμένων παραμέτρων (χρόνος

αλκαλικής επεξεργασίας, θερμοκρασία λεύκανσης και θερμοκρασία υδρόλυσης) στην κρυσταλλικότητα της νανοκυτταρίνης. Από το συγκεκριμένο διάγραμμα στατιστικής ανάλυσης είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα για τις κρίσιμες και βέλτιστες τιμές των παραμέτρων. Συγκεκριμένα, για να επιτευχθεί η μεγιστοποίηση της κρυσταλλικότητας ο χρόνος αλκαλικής επεξεργασίας θα πρέπει να λαμβάνει τη μέγιστη τιμή των 210 min, η θερμοκρασία λεύκανσης να είναι 70 °C και η θερμοκρασία όξινης υδρόλυσης 45 °C. Με τον συνδυασμό των τιμών (Πείραμα #9) η κρυσταλλικότητα του δείγματος έλαβε τη μέγιστη τιμή 75,4%. Επιπλέον, και άλλοι συνδυασμοί τιμών των παραμέτρων, όπως π.χ. αυτός του Πειράματος #5 (150 min, 60 °C και 55 °C) μπορούν να επιτύχουν επίσης υψηλή τιμή κρυσταλλικότητας (71,7%).

Εκτός των βέλτιστων τιμών των παραμέτρων, αξίζει να τονιστεί και η σχεδόν γραμμική επίδραση του χρόνου αλκαλικής επεξεργασίας στην κρυσταλλικότητα. Αντίθετα, η επίδραση των θερμοκρασιών λεύκανσης και υδρόλυσης είναι μεγαλύτερη μεταξύ των μικρών και μεσαίων τιμών των παραμέτρων, παρά μεταξύ των μεσαίων και μεγάλων τιμών. Επιπλέον, η θερμοκρασία υδρόλυσης είναι η μοναδική παράμετρος που βελτιστοποιείται στην μεσαία τιμή, ενώ οι άλλες δύο παράμετροι στις υψηλές τους τιμές.

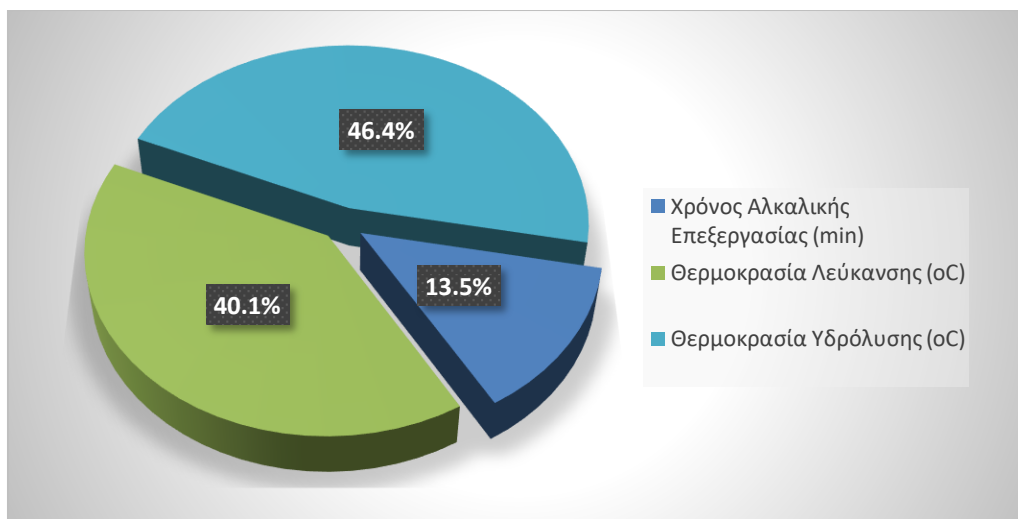


**Σχήμα 4.1:** Διάγραμμα κύριων επιδράσεων (*main effects plot*) των επιλεγμένων παραμέτρων στην κρυσταλλικότητα της νανοκυτταρίνης.

Από το εύρος των διακυμάνσεων του Σχήματος 4.1 μπορούν να προκύψουν και περαιτέρω συμπεράσματα όσον αφορά στη σημαντικότητα κάθε παραμέτρου. Αναλύοντας τη διακύμανση της κρυσταλλικότητας στις επιμέρους μεταβολές των τριών παραμέτρων

(κρατώντας σταθερές τις δύο άλλες παραμέτρους στις μέσες τιμές) προκύπτει το Σχήμα 4.2, το οποίο δείχνει τη ποσοστιαία συνεισφορά στη διακύμανση της κρυσταλλικότητας των τριών παραμέτρων. Όπως είναι φανερό, η θερμοκρασία όξινης υδρόλυσης έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά (46,4%) και αποτελεί συνεπώς τη σημαντικότερη παράμετρο της διεργασίας.

Λίγο μικρότερη τιμή συνεισφοράς στη διακύμανση (40,1%) εμφανίζει η θερμοκρασία λεύκανσης, δείχνοντας εξίσου τη σημαντικότητα και του συγκεκριμένου σταδίου επεξεργασίας. Συνεπώς, τα στάδια της λεύκανσης και όξινης υδρόλυσης είναι πρακτικά τα δύο σημαντικά στάδια της χημικής επεξεργασίας και θα πρέπει να γίνονται σε κάθε περίπτωση αντικείμενα βελτιστοποίησης. Από την άλλη πλευρά, η συνεισφορά του χρόνου αλκαλικής επεξεργασίας στη διακύμανση της κρυσταλλικότητας είναι πολύ μικρότερη (13,5%), φανερώνοντας ότι το συγκεκριμένο στάδιο επηρεάζει περισσότερο τη λιγνίνη και την ημικυτταρίνη, αλλά όχι την κυτταρίνη.



**Σχήμα 4.2:** Ποσοστιαία συνεισφορά των επιλεγμένων παραμέτρων στη διακύμανση της κρυσταλλικότητας της νανοκυτταρίνης.

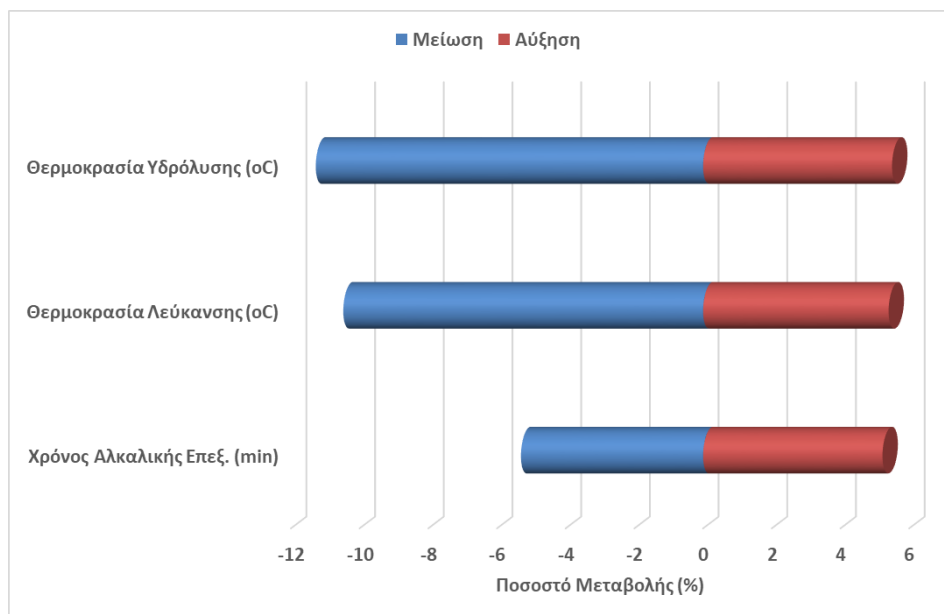
Η σειρά σημαντικότητας των σταδίων επεξεργασίας (1: όξινη υδρόλυση, 2: λεύκανση, 3: αλκαλική προεπεξεργασία) επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση ευαισθησίας που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3. Σε αυτό φαίνεται η ποσοστιαία μεταβολή της κρυσταλλικότητας κατά τη μεμονωμένη αύξηση ή μείωση των τριών παραμέτρων. Η αύξηση αφορά τη μετακίνηση από το μέσο στο υψηλό επίπεδο διακύμανσης, ενώ η μείωση αφορά τη μετακίνηση από το μέσο στο χαμηλό επίπεδο. Από το εύρος διακύμανσης της ποσοστιαίας μεταβολής της κρυσταλλικότητας προκύπτει ξανά το συμπέρασμα ότι κατά την



προσπάθεια βελτιστοποίησης, έμφαση θα πρέπει να δοθεί στα στάδια της λεύκανσης και της όξινης υδρόλυσης.

Επιπλέον, η επίδραση της μείωσης των τιμών των παραμέτρων στα χαμηλά επίπεδα διακύμανσης είναι πολύ σημαντικότερη, καθώς η αντίστοιχη μείωση της κρυσταλλικότητας είναι ιδιαίτερα αισθητή. Αυτό το γεγονός δείχνει ότι οι επιλεγμένες ως βέλτιστες τιμές όντως ικανοποιούν τη συνθήκη μεγιστοποίησης της κρυσταλλικότητας, ενώ επίσης θα πρέπει να εξασφαλίζονται συνθήκες λειτουργίας εκτός των χαμηλών τιμών των παραμέτρων. Αξίζει να σημειωθεί πως η ανάλυση ευαισθησίας πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της γραμμικής εξίσωσης παλινδρόμησης, όπως αυτή προέκυψε από τη στατιστική ανάλυση του Minitab 17. Η εξίσωση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της ποσοστιαίας κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης κάνοντας επιλογές για τις τιμές των παραμέτρων, αυστηρά όμως μέσα στο εύρος διακύμανσης κάθε μίας παραμέτρου. Η μορφή της εξίσωσης είναι:

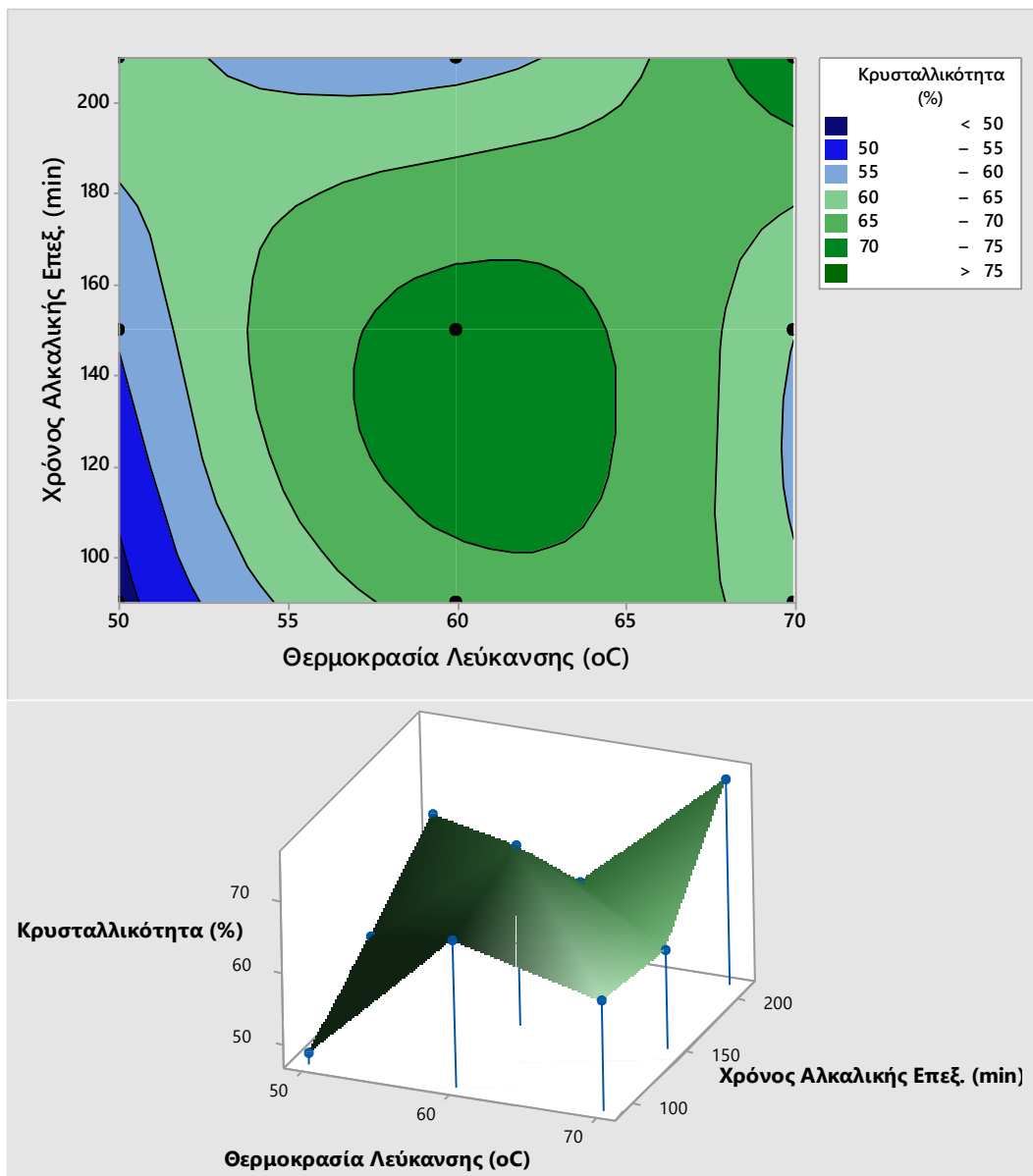
$$\text{Κρυσταλλικότητα Νανοκυτταρίνης (\%)} = 1 + 0,0547 \cdot [\text{Χρόνος Αλκαλικής Επεξεργασίας, min}] + 0,497 \cdot [\text{Θερμοκρασία Λεύκανσης, } ^\circ\text{C}] + 0,522 \cdot [\text{Θερμοκρασία Υδρόλυσης, } ^\circ\text{C}]$$



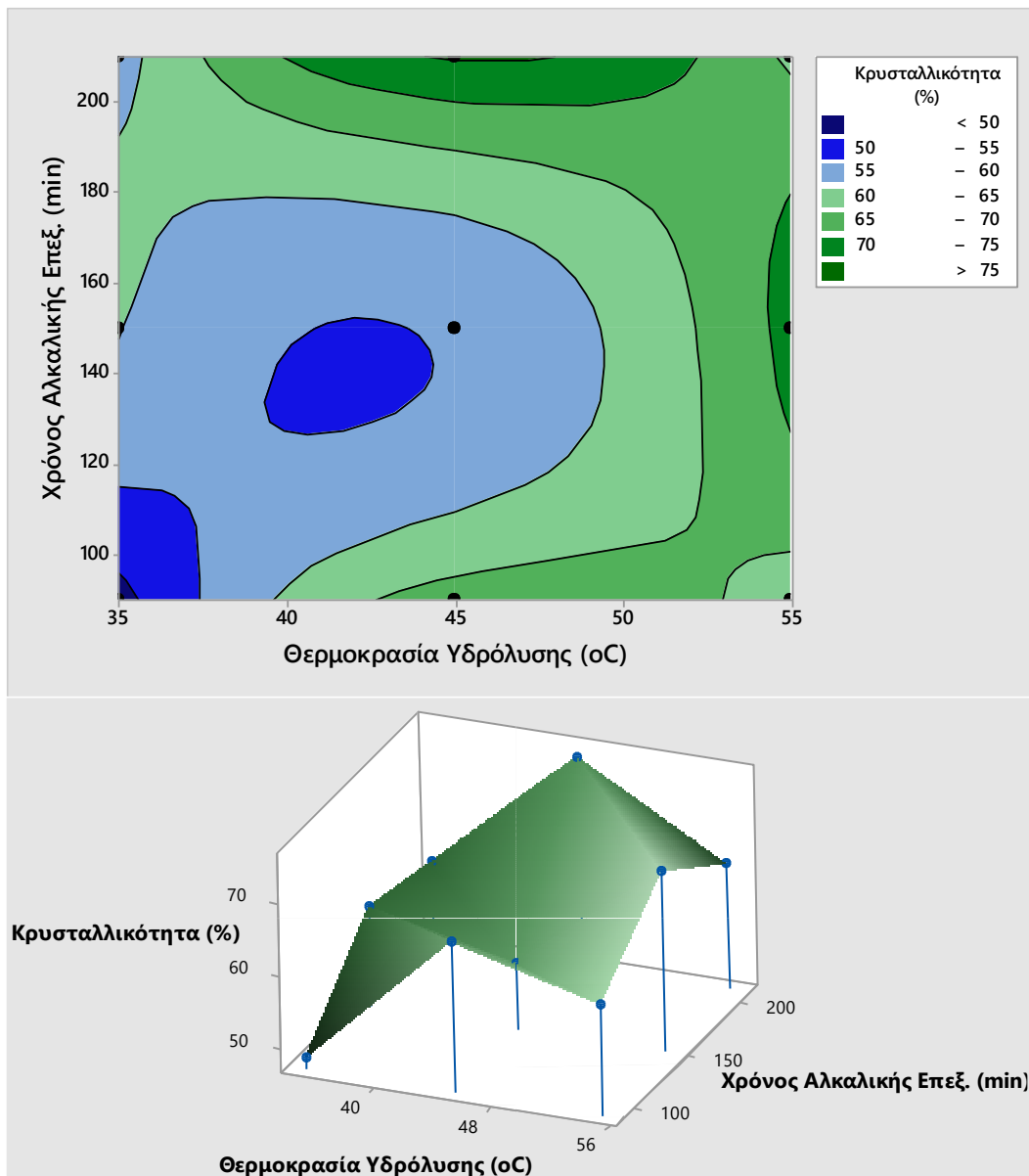
**Σχήμα 4.3:** Ανάλυση ευαισθησίας της επίδρασης των επιλεγμένων παραμέτρων στη μεταβολή της κρυσταλλικότητας της νανοκυτταρίνης.

Εκτός της μεμονωμένης μελέτης της σημαντικότητας κάθε παραμέτρου, η μεθοδολογία Taguchi παρέχει και πληροφορίες για την αλληλεπίδραση των υπό μελέτη σταδίων. Αυτό

μπορεί να αποτυπωθεί στα δύο διαστάσεων (2D) διαγράμματα περιγράμματος επιφανειών (contour plots) και στα τριών διαστάσεων (3D) διαγράμματα απόκρισης επιφανειών (response surface plots). Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται η αλληλεπίδραση τη χρονικής διάρκειας της αλκαλικής επεξεργασίας με τη θερμοκρασία λεύκανσης, στο Σχήμα 4.5 η αλληλεπίδραση του χρόνου αλκαλικής επεξεργασίας με τη θερμοκρασία όξινης υδρόλυσης και στο Σχήμα 4.6 η αλληλεπίδραση της θερμοκρασίας λεύκανσης με τη θερμοκρασία όξινης υδρόλυσης. Σε κάθε περίπτωση, το κριτήριο αξιολόγησης είναι και πάλι η μεγιστοποίηση της κρυσταλλικότητας της νανοκυτταρίνης. Από τον διαφορετικό χρωματισμό των επιφανειών στα επάνω διαγράμματα και τη διαφορετική σκίαση στα κάτω διαγράμματα, μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για τις βέλτιστες περιοχές λειτουργίας.



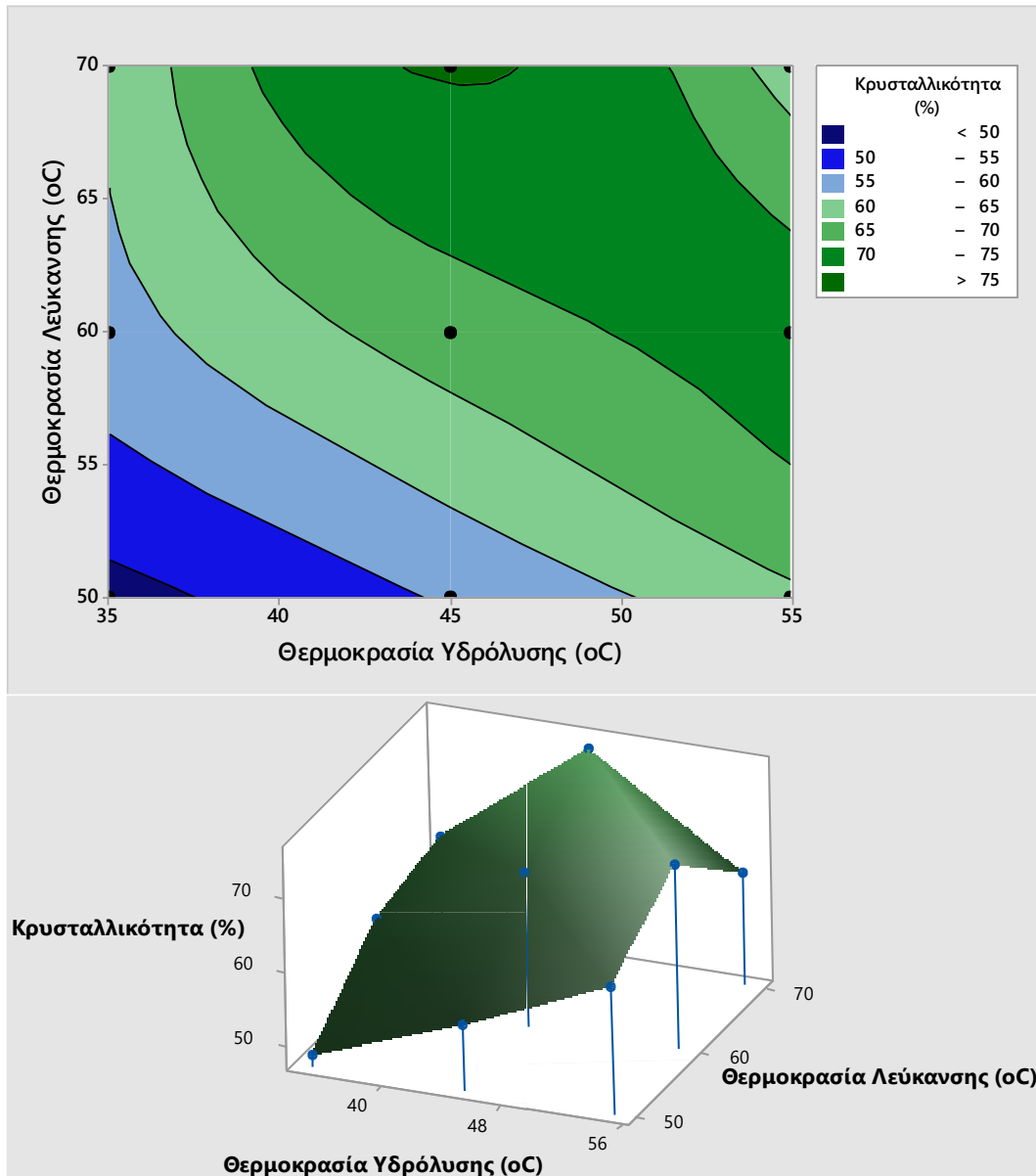
**Σχήμα 4.4:** Διαγράμματα περιγράμματος επιφανειών (contour plot, επάνω) και απόκρισης επιφανειών (response surface plot, κάτω) για την αλληλεπίδραση του χρόνου αλκαλικής επεξεργασίας με τη θερμοκρασία λεύκανσης.



**Σχήμα 4.5:** Διαγράμματα περιγράμματος επιφανειών (contour plot, επάνω) και απόκρισης επιφανειών (response surface plot, κάτω) για την αλληλεπίδραση του χρόνου αλκαλικής επεξεργασίας με τη θερμοκρασία όξινης υδρόλυσης.

Αρχικά, στην περίπτωση που μελετώνται μόνο τα στάδια αλκαλικής επεξεργασίας και λεύκανσης (το στάδιο όξινης υδρόλυσης παραμένει αμετάβλητο) οι βέλτιστες περιοχές λειτουργίας των δύο σταδίων για τη μεγιστοποίηση της κρυσταλλικότητας είναι δύο (Σχήμα 4.4). Η πρώτη περιοχή αντιστοιχεί σε μέσες τιμές χρόνου αλκαλικής επεξεργασίας (περίπου 150 min) και μέσες τιμές θερμοκρασίας λεύκανσης (προσεγγιστικά 60 °C). Σε αυτήν την

περιοχή λειτουργίας η κρυσταλλικότητα της ναοκυτταρίνης λαμβάνει τιμές μεταξύ 65-70%. Οι μέγιστες τιμές όμως της κρυσταλλικότητας (70-75%) εμφανίζονται στην περιοχή λειτουργίας σε υψηλές τιμές χρόνου αλκαλικής επεξεργασίας (περίπου 210 min) και σε υψηλές τιμές θερμοκρασίας λεύκανσης (προσεγγιστικά 70 °C).



**Σχήμα 4.6:** Διαγράμματα περιγράμματος επιφανειών (contour plot, επάνω) και απόκρισης επιφανειών (response surface plot, κάτω) για την αλληλεπίδραση της θερμοκρασίας λεύκανσης με τη θερμοκρασία όξινης υδρόλυσης.

Αναλογικά, όταν διερευνώνται αυτόνομα τα στάδια αλκαλικής επεξεργασίας και υδρόλυσης (το στάδιο λεύκανσης αυτή τη φορά παραμένει αμετάβλητο) οι βέλτιστες περιοχές λειτουργίας των δύο σταδίων για τη μεγιστοποίηση της κρυσταλλικότητας είναι επίσης δύο

(Σχήμα 4.5). Η πρώτη περιοχή αντιστοιχεί σε μέσες τιμές χρόνου αλκαλικής επεξεργασίας (περίπου 150 min) και υψηλές τιμές θερμοκρασίας όξινης υδρόλυσης (προσεγγιστικά 55 °C). Στη συγκεκριμένη περιοχή λειτουργίας, η κρυσταλλικότητα της νανοκυτταρίνης εντοπίζεται σε τιμές μεταξύ 65-70%. Οι μέγιστες τιμές όμως της κρυσταλλικότητας (70-75%) επιτυγχάνονται στην περιοχή λειτουργίας που ορίζεται από υψηλές τιμές χρόνου αλκαλικής επεξεργασίας (περίπου 210 min) και μέσες τιμές θερμοκρασίας όξινης υδρόλυσης (προσεγγιστικά 45 °C).

Επιπλέον, στην περίπτωση μελέτης μόνο των σταδίων λεύκανσης και όξινης υδρόλυσης (αυτή τη φορά το στάδιο αλκαλικής επεξεργασίας είναι αμετάβλητο) η βέλτιστη περιοχή λειτουργίας των δύο σταδίων για τη μεγιστοποίηση της κρυσταλλικότητας είναι μία, αλλά κινείται σε ευρείες τιμές (Σχήμα 4.6). Συγκεκριμένα, η τιμή της θερμοκρασίας λεύκανσης μπορεί να παίρνει μεσαίες έως υψηλές τιμές (περίπου 60 έως 70 °C), ενώ η τιμή της θερμοκρασίας όξινης υδρόλυσης μπορεί να λαμβάνει μεσαίες τιμές (προσεγγιστικά 45 °C). Στη δεδομένη ευρεία περιοχή λειτουργίας, η κρυσταλλικότητα της νανοκυτταρίνης προκύπτει σε τιμές μεταξύ 65-75%. Η απόλυτα μέγιστες τιμές της κρυσταλλικότητας (70-75%) επιτυγχάνονται στην υπο-περιοχή λειτουργίας που οριοθετείται από υψηλές τιμές θερμοκρασίας λεύκανσης (περίπου 70 °C) και μέσες τιμές θερμοκρασίας όξινης υδρόλυσης (προσεγγιστικά 45 °C).

Συμπερασματικά, από τα προηγούμενα τρία ζεύγη διαγραμμάτων που προέκυψαν από τη στατιστική ανάλυση μπορούν να εξαχθούν κάποια σημαντικά συμπεράσματα. Αρχικά, η χρήση μεσαίων και υψηλών τιμών αλκαλικής επεξεργασίας και όξινης υδρόλυσης αποδίδουν υψηλότερες τιμές κρυσταλλικότητας. Αντίστοιχα, για την παραγωγή νανοκυτταρίνης με υψηλό δείκτη κρυσταλλικότητας πρέπει να αποφευχθεί η αξιοποίηση των χαμηλών τιμών χρόνου αλκαλικής αντίδρασης και θερμοκρασίας λεύκανσης. Το ίδιο ακριβώς συμπέρασμα προκύπτει και για τις χαμηλές τιμές όξινης υδρόλυσης.

### 4.3 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων Νανοκυτταρίνης

Στην προηγούμενη ενότητα καταγράφηκαν τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης των πειραμάτων μέσω Taguchi DoE. Με κριτήριο τη μεγιστοποίηση της κρυσταλλικότητας βρέθηκαν οι συνθήκες που βελτιστοποιούν τα στάδια της αλκαλικής επεξεργασίας, της λεύκανσης και της όξινης υδρόλυσης, συνεπώς και της συνολικής χημικής μεθόδου μετατροπής της φαλαρίδας σε νανοκυτταρίνη. Θα πρέπει να τονιστεί πως ως κριτήριο επιλέχθηκε η ποσοστιαία κρυσταλλικότητα ως απόλυτη ένδειξη της ποιότητας των παραγόμενων δειγμάτων (αντικατοπτρίζει ένα σκληρό και σωστά δομημένο υλικό με υψηλή πυκνότητα). Σε αυτή τη λογική, δεν λήφθηκε υπόψη καθόλου η απόδοση μετατροπής της

βιομάζας σε νανοκυτταρίνη (g ανά g), καθώς με την απλή ζύγιση δεν εξασφαλίζεται η ποιότητα του προϊόντος, ενώ θα πρέπει να αξιολογηθεί και η καθαρότητα του.

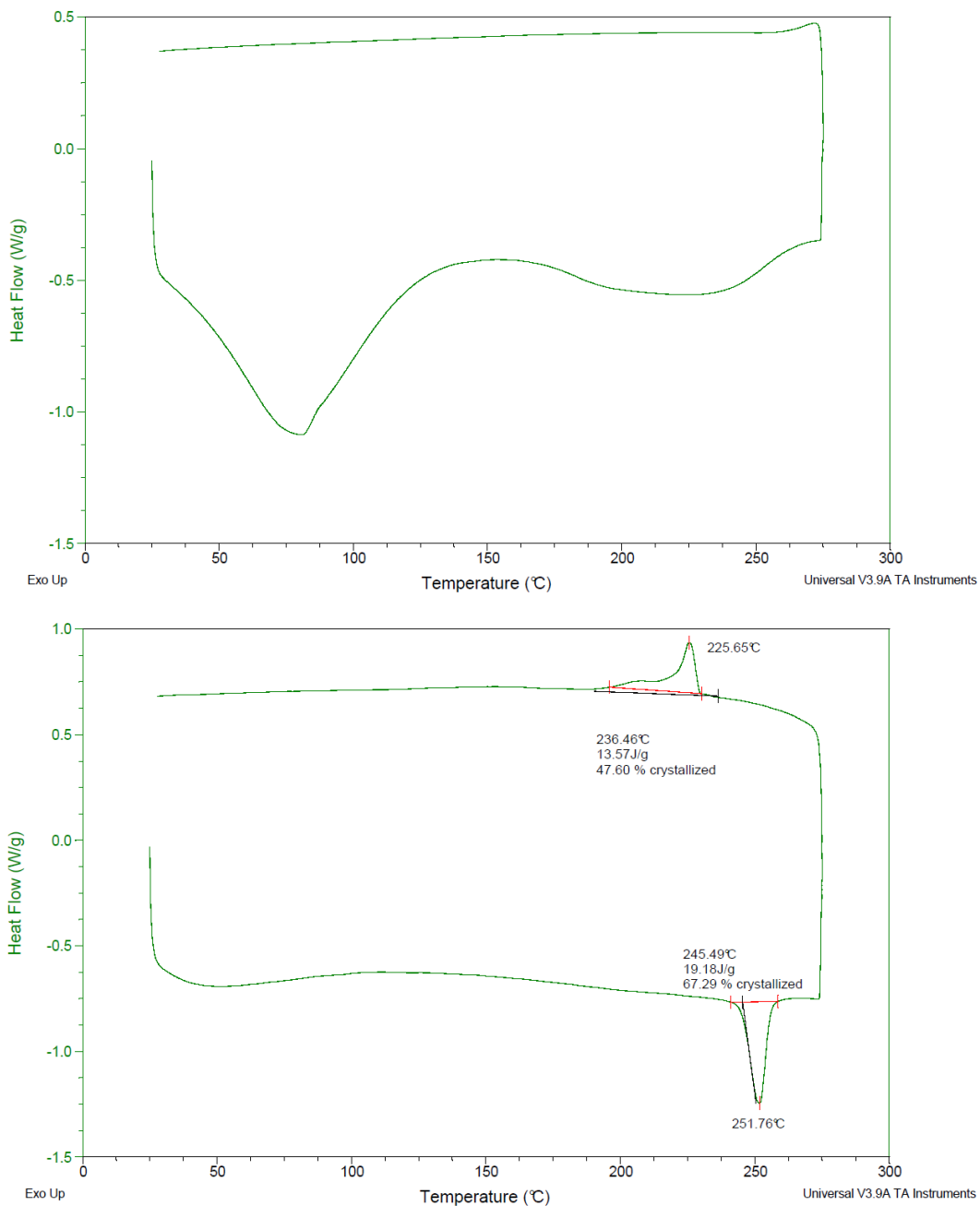
Ενδεικτικά, στον Πίνακα 4.2 παρουσιάζονται οι αποδόσεις παραγωγής νανοκυτταρίνης, σε αντιπαράθεση με την κρυσταλλικότητα που χαρακτήρισε το κάθε δείγμα. Η σημαντική απώλεια μάζας οφείλεται στον μεγάλο αριθμό σταδίων που περιλαμβάνει το πρωτόκολλο παραγωγής νανοκυτταρίνης, καθώς και στο ότι το τελικό προϊόν μπορεί να αντιστοιχεί μόνο στην περιεχόμενη κυτταρίνη στη βιομάζα. Συνεπώς, το απόλυτο θεωρητικό μέγιστο της απόδοσης είναι το 36% w/w (περιεκτικότητα κυτταρίνης στη φαλαρίδα). Κατά τα επιμέρους στάδια επεξεργασίας βρέθηκε ότι η μείωση της μάζας κάθε δείγματος έπειτα από την πρώτη και δεύτερη αλκαλική επεξεργασία είναι σημαντική. Απώλεια μάζας μετρήθηκε και κατά το στάδιο πλύσης και ουδετεροποίησης. Από τον Πίνακα 4.2 προκύπτει πως το Δείγμα #1 που εμφανίζει υψηλή απόδοση παραγωγής αντιστοιχεί σε χαμηλή κρυσταλλικότητα. Αντίθετα, το Δείγμα #5 που έχει μία από τις χαμηλότερες αποδόσεις παραγωγής αντιστοιχεί σε υψηλή κρυσταλλικότητα. Συνεπώς, πρέπει να ληφθούν υπόψη ταυτόχρονα η απόδοση παραγωγής και η κρυσταλλικότητα ώστε να καταλήξουμε στις βέλτιστες συνθήκες σύνθεσης της νανοκυτταρίνης, όσον αφορά στη χημική μέθοδο παραγωγής.

**Πίνακας 4.2:** Απόδοση παραγωγής και βαθμός κρυσταλλικότητας.

Δείγμα #	Αρχική Βιομάζα (g)	Τελική Μάζα Προϊόντος (g)	Ποσοστιαία Απόδοση Παραγωγής (% w/w)	Κρυσταλλικότητα (%)
1	4	1,15	28,88	45,8
2	4	0,71	17,77	67,3
3	4	0,95	23,98	61,9
4	4	0,82	20,57	55,6
5	4	0,61	15,37	71,7
6	4	0,92	23,22	60,2
7	4	0,48	12,1	63,9
8	4	0,66	16,55	57,8
9	4	0,45	11,25	75,4

**Ανάλυση DSC:** Όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες ενότητες, η στατιστική ανάλυση στηρίχθηκε στον προσδιορισμό της ποσοστιαίας κρυσταλλικότητας της νανοκυτταρίνης, μέσω της μεθοδολογίας DSC. Στο Σχήμα 4.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα DSC ενδεικτικά για τη βιομάζα που δεν έχει υποστεί καμία επεξεργασία (blank) και για το Δείγμα #2. Για την ανάλυση, τα δείγματα θερμαίνονται (χωρίς πρότερη εκκαθάριση της θερμικής ιστορίας τους) από τους 20 °C στους 270 °C, με ρυθμό 10 °C/min (1<sup>η</sup> θέρμανση) και στη συνέχεια

ψύχονται αντίστροφα με τον ίδιο ρυθμό (1<sup>η</sup> ψύξη). Ενώ η ανεπεξεργαστη βιομάζα δεν παρουσιάζει καμία ισόθερμη κρυστάλλωσης, κατά την 1<sup>η</sup> θέρμανση (αλλά και 1<sup>η</sup> ψύξη) του Δείγματος #2 η νανοκυτταρίνη κρυσταλλώνεται. Από την ενθαλπία κρυστάλλωσης που προκύπτει από το διάγραμμα (19,18 J/g) για την 1<sup>η</sup> θέρμανση και την τιμή της αντίστοιχης ενθαλπίας της καθαρής νανοκυτταρίνης (28,5 J/g, Rashid et al. 2020) υπολογίζεται η κρυσταλλικότητα ίση με 67,29%. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης για το συγκεκριμένο δείγμα είναι προσεγγιστικά ίση με 251,8 °C.



**Σχήμα 4.7:** Διαγράμματα DSC για τη βιομάζα χωρίς καμία επεξεργασία (επάνω) και το Δείγμα #2 νανοκυτταρίνης (κάτω).

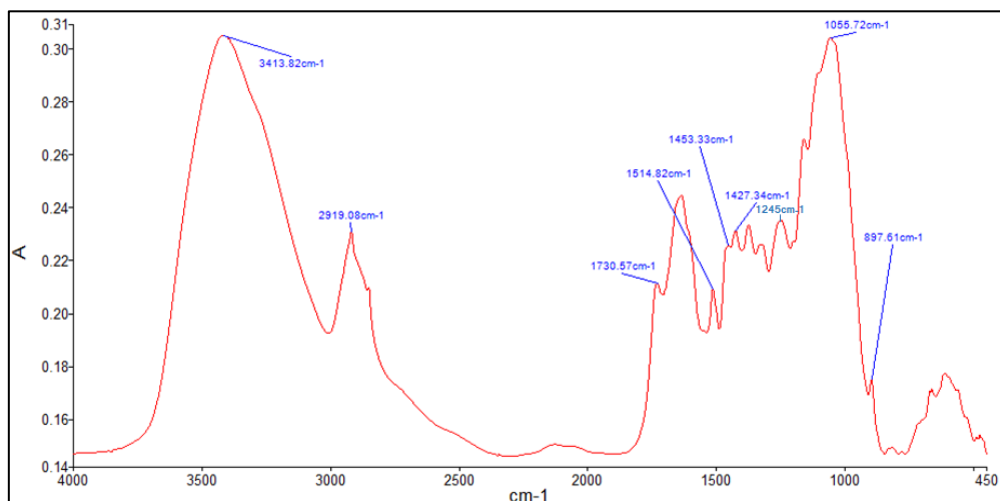
**Ανάλυση FTIR:** Σύμφωνα με τους Qingqing et al. (2011), οι κορυφές του διαγράμματος FTIR από  $3200\text{ cm}^{-1}$  έως  $3600\text{ cm}^{-1}$  δικαιολογούνται από τις δονήσεις των υδροξυλίων που βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια της κυτταρίνης. Η έκταση των δεσμών μεταξύ δομών άνθρακα με υδρογόνο (CH), καθώς και μεθυλίων ( $\text{CH}_2$ ), σχηματίζουν ανάλογες κορυφές από  $2800\text{ cm}^{-1}$  έως  $2950\text{ cm}^{-1}$ . Με αυτό τον τρόπο εντοπίζεται η ύπαρξη τέτοιων κορεσμένων δεσμών (Bourahli et al. 2018). Οι Zheng et al. (2019) και Mohini et al. (2006) συγκλίνουν ότι οι κορυφές κοντά στα  $1735\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε εστέρες με χαρακτηριστική ομάδα άνθρακα-οξυγόνο ( $\text{C}=\text{O}$ ), που υποδεικνύουν την ύπαρξη ημικυτταρίνης. Η λιγνίνη συναντάται επίσης στα σήματα από  $1500\text{ cm}^{-1}$  έως  $1600\text{ cm}^{-1}$  και δημιουργείται εξαιτίας των δονήσεων των δομικών αρωματικών ενώσεων (Morán et al. 2008).

Για τα σήματα  $1030\text{ cm}^{-1}$  έως  $1465\text{ cm}^{-1}$ , η ερευνητική ομάδα των Chen et al. (2010) αναφέρει ότι αντιστοιχούν στις χαρακτηριστικές δονήσεις της κυτταρίνης και της λιγνίνης (με κορυφές λιγνίνης στα  $1250\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$  (Mandal et al. 2011) και κυτταρίνης στα  $1420\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$  (Shanmugarajah et al. 2015)). Επίσης, στα μήκη κύματος από  $1320\text{ cm}^{-1}$  έως  $1430\text{ cm}^{-1}$  συναντώνται σήματα από κάμψη των συμμετρικών δεσμών μεθυλίου ( $\text{CH}_2$ ), εσωτερική επίπεδη κάμψη δεσμών υδροξυλίου (OH) (in-plane banding) και ταλάντωση δομών μεθυλίου (rocking vibration) (Chen et al. 2010). Κορυφές στα  $1030\text{ cm}^{-1}$  χαρακτηρίζουν δεσμούς μεταξύ ανθράκων και οξυγόνου (C-O-C) που έχουν προκύψει από ασύμμετρες 1,4 γλυκοσιδικές συνδέσεις με D-γλυκόζη (Luzi et al. 2019). Στα  $896\text{ cm}^{-1}$  συναντώνται κορυφές που αντιστοιχούν στην κυτταρίνη, καθώς και σε δονήσεις άνθρακα και υδρογόνου από τις αρωματικές ομάδες (Chen et al. 2010). Τέλος, κορυφές που εμφανίζονται στα μήκη κύματος από  $710\text{ cm}^{-1}$  έως  $750\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν σε τρικλινική (triclinic) και μονοκλινική (monoclinic) κυτταρίνη (Jahan et al. 2010).

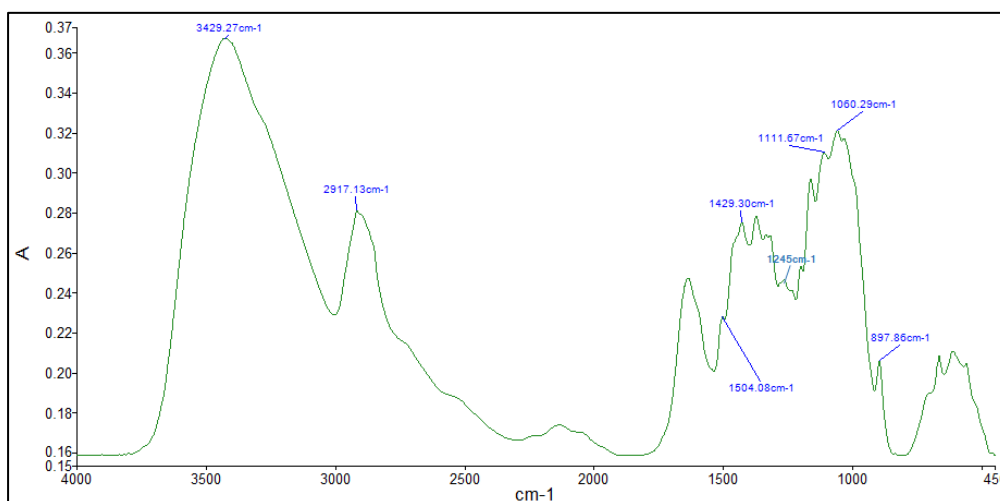
Όπως μπορεί να φανεί από το Σχήμα 4.8, στο οποίο υπάρχει το διάγραμμα FTIR (Frontier FTIR, Perkin Elmer) που πραγματοποιήθηκε στο δείγμα της φαλαρίδας που δεν έχει υποστεί κάποια επεξεργασία, όλες οι κορυφές που αναφέρονται προηγουμένως είναι ευδιάκριτες. Πιο αναλυτικά, στα  $3413\text{ cm}^{-1}$  αποτυπώνονται οι δονήσεις των υδροξυλίων που βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια της κυτταρίνης. Οι δομές άνθρακα και υδρογόνου ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ) εμφανίζουν κορυφές στα  $2919\text{ cm}^{-1}$ . Στα  $1730\text{ cm}^{-1}$  φαίνονται οι κορυφές που ανήκουν σε εστέρες με χαρακτηριστική ομάδα ( $\text{C}=\text{O}$ ) και εντάσσονται στις ημικυτταρίνες. Στα  $1514\text{ cm}^{-1}$  απεικονίζεται η κορυφή της λιγνίνης που αποτελείται από αρωματικές ενώσεις. Κορυφές στα  $1453\text{ cm}^{-1}$  και  $1055\text{ cm}^{-1}$  οφείλονται σε δονήσεις ενώσεων κυτταρίνης και λιγνίνης. Συγκεκριμένα, δομές λιγνίνης εντοπίζονται στην κορυφή  $1245\text{ cm}^{-1}$ . Επίσης, στα  $1427\text{ cm}^{-1}$  αναγνωρίζεται η κορυφή που οφείλεται στις κάμψεις δεσμών μεθυλίου ( $\text{CH}_2$ ) και δεσμών υδροξυλίου (OH) που αποδεικνύει την ύπαρξη κυτταρίνης, ενώ η κορυφή που εμφανίζεται στα  $897\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχεί στην άμορφη κυτταρίνη που περιέχεται στο δείγμα.



Στο Σχήμα 4.9 φαίνεται το διάγραμμα FTIR του Δείγματος #5 (ενδεικτικά), μετά ακριβώς από το στάδιο της αλκαλικής επεξεργασίας. Οι διαφορές που αναμένονταν σε σχέση με το Σχήμα 4.8 ήταν η μείωση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης (κορυφές στα  $1514\text{ cm}^{-1}$  και  $1730\text{ cm}^{-1}$ , αντίστοιχα). Οι Sulaiman et al. (2015) αναφέρουν ότι η αλκαλική επεξεργασία αυξάνει την επιφάνεια που καλύπτουν οι ίνες κυτταρίνης, γεγονός που διευκολύνει την υδρόλυσή τους. Η μετέπειτα διεργασία της όξινης υδρόλυσης απομακρύνει τη λιγνίνη και την ημικυτταρίνη. Αυτό που παρατηρείται στα δείγματα της φαλαρίδας είναι ότι η λιγνίνη εντοπίζεται μετά την αλκαλική επεξεργασία στα  $1504\text{ cm}^{-1}$  και στα  $1245\text{ cm}^{-1}$ , ενώ η ημικυτταρίνη φαίνεται ότι έχει απομακρυνθεί από όλα τα δείγματα (απουσία κορυφής στα  $1735\text{ cm}^{-1}$ ). Οι κορυφές που οφείλονται σε δονήσεις δομών και στην κυτταρίνη συνεχίζουν να υφίστανται.

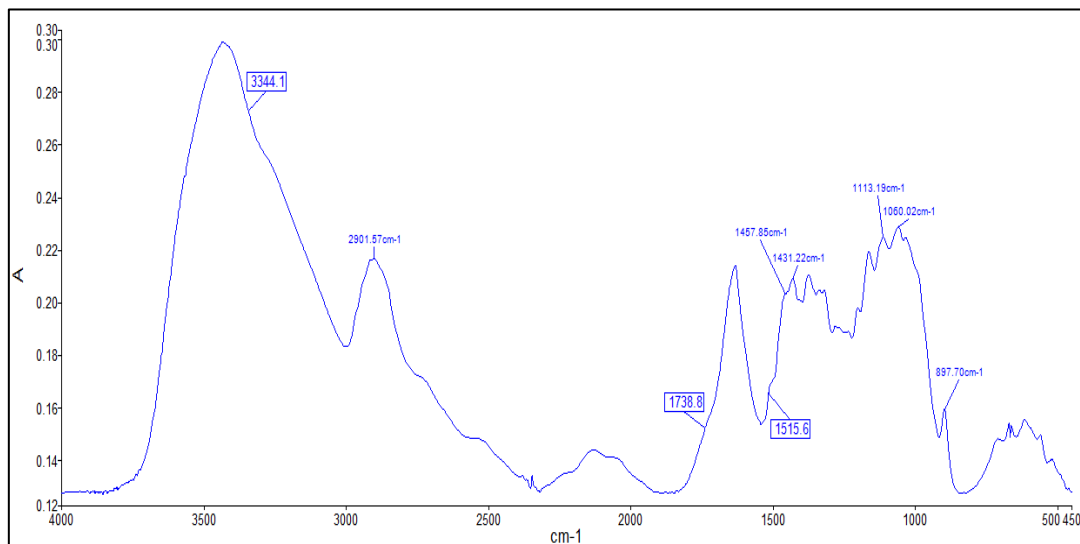


**Σχήμα 4.8:** Διάγραμμα FTIR του δείγματος βιομάζας που δεν έχει υποστεί επεξεργασία.



**Σχήμα 4.9:** Διάγραμμα FTIR του Δείγματος #5 έπειτα από αλκαλική επεξεργασία.

Στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζεται το διάγραμμα FTIR του Δείγματος #4, μετά από αλκαλική επεξεργασία και λεύκανση. Για το τελευταίο στάδιο, η βιβλιογραφία αναφέρει την περαιτέρω απομάκρυνση της λιγνίνης από τα δείγματα επεξεργασμένης βιομάζας (Shin et al. 2012). Στο Δείγμα #4 παρατηρείται επίτευξη της απομάκρυνσης της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης (κορυφές στα  $1514\text{ cm}^{-1}$ , στα  $1245\text{ cm}^{-1}$  και  $1730\text{ cm}^{-1}$ , αντίστοιχα). Οι τιμές  $1738\text{ cm}^{-1}$  και  $1515\text{ cm}^{-1}$  έχουν τοποθετηθεί στο διάγραμμα με στόχο την ευκολότερη κατανόηση της απουσίας των δομών αυτών. Επιπρόσθετα, παρατηρείται η απουσία της κορυφής στα  $3344\text{ cm}^{-1}$  που χαρακτηρίζεται από τις δονήσεις των υδροξυλίων που βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια της κυτταρίνης.



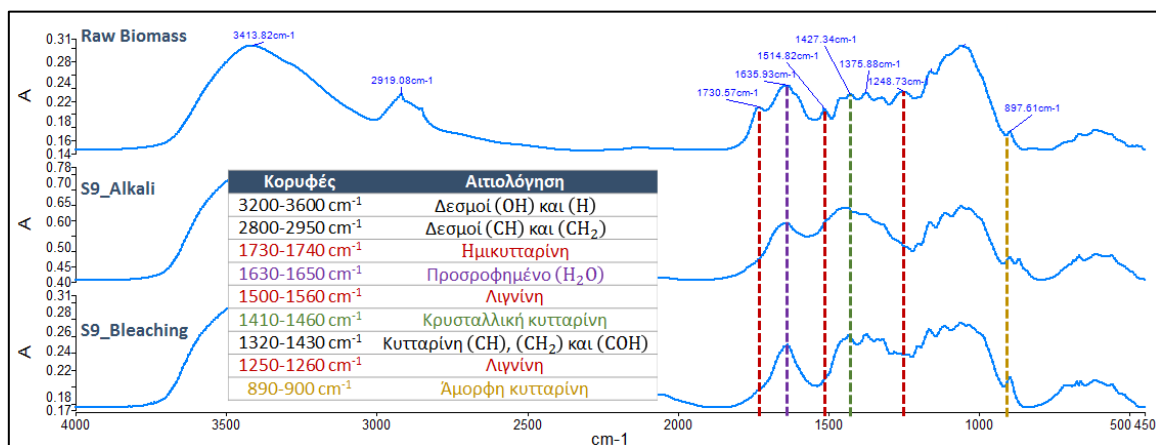
**Σχήμα 4.10:** Διάγραμμα FTIR του Δείγματος #4 έπειτα από τη διεργασία λεύκανσης.

Συγκεντρωτικά, στο Σχήμα 4.11 επιχειρείται η ταυτόχρονη σύγκριση των φασμάτων της ανεπεξεργαστης βιομάζας με τα φάσματα του Δείγματος #9 μετά την αλκαλική επεξεργασία και τη λεύκανση. Στο σχήμα σημειώνονται με διαφορετικούς χρωματισμούς οι κορυφές που αντιστοιχούν στους δεσμούς των συστατικών της βιομάζας, με έμφαση στην ημικυτταρίνη και λιγνίνη, στην κρυσταλλική κυτταρίνη και στην άμορφη κυτταρίνη, ενώ υπάρχει και ένας εξηγηματικός πίνακας για την αιτιολόγηση των κορυφών.

Είναι εμφανές ότι η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη που συναντάται στα  $1730\text{ cm}^{-1}$  του Δείγματος #9 αφαιρείται πλήρως έπειτα από το βήμα της αλκαλικής επεξεργασίας. Η διαφορετική δομή της λιγνίνης που απεικονίζεται στα  $1514\text{ cm}^{-1}$  επίσης απομακρύνεται. Επιπλέον, η εξαγωγή της κρυσταλλικής κυτταρίνης από τη δομή της ίνας εξηγείται με την απουσία κορυφής στα  $1410\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ . Επιπλέον, πριν από οποιαδήποτε επεξεργασία, στα

1250  $\text{cm}^{-1}$  παρουσιάζεται ένα σύμπλεγμα δομών λιγνίνης, το οποίο στη συνέχεια έχει αφαιρεθεί επιτυχώς. Όσον αφορά στην άμορφη κυτταρίνη, η οποία χαρακτηρίζεται από την κορυφή στα 890-900  $\text{cm}^{-1}$ , δεν παρατηρείται κάποια διαφορά έπειτα από τα βήματα αλκαλικής επεξεργασίας και λεύκανσης.

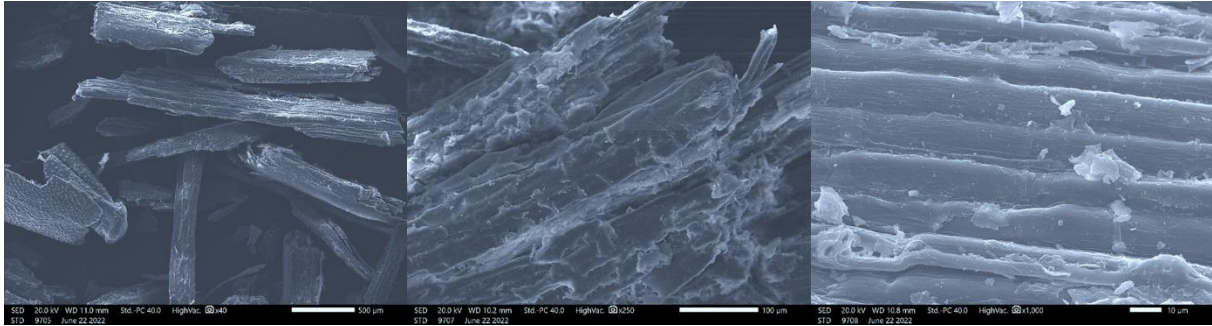
Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρούνται και για τις κορυφές των δεσμών υδροξυλίου και υδρογόνου που βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια της κυτταρίνης (3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ ), των δεσμών άνθρακα-υδρογόνου και μεθυλίων (2800-2950  $\text{cm}^{-1}$ ), του προσροφημένου νερού (1630-1650  $\text{cm}^{-1}$ ), της κυτταρίνης, των δεσμών άνθρακα υδρογόνου, των μεθυλίων και των δεσμών άνθρακα με υδροξύλιο (1320-1430  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Σχήμα 4.11:** Διαγράμματα FTIR της βιομάζας της φαλαρίδας χωρίς κάποια επεξεργασία (Raw Biomass), του Δείγματος #9 έπειτα από τη διεργασία αλκαλικής επεξεργασίας (S9\_Alkali) και του Δείγματος #9 έπειτα από τη διεργασία λεύκανσης (S9\_Bleaching).

**Ανάλυση SEM:** Όλα τα δείγματα νανοκυτταρίνης απεικονίστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο υπό διαφορετικές μεγεθύνσεις, με στόχο την κατανόηση της μορφολογίας, καθώς και την εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά στα αποτελέσματα που επέφεραν στη δομή της βιομάζας οι επιμέρους χημικές διεργασίες. Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζεται η δομή της φαλαρίδας που δεν έχει υποστεί καμία επεξεργασία. Όπως παρατηρείται από τις εικόνες, η επιφάνεια των ινών της φαλαρίδας φαίνεται τραχιά με διάφορες αυλακώσεις και εξογκώματα.

Η εφαρμογή της χημικής επεξεργασίας που περιλαμβάνει την αλκαλική επεξεργασία, τη λεύκανση και την όξινη υδρόλυση αποσκοπούν στην απομάκρυνση διάφορων προσμίξεων που μπορεί να υπάρχουν στη βιομάζα, στον διαχωρισμό και την απομόνωση της κυτταρίνης από τη λιγνίνη και την ημικυτταρίνη καθώς και στη λείανση των επιφανειών και στη μείωση του μεγέθους των ινών κυτταρίνης.

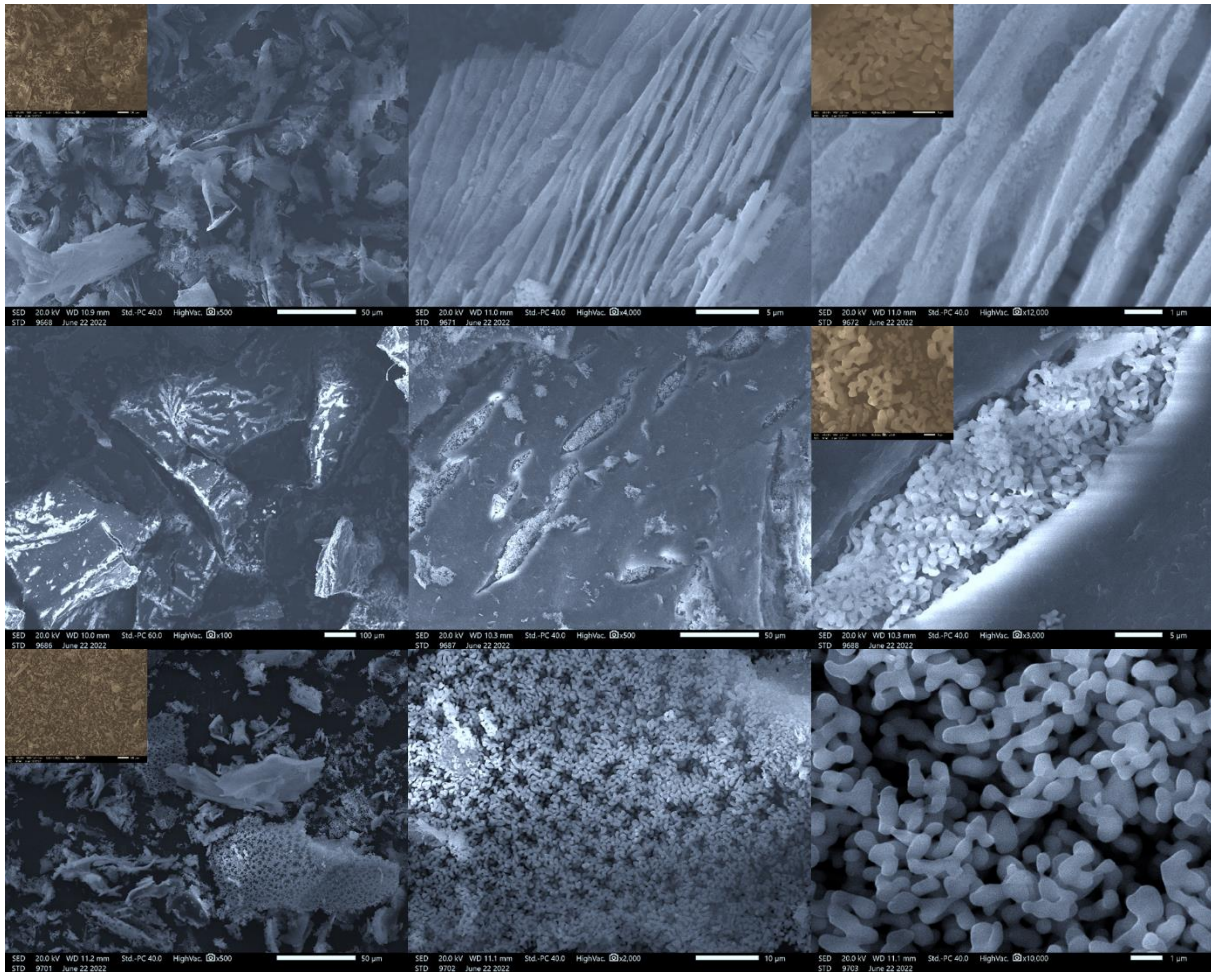


**Σχήμα 4.12:** Εικόνες SEM της βιομάζας της φαλαρίδας πριν από τη χημική επεξεργασία.

Στο Σχήμα 4.13 παρατίθενται μία σειρά εικόνων SEM από διαφορετικές μεγεθύνσεις για τα Δείγματα #3, #6 και #9. Τα δείγματα αυτά της νανοκυτταρίνης αντιστοιχούν σε ιδιαίτερα ήπιες (Δείγμα #3), ενδιάμεσες (Δείγμα #6) και σχετικά έντονες (Δείγμα #9) συνθήκες επεξεργασίας, σύμφωνα με το πρωτόκολλο χημικής επεξεργασίας της βιομάζας. Παρατηρώντας τις εικόνες που αντιστοιχούν στο Δείγμα #3 είναι εμφανές ότι η επεξεργασία της βιομάζας είναι ανεπαρκής, καθώς η δομή του δείγματος (στο τέλος της επεξεργασίας) έχει κατά πλειοψηφία τη μορφή μεγάλων ινών. Η βιομάζα έχει αποδομηθεί μερικώς σε σωματίδια, τα οποία είναι όμως σχετικά υψηλά σε μέγεθος. Μπορούν να εντοπιστούν δομές νανοκυτταρίνης (rods) αλλά είναι σε μικρά ποσοστά της επιφάνειας και παραμένουν εγκλωβισμένες στις πολυπλοκότερες δομές της βιομάζας.

Από τις εικόνες SEM του Δείγματος #6 (σε όλες τις μεγεθύνσεις) γίνεται φανερό πως οι εντονότερες συνθήκες επεξεργασίας έχουν ως αποτέλεσμα τη σημαντική διάρρηξη των δομών της βιομάζας και τη δημιουργία σχισμών στις μακρο- και μικρο-ίνες. Οι διαφοροποιήσεις στο μέγεθος σωματιδίων είναι μεγαλύτερες, ενώ οι δομές της νανοκυτταρίνης αρχίζουν να εμφανίζονται σε μεγαλύτερα ποσοστά της επιφάνειας. Σε κάθε περίπτωση όμως, οι δομές αυτές δεν έχουν απελευθερωθεί από την υπόλοιπη βιομάζα και είναι αναγκαία η περαιτέρω επεξεργασία.

Στις εικόνες του Δείγματος #9 παρατηρείται σημαντική επίδραση των σχετικά έντονων συνθηκών επεξεργασίας στη δομή της νανοκυτταρίνης. Χωρίς αμφιβολία, η βιομάζα έχει διαρρηχθεί αποτελεσματικότερα από τις άλλες δύο περιπτώσεις και σημαντική μάζα της νανοκυτταρίνης έχει αποδεσμευθεί από την υπόλοιπη βιομάζα. Επίσης, στη μέγιστη μεγέθυνση η δομή της νανοκυτταρίνης μοιάζει περισσότερο με τη μορφή ράβδων παρά με τη μορφή αυτόνομων κρυστάλλων. Αναγνωρίζεται συνεπώς η ανάγκη εισαγωγής του σταδίου της μηχανικής επεξεργασίας για να επιτευχθεί η τελική δομή. Επιπλέον, αποδεικνύεται και από τη συγκεκριμένη ανάλυση ότι το Δείγμα #9 έχει τις βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας.



**Σχήμα 4.13:** Εικόνες SEM της παραγόμενης νανοκυτταρίνης για το Δείγμα #3 (επάνω σειρά), το Δείγμα #6 (μεσαία σειρά) και το Δείγμα #9 (κάτω σειρά).

Παρά τις σημαντικές διαφορές που εντοπίστηκαν όσον αφορά στην ποσότητα, στην προσβασιμότητα και στην αποδέσμευση της νανοκυτταρίνης στα 9 δείγματα, πραγματοποιήθηκε μία επιπλέον ανάλυση για τον προσδιορισμό του μέσου μεγέθους (πάχους) των ράβδων/κρυστάλλων νανοκυτταρίνης. Αυτό επιτεύχθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού επεξεργασίας εικόνας ImageJ.

Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται τα σχετικά αποτελέσματα σε αντιπαραβολή με την ποσοστιαία κρυσταλλικότητα κάθε δείγματος. Όπως μπορεί να φανεί, το μικρότερο μέγεθος (395 nm) εντοπίζεται στο Δείγμα #9 κατά αντιστοιχία με τη μέγιστη κρυσταλλικότητα. Σε αντίθεση όμως με την κρυσταλλικότητα, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων. Ακόμη, εάν ληφθεί υπόψη πως όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των νανοκρυστάλλων τόσο καλύτερες είναι οι μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος, προκύπτει το συμπέρασμα πως παρόλο που οι ζητούμενες νανοδομές έχουν επιτευχθεί (ειδικά στα Δείγματα #7, #8 και #9), το μέγεθος τους θα πρέπει να μειωθεί περαιτέρω. Επιπλέον, στην ιδανική περίπτωση θα πρέπει και οι δομές ράβδων

να διασπαστούν σε πλήρως ομοιόμορφες δομές κρυστάλλων. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η συνεισφορά της μηχανικής επεξεργασίας για αυτόν τον σκοπό κρίνεται απαραίτητη.

Περαιτέρω αξιοποίηση των εικόνων SEM πραγματοποιείται μέσω της σύγκρισης των παραγόμενων δειγμάτων με αντίστοιχες εικόνες από δημοσιεύσεις άλλων ερευνητών, στις οποίες παρατηρούνται σημαντικές ομοιότητες. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.14, συγκεκριμένα σε φωτογραφίες που απεικονίζουν την ίδια κλίμακα του 1  $\mu\text{m}$ , οι ομοιότητες μεταξύ της νανοκυτταρίνης είναι εμφανείς. Ενδεικτικά, η μορφολογία του Δείγματος #7 ταυτίζεται με αυτή του δείγματος από γλυκοπατάτα που έχει παραχθεί από τους Lu et al. (2013). Η μεθοδολογία παραγωγής που ακολούθησε η συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα εμφανίζει κοινά στοιχεία με αυτή που αξιοποιήθηκε στην παρούσα εργασία (χρήση NaOH στην αλκαλική επεξεργασία, χρήση H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> στην όξινη υδρόλυση, παρουσία φυγοκέντρισης, υπέρηχων και λυοφιλοποίησης). Οι διαφορές συναντώνται στη χρήση διαφορετικής πρώτης ύλης (γλυκοπατάτα έναντι φαλαρίδας) καθώς και στη διεργασία της λεύκανσης όπου το δείγμα αντιδρά με διάλυμα H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Οι θερμοκρασίες αντίδρασης, καθώς και οι χρονικές διάρκειες των αντιδράσεων επίσης ταυτίζονται.

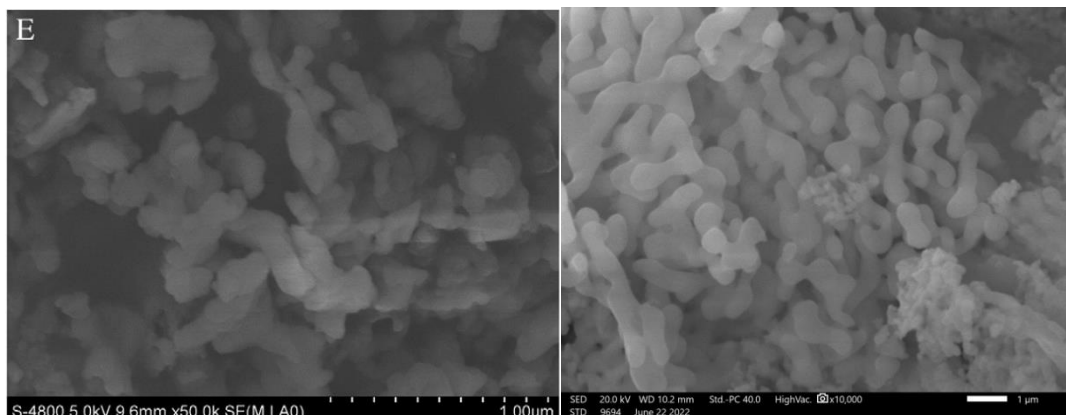
**Πίνακας 4.3:** Μέσο μέγεθος σωματιδίων των δειγμάτων νανοκυτταρίνης από βιομάζα φαλαρίδας με τη χημική μέθοδο.

Δείγμα #	Μέσο Μέγεθος (Πάχος) Ράβδων/Κρυστάλλων (nm)	Κρυσταλλικότητα (%)
1	432	45,8
2	410	67,3
3	421	61,9
4	405	55,6
5	411	71,7
6	408	60,2
7	409	63,9
8	418	57,8
9	395	75,4

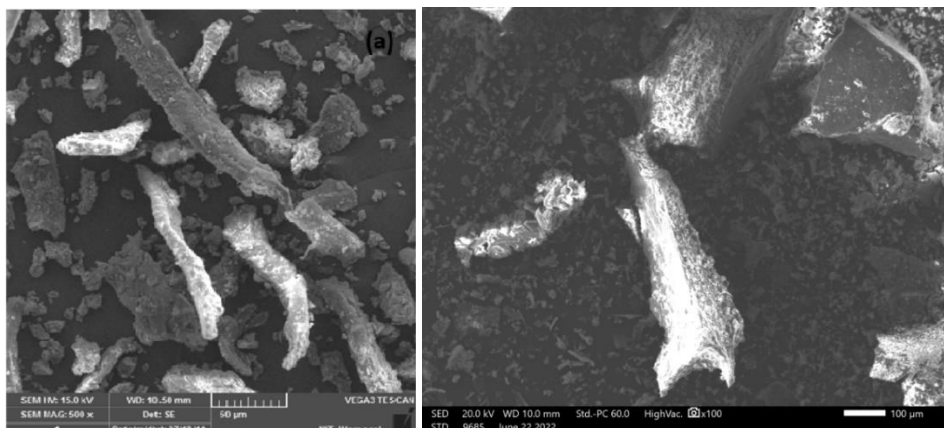
Οι δομές της νανοκυτταρίνης από την ερευνητική ομάδα Lu et al. (2013) παρουσιάζουν ομοιότητες δομές με αυτές του δείγματος #7 (Σχήμα 4.14), όπως ακριβώς και το Δείγμα #6 με τις εικόνες SEM της ερευνητικής εργασίας των Pandi et al. (2021) (Σχήμα 4.15). Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν μεταξύ των μεθοδολογιών είναι στο χημικό μέσο λεύκανσης (NaOCl<sub>2</sub>), στη συγκέντρωση του θειικού οξέος (30-50% w/w), καθώς και στη χρονική

διάρκεια αντιδράσεων (4 hr λεύκανση και 4 hr υδρόλυση). Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε από τη συγκεκριμένη ομάδα ήταν βαμβάκι.

Από τις εικόνες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μπορούν να εξαχθούν σημαντικά συμπεράσματα όσον αφορά στην επιτυχία της μεθόδου που ακολουθήθηκε. Πιο συγκεκριμένα, η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε κρίνεται επαρκής, καθώς η αρχική δομή της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας έχει αλλάξει εμφανώς. Ο σχηματισμός ακανόνιστων δομών νανοκυτταρίνης πάχους αρκετών νανόμετρων και μήκους μόλις μερικών μικρομέτρων αποδεικνύει ότι η τραχιά εξωτερική επιφάνεια της βιομάζας έχει κατακερματιστεί σε πολύ μικρότερες δομές. Σε όλα τα δείγματα συναντώνται συμπλέγματα αυτών των ακανόνιστων δομών που αποτελούνται αποκλειστικά από αποδομημένη κυτταρίνη. Η απομονωμένη νανοκυτταρίνη που έχει παραχθεί εμφανίζεται με τη μορφή θραυσμάτων των ινών της κυτταρίνης. Η απουσία διαφορετικών κρυσταλλικών δομών και σωματιδίων ποικίλων γεωμετριών, αποδεικνύει την επιτυχία απομάκρυνσης των διάφορων προσμίξεων από τα δείγματα βιομάζας.



**Σχήμα 4.14:** Εικόνες SEM νανοκυτταρίνης με πρώτη ύλη γλυκοπατάτα (αριστερά) και φαλαρίδα (δεξιά, παρούσα εργασία, Δείγμα #7).



**Σχήμα 4.15:** Εικόνες SEM νανοκυτταρίνης με πρώτη ύλη ίνες βαμβακιού (αριστερά) και από φαλαρίδα (δεξιά, παρούσα εργασία, Δείγμα #6).

#### 4.4 Αποτελέσματα Μηχανικής Επεξεργασίας

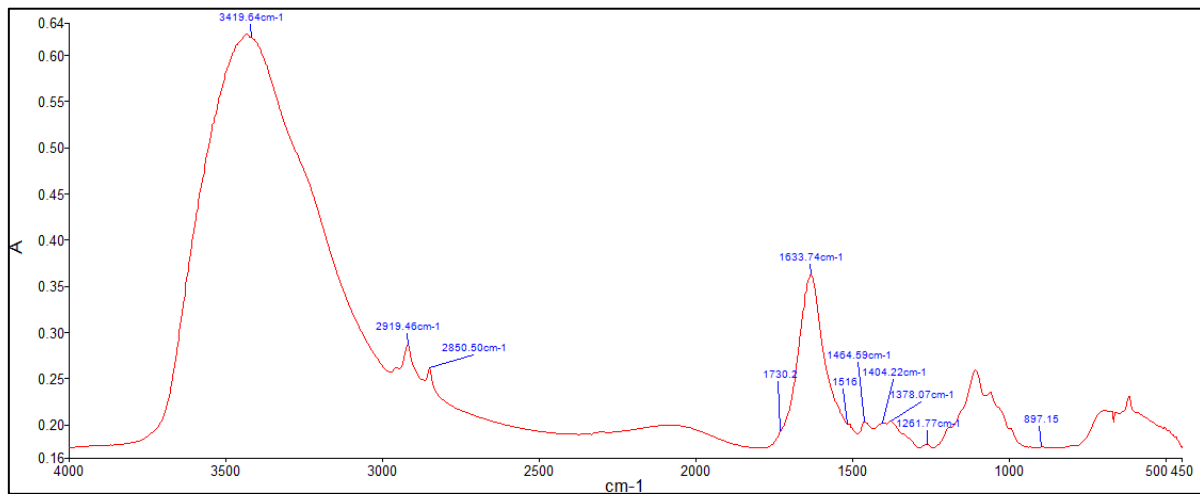
Ακολουθώντας τη βελτιστοποίηση του χημικού πρωτόκολλου παραγωγής νανοκυτταρίνης και την επιλογή των παραμέτρων για τα επιμέρους στάδια, ορίστηκαν δύο επιπλέον σενάρια λειτουργίας (συνολικά τρία σενάρια) για την εισαγωγή στο πρωτόκολλο και τη συγκριτική αξιολόγηση της μηχανικής επεξεργασίας της βιομάζας. Πιο αναλυτικά και σε ότι ακολουθεί, το Δείγμα Α θα αντιστοιχεί στην παραγόμενη νανοκυτταρίνη σύμφωνα με το αρχικό χημικό πρωτόκολλο αποκλειστικά (Σενάριο Ι). Ως Δείγμα Β θα αναφέρεται η νανοκυτταρίνη που παράχθηκε κατά το Σενάριο ΙΙ, δηλαδή με διαδοχική όξινη υδρόλυση και μηχανική άλεση σε σειρά. Τέλος, Δείγμα Γ ορίζεται η νανοκυτταρίνη που έχει ανακτηθεί από το Σενάριο ΙΙΙ, σύμφωνα με το οποίο η όξινη υδρόλυση αντικαταστάθηκε από τον πλανητικό σφαιρόμυλο. Αξίζει να σημειωθεί πως για να προετοιμαστεί η λευκασμένη βιομάζα και να κατανεμηθεί στα τρία σενάρια, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα κλιμάκωσης ακολουθώντας τις συνθήκες του Πειράματος #9 του Taguchi DoE, καθώς αυτό εντοπίστηκε ως βέλτιστο από τη στατιστική ανάλυση. Επίσης, παρακάτω θα παρουσιαστούν κυρίως τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των Δειγμάτων Β και Γ, καθώς τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το Δείγμα Α έχουν αναφερθεί ήδη στην προηγούμενη παράγραφο

**Ανάλυση FTIR:** Η ποιοτική σύγκριση των τριών σεναρίων στηρίζεται αρχικά στη μελέτη των διαγραμμάτων FTIR. Το Σχήμα 4.16 δίνει μία ποιοτική εικόνα σχετικά με τις ενώσεις που περιέχονται στο Δείγμα Β που έχει υποστεί όξινη υδρόλυση και στη συνέχεια άλεση σε μύλο σφαιριδίων. Η κορυφή της ημικυτταρίνης και λιγνίνης στα  $1730\text{ cm}^{-1}$  έχει εντοπιστεί στο φάσμα, αλλά χαρακτηρίζεται ως ασθενής. Ομοίως, η διαφορετική δομή της λιγνίνης που συναντάται στα  $1516\text{ cm}^{-1}$  είναι επίσης μόλις ορατή. Εξαιτίας της απουσίας εμφανούς κορυφής και στις δύο περιπτώσεις, καθώς και της έλλειψης των κορυφών στα  $1730\text{ cm}^{-1}$  και  $1516\text{ cm}^{-1}$  στο διάγραμμα FTIR του Δείγματος Α έπειτα από την όξινη υδρόλυση, είναι ασφαλές να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι συγκεκριμένες δομές δεν συναντώνται. Αντιθέτως, η κορυφή που αντιπροσωπεύει την κρυσταλλική κυτταρίνη ( $1464\text{ cm}^{-1}$ ) είναι εμφανής.

Επιπλέον, στα  $1261\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζεται μία κορυφή που αντιστοιχεί σε δομή λιγνίνης, υποδηλώνοντας ότι η λιγνίνη δεν έχει απομακρυνθεί από το δείγμα επαρκώς. Επιπροσθέτως, στα  $897\text{ cm}^{-1}$  παρουσιάζεται η κορυφή της άμορφης κυτταρίνης, η οποία σε κανένα δείγμα δεν έχει αλλοιωθεί πλήρως. Τέλος, οι κορυφές που υποδηλώνουν γενικότερα κινήσεις και δονήσεις δεσμών είναι παρούσες κατά σειρά στα  $3419\text{ cm}^{-1}$  που αποδίδεται στους δεσμούς υδροξυλίου και υδρογόνου, στα  $2850\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζονται οι δονήσεις των δεσμών άνθρακα υδρογόνου και μεθυλίου, του προσροφημένου νερού στα



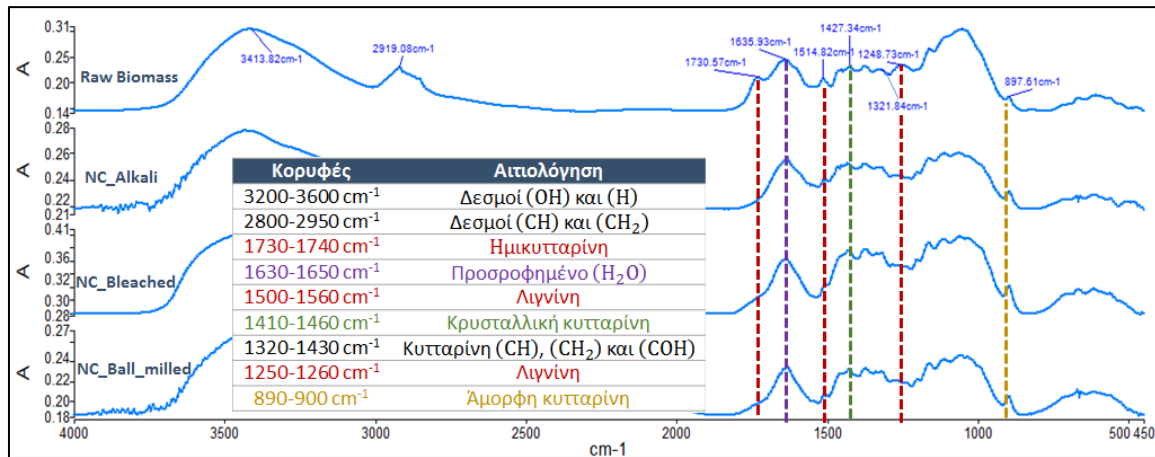
1630-1650  $\text{cm}^{-1}$  και της κυτταρίνης, των δεσμών άνθρακα υδρογόνου, των μεθυλίων και των δεσμών άνθρακα-υδροξυλίου στα 1320-1430  $\text{cm}^{-1}$ .



**Σχήμα 4.16:** Διάγραμμα FTIR του Δείγματος Β που έχει υποστεί όξινη υδρόλυση και άλεση σε μύλο σφαιριδίων.

Στο Σχήμα 4.17 πραγματοποιείται σύγκριση των φασμάτων FTIR της βιομάζας που δεν έχει υποστεί επεξεργασία με τα φάσματα του Δείγματος Γ (έπειτα από αλκαλική επεξεργασία, λεύκανση και αποκλειστικά άλεση με σφαιρίδια). Στο σχήμα σημειώνονται και πάλι με διαφορετικούς χρωματισμούς οι κορυφές των δεσμών των συστατικών της βιομάζας, με έμφαση στην ημικυτταρίνη και στη λιγνίνη, στην κρυσταλλική κυτταρίνη και στην άμορφη κυτταρίνη. Η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη που συναντώνται στα 1730-1740  $\text{cm}^{-1}$  έχουν απομακρυνθεί πλήρως έπειτα από την αλκαλική επεξεργασία. Η χαρακτηριστική κορυφή της δομής της λιγνίνης που εμφανίζεται στα 1514  $\text{cm}^{-1}$  συναντάται και στα τέσσερα διαγράμματα, αλλά μειούμενη σχετικά. Η κρυσταλλική κυτταρίνη παρουσιάζεται στα 1410-1460  $\text{cm}^{-1}$  και είναι παρούσα και στα τέσσερα φάσματα.

Στο δείγμα που δεν έχει υποστεί κάποια επεξεργασία, στα 1250  $\text{cm}^{-1}$  παρατηρείται ένα σύμπλεγμα δομών λιγνίνης, το οποίο έχει απομακρυνθεί πλήρως από τα επεξεργασμένα δείγματα βιομάζας. Η άμορφη κυτταρίνη συναντάται στα 890-900  $\text{cm}^{-1}$ , χωρίς για αυτή να παρατηρείται κάποια αλλαγή στα φάσματα. Ακριβώς το ίδιο συμβαίνει και με τις υπόλοιπες κορυφές που αποδίδονται στην άμορφη κυτταρίνη, στους δεσμούς υδροξυλίου και υδρογόνου (3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ ), των δεσμών άνθρακα-υδρογόνου και μεθυλίων (2800-2950  $\text{cm}^{-1}$ ), του προσροφημένου νερού (1630-1650  $\text{cm}^{-1}$ ), της κυτταρίνης, των δεσμών άνθρακα υδρογόνου, των μεθυλίων και των δεσμών άνθρακα-υδροξυλίου (1320-1430  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Σχήμα 4.17:** Διαγράμματα FTIR της βιομάζας της φαλαρίδας χωρίς κάποια επεξεργασία (Raw Biomass) και του Δείγματος Γ έπειτα από τη διεργασία αλκαλικής επεξεργασίας (NC\_Alkali), έπειτα και από τη διεργασία λεύκανσης (NC\_Bleached), και έπειτα και από τη διεργασία της άλεσης με σφαιρίδια (NC\_Ball\_milled).

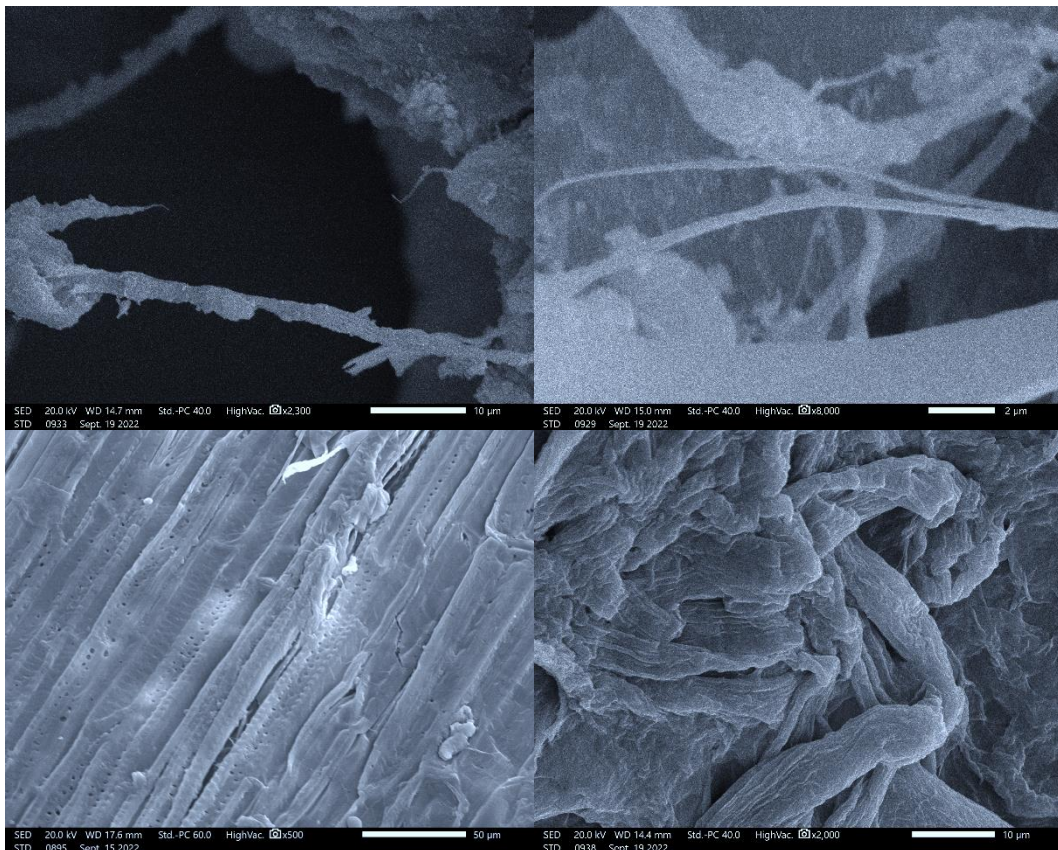
**Ανάλυση SEM:** Σύμφωνα με τα παραπάνω, δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφορά μεταξύ των Δειγμάτων Α, Β και Γ. Οι δομές είναι ανάλογες, τα κρυσταλλικά τμήματα εντοπίζονται και στις τρεις περιπτώσεις και η ομοιομορφία των δειγμάτων είναι αξιοσημείωτη. Μία από τις συνεισφορές του πλανητικού μύλου άλεσης φαίνεται να είναι η ομογενοποίηση του δείγματος επεξεργασμένης βιομάζας. Αυτό παρατηρείται τόσο στο Δείγμα Β, όσο και στο Δείγμα Γ. Για να συγκριθούν περαιτέρω τα δείγματα και συνεπώς για να αξιολογηθούν τα αντίστοιχα σενάρια παραγωγής νανοκυτταρίνης, η ανάλυση επεκτείνεται στη μελέτη των φωτογραφιών SEM. Στο Σχήμα 4.18 φαίνονται οι αντίστοιχες εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας για τα Δείγματα Β και Γ. Για το Δείγμα Α, οι αντίστοιχες εικόνες μπορούν να φανούν στο Σχήμα 4.13, καθώς το Δείγμα Α ακολουθεί ακριβώς τις ίδιες συνθήκες επεξεργασίας με το Δείγμα #9 από τον στατιστικό σχεδιασμό πειραμάτων.

Αρχικά, από τις εικόνες SEM του Δείγματος Γ προκύπτει το συμπέρασμα πως μάλλον η πλήρης αντικατάσταση της διεργασίας όξινης υδρόλυσης με τη μηχανική άλεση δεν ενδείκνυται, καθώς δεν είναι εμφανείς αντίστοιχες κρυσταλλικές νανοδομές, όπως συνέβη στα προηγούμενα πειράματα του DoE. Παρόλο που υπάρχει μείωση του μεγέθους σωματιδίων, δεν υπάρχει η απαραίτητη πλήρης αποικοδόμηση της κυτταρίνης, όπως αντίθετα συμβαίνει κατά την όξινη υδρόλυση.

Από την άλλη πλευρά, οι εικόνες SEM του Δείγματος Β δείχνουν μία ισχυρή και ολική τροποποίηση της παραγόμενης νανοκυτταρίνης. Σε αυτό το δείγμα, αμέσως μετά το στάδιο της όξινης υδρόλυσης, το ενδιάμεσο προϊόν έχει τη νανοκρυσταλλική δομή με τη μορφή ράβδων όπως ακριβώς εντοπίστηκε στο Σχήμα 4.13. Όταν το ίδιο δείγμα υποστεί μηχανική επεξεργασία με τον μύλο άλεσης, είναι εμφανής η τροποποίηση της δομής. Στο Σχήμα 4.16,

οι αρχικές δομές ράβδων έχουν μετατραπεί, έστω και μερικώς, σε δομές ινών. Αυτό δεν παρατηρείται σε όλη την έκταση του δείγματος, συνεπώς η μέθοδος λειτουργίας του πλανητικού μύλου χρίζει περαιτέρω βελτιστοποίησης.

Είναι ιδιαίτερα σημαντικό ότι εντοπίστηκε μία μέθοδος για να είναι δυνατός ο έλεγχος της δομής της παραγόμενης νανοκυτταρίνης. Πιο αναλυτικά, εφαρμόζοντας μόνο όξινη υδρόλυση (μετά την αλκαλική επεξεργασία και λεύκανση) το ανακτώμενο προϊόν νανοκυτταρίνης έχει κρυσταλλική νανοδομή (NCC). Αντίθετα, η εισαγωγή της μηχανικής άλεσης με σφαιρίδια οδηγεί στην παραγωγή νανοκυτταρίνης υπό μορφή νανοϊνιδίων (NFC) ή ακόμη και μικροϊνιδίων (MFC). Το τελικό μέγεθος των ινών θα εξαρτάται ισχυρά από το μέγεθος των σφαιριδίων άλεσης, αλλά και τις άλλες παραμέτρους λειτουργίας του πλανητικού μύλου άλεσης. Η παρατήρηση αυτή κρίνεται ιδιαιτέρως σημαντική, καθώς με μία μικρή παραλλαγή στο πρωτόκολλο παραγωγής νανοκυτταρίνης είναι δυνατό να παραχθούν διαφορετικά προϊόντα που θα αντιστοιχούν σε διαφορετικές εφαρμογές.



**Σχήμα 4.18:** Εικόνες SEM της παραγόμενης νανοκυτταρίνης για το Δείγμα Β (επάνω σειρά) και το Δείγμα Γ (κάτω σειρά).

Σύμφωνα με τους Fritz et al (2022), η προσθήκη μικρής ποσότητας νανοκρυστάλλων κυτταρίνης (NCC) σε χρώματα και βερνίκια επιδρά θετικά στην υφή του προϊόντος, προσδίδοντας μεγαλύτερη ανθεκτικότητα σε τυχόν αποχρωματισμό και σταθερότερη

μορφή τόσο σε υγρή όσο και στερεή φάση. Επίσης, η αξιοποίηση των NCC σε μελάνια ασφαλείας και μεμβράνες έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της σκέδασης του φωτός και ταυτόχρονα την εξαφάνιση του κειμένου (Chindawong et al. 2014). Σε εντελώς διαφορετικό προσανατολισμό έρευνας, η ομάδα των Desmaisons et al. (2018) έδειξε πως ο συνδυασμός τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου με νανοϊνίδια κυτταρίνης (NFC) είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή χαρτιού νανοκυτταρίνης που χαρακτηριζόταν από καλύτερες μηχανικές ιδιότητες όσον αφορά κυρίως στην αντοχή στο σχίσσιμο. Επίσης, οι Nelson et al. (2016) αναφέρουν ότι τα NFC βρίσκουν πολλές άλλες εφαρμογές σε συσκευασίες, ελαφρά σύνθετα υλικά, χρώματα, τρόφιμα, καλλυντικά, κ.ά.

Η τελική αξιολόγηση των τριών δειγμάτων νανοκυτταρίνης που παρήχθησαν από τα τρία σενάρια παραγωγής πραγματοποιείται με τη βοήθεια του Πίνακα 4.4. Όπως μπορεί να φανεί από τη σύγκριση των τιμών της κρυσταλλικότητας και του είδους της νανοκυτταρίνης, τα Σενάρια I και II δείχνουν ισοδύναμα όσον αφορά στη σημαντικότητα τους, καθώς παράγουν νανοκυτταρίνη με διαφορετική δομή, αλλά με συγκρίσιμη κρυσταλλικότητα. Αντίθετα, το μέσο μέγεθος (πάχος) των ινών στην περίπτωση της NFC είναι σαφώς μικρότερο από ότι το μέσο μέγεθος των ράβδων/κρυστάλλων στην περίπτωση της NCC. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, αυτή η διαφοροποίηση δεν μπορεί να στοιχειοθετηθεί ως ευνοϊκή ή μη για την τελική ποιοτική αξιολόγηση της νανοκυτταρίνης, αλλά μπορεί να θεωρηθεί ως κριτήριο για τη συσχέτιση των παραγόμενων δειγμάτων (NCC ή NFC) με τις τελικές εφαρμογές τους.

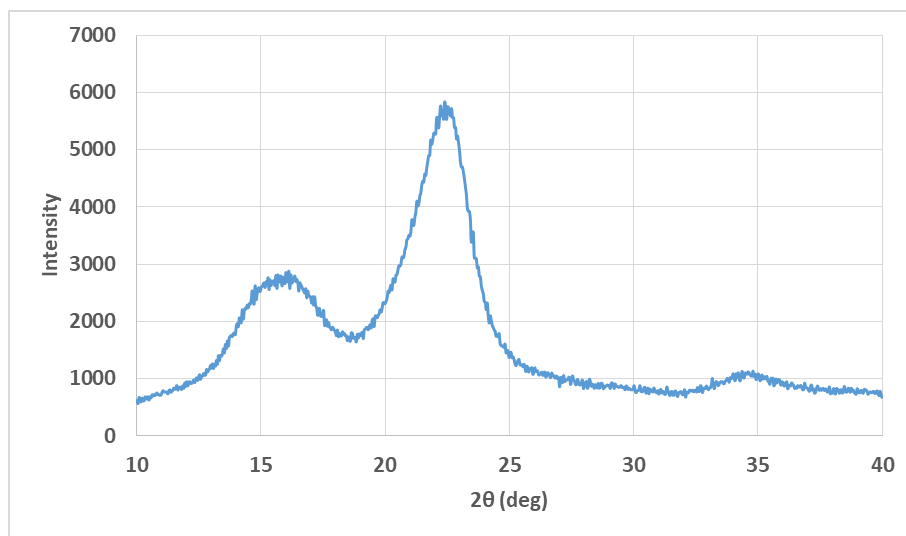
**Πίνακας 4.4:** Σύγκριση των δειγμάτων νανοκυτταρίνης που παρήχθησαν από τα τρία εναλλακτικά σενάρια παραγωγής.

Δείγμα	Σενάριο	Είδος Νανοκυτταρίνης	Μέσο Μέγεθος (Πάχος) Κρυστάλλων ή Ινών (nm)	Κρυσταλλικότητα (%)
A	I: Χημική Μέθοδος	NCC	395	75,4
B	II: Χημική-Μηχανική Μέθοδος	NFC	120	72,3
Γ	III: Μηχανική Μέθοδος	MFC	2544	51,7

Στην περίπτωση του Δείγματος Γ, ο προσδιορισμός του συγκεκριμένου μεγέθους δεν θεωρείται ασφαλής, λόγω του μερικού και όχι του πλήρους σχηματισμού της νανοκυτταρίνης. Σε συνδυασμό με την εικόνα SEM του Σχήματος 4.18 θα μπορούσε να προκύψει το συμπέρασμα ότι τελικά δεν πρόκειται για ένα δείγμα νανοκυτταρίνης, αλλά περισσότερο για ένα δείγμα μικροκυτταρίνης, με τη μορφή μικροϊνιδίων (MFC). Το

συμπέρασμα αυτό ενισχύεται και από τη μικρή τιμή της κρυσταλλικότητας του Δείγματος Γ σε σύγκριση με τα άλλα δύο δείγματα.

**Ανάλυση XRD:** Στην προηγούμενη ανάλυση, όπως επίσης και στον στατιστικό σχεδιασμό πειραμάτων, η μέτρηση της ποσοστιαίας κρυσταλλικότητας των δειγμάτων νανοκυτταρίνης βασίστηκε στον συνδυασμό μεθόδων DSC και XRD. Παρόλο που η μέθοδος XRD είναι σαφώς πιο αξιόπιστη για τη συγκεκριμένη μέτρηση και είναι αυτή που κυριαρχεί στη βιβλιογραφία, η επιλογή της μεθόδου DSC βασίζεται στην απλότητα, την ταχύτητα και την γενική προσαρμογή της σε διάφορες εφαρμογές. Ενδεικτικά, στο Σχήμα 4.19 παρουσιάζεται το διάγραμμα XRD του Δείγματος Γ (όπως ορίζεται στον Πίνακα 4.4).



**Σχήμα 4.19:** Διάγραμμα XRD της παραγόμενης νανοκυτταρίνης για το Δείγμα Γ.

Σύμφωνα με την ερευνητική ομάδα Nang et al. (2020), από το διάγραμμα XRD της νανοκυτταρίνης μπορεί να υπολογιστεί η κρυσταλλικότητα (% Crystallinity Index, %CI) από δύο συγκεκριμένες κορυφές: την κορυφή που αντιστοιχεί στην άμορφη κυτταρίνη ( $I_{am}$ ) και εντοπίζεται περίπου στις  $16^\circ$ , και την κορυφή που αντιστοιχεί στην κρυσταλλική κυτταρίνη ( $I_{002}$ ) και εντοπίζεται περίπου στις  $22^\circ$ . Από τις εντάσεις των κορυφών υπολογίζεται για το Δείγμα Β:

$$\%CI = 100\% \cdot \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} = 100\% \cdot \frac{5832 - 2817}{5832} = 51,7\%$$

Στο Σχήμα 4.19 δεν παρουσιάζονται επιπρόσθετες απότομες κορυφές στο διάγραμμα XRD, γεγονός που υποδηλώνει την απουσία μη οργανικών ουσιών που αποτελεί σύνηθες

φαινόμενο στη μηχανική διεργασία άλεσης (Kang et al. 2018). Όπως αναφέρουν επιπλέον οι Guo et al. (2020) παρουσιάζεται αύξηση της κρυσταλλικότητας όσο προχωρούν τα στάδια της επεξεργασίας (αλκαλική προεπεξεργασία, λεύκανση και όξινη υδρόλυση), γεγονός που εξηγείται από την απομάκρυνση της λιγνίνης και ημικυτταρίνης.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί για την απόδοση των μεθόδων που εισέρχεται η μηχανική επεξεργασία, η μάζα του Δείγματος Γ (MFC) μετρήθηκε ίση με 0,7987 g πριν από την άλεση στον πλανητικό μύλο σφαιριδίων. Μετά τη διεργασία της μηχανικής άλεσης η μάζα του δείγματος μεταβλήθηκε στην τιμή 0,7656 g, υποδεικνύοντας μείωση κατά 0,0331 g. Κατά συνέπεια, η ποσότητα του Δείγματος Γ που χάθηκε χαρακτηρίζεται ως πολύ μικρή, γεγονός που εξακριβώνεται από την απόδοση μάζας του συγκεκριμένου σταδίου (96,69%). Η συγκεκριμένη παρατήρηση διαπιστώνεται επίσης και από τη ζύγιση του Δείγματος Β (NFC), πριν και μετά τη διεργασία. Πιο αναλυτικά, η αρχική μάζα του ήταν ίση με 0,4145 g, ενώ η τελική μάζα μετρήθηκε 0,3951g. Η απόδοση παραγωγής (που υποδεικνύει ξανά την ταυτόχρονη χαμηλή απώλεια μάζας) υπολογίστηκε ίση με 95,32%.

Καθώς η μηχανική άλεση βιομάζας εμφανίζει σε διαφορετικά σενάρια υψηλή απόδοση και χαμηλή απώλεια μάζας, ενισχύει περαιτέρω τους λόγους που οδηγούν στη χρησιμοποίηση του μύλου με στόχο τη μείωση μεγέθους και την ομογενοποίηση δειγμάτων λιγνοκυτταρινικής βιομάζας και προϊόντων νανοκυτταρίνης.

## Κεφάλαιο 5:

# Συμπεράσματα και Προτάσεις

Με απώτερο στόχο τη χρήση νανοκυτταρίνης σε πολλαπλές σύγχρονες και καινοτόμες εφαρμογές, η έρευνα του συγκεκριμένου υλικού εστιάζει τα τελευταία χρόνια στις αιφύορες τεχνολογίες παραγωγής του. Στο πλαίσιο αυτό, η παρούσα εργασία πραγματεύεται αρχικά τη βελτιστοποίηση του τυπικού (αποκλειστικά) χημικού πρωτοκόλλου ανάκτησης νανοκυτταρίνης από λιγνοκυτταρινική βιομάζα. Η μεθοδολογία που ακολουθείται δεν διαφέρει στα βασικά στάδιά της (αλκαλική επεξεργασία, λεύκανση και όξινη υδρόλυση), αλλά στις επιμέρους παραμέτρους των βημάτων. Η βελτιστοποίηση πραγματοποιείται ακολουθώντας τις βιομηχανικές πρακτικές στατιστικού σχεδιασμού πειραμάτων. Εντοπίζονται έτσι οι τιμές των επιλεγμένων παραμέτρων που μεγιστοποιούν την κρυσταλλικότητα των δειγμάτων νανοκυτταρίνης. Θεωρείται περισσότερο αξιόπιστο να τεθεί ένα τέτοιο ποιοτικό κριτήριο αξιολόγησης, παρά ένα καθαρά ποσοτικό κριτήριο όπως για παράδειγμα η μάζα. Λαμβάνοντας υπόψη και το ζητούμενο ελαχιστοποίησης του περιβαλλοντικού αντίκτυπου της χημικής μεθόδου, εντοπίζονται οι βέλτιστες τιμές σε χρόνους και θερμοκρασίες επεξεργασίας. Είναι σημαντικό πως παρά τη μείωση των τιμών των παραμέτρων, η αποτελεσματικότητα της συγκεκριμένης τεχνολογίας δεν ελαττώνεται. Αυτό το γεγονός αποδεικνύεται με τη βοήθεια αναλυτικών μεθόδων χαρακτηρισμού της υπό επεξεργασία βιομάζας και της νανοκυτταρίνης (FTIR, SEM, DSC, XRD). Επίσης, η βελτιστοποίηση σχεδιάζεται και πραγματώνεται με τη λιγνοκυτταρινική βιομάζα της φαλαρίδας, η οποία λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς της σε λιγνίνη, θεωρείται πλέον ως ιδιαιτέρως κατάλληλη πρώτη ύλη για την παραγωγή νανοκυτταρίνης. Κατά συνέπεια, η ίδια ακριβώς μεθοδολογία θα μπορούσε να αξιοποιηθεί και σε άλλα είδη βιομάζας με αναλογικά μικρό περιεχόμενο λιγνίνης. Από την άλλη πλευρά, είναι προφανές πως στην αντίθετη περίπτωση θα πρέπει να προσαρμοστούν τα στάδια αλκαλικής επεξεργασίας και λεύκανσης σε εντονότερες συνθήκες που θα εξασφαλίζουν την απομάκρυνση της λιγνίνης.

Από τη στατιστική ανάλυση των πειραμάτων αναγνωρίστηκε ο ιδιαίτερος ρόλος που διαδραματίζει η όξινη υδρόλυση στην κρυσταλλικότητα της νανοκυτταρίνης. Η θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα το συγκεκριμένο στάδιο είναι η πιο σημαντική παράμετρος και οποιαδήποτε μεταβολή της πρέπει να γίνεται προσεκτικά. Ως αμέσως λιγότερο σημαντικό στάδιο κατατάσσεται η λεύκανση, ενώ η αλκαλική επεξεργασία φαίνεται να επηρεάζει ελάχιστα την κρυσταλλικότητα. Είναι επίσης σημαντικό, πως η μείωση των τιμών των επιλεγμένων παραμέτρων επιφέρει πολύ σημαντική μείωση στην τιμή της κρυσταλλικότητας, ενώ αντίθετα η αύξηση των τιμών δεν επιφέρει ανάλογη αύξηση. Εκτός των μεμονωμένων συνεισφορών των παραμέτρων στη διακύμανση της

κρυσταλλικότητας, αξιοπρόσεκτη είναι και η αλληλεπίδρασή τους. Μελετώντας τα στάδια επεξεργασίας ανά δύο και κρατώντας το τρίτο στάδιο αμετάβλητο, προέκυψαν πολύ σημαντικά συμπεράσματα. Αρχικά, η εφαρμογή μεσαίων και υψηλών τιμών χρόνου αλκαλικής επεξεργασίας και θερμοκρασίας όξινης υδρόλυσης αποδίδουν υψηλότερες τιμές κρυσταλλικότητας. Αναλογικά, για την παραγωγή νανοκυτταρίνης με υψηλό δείκτη κρυσταλλικότητας, είναι απαραίτητο να αποφευχθεί η χρήση χαμηλών επιπέδων χρόνου αλκαλικής επεξεργασίας και θερμοκρασίας λεύκανσης. Το ίδιο ακριβώς συμπέρασμα προκύπτει και για τις χαμηλές τιμές όξινης υδρόλυσης. Τέτοιου είδους κανόνες και συμπεράσματα είναι αναγκαίο να προκύπτουν από ανάλογη έρευνα σε χαμηλή κλίμακα, πριν μία τεχνολογία κλιμακωθεί αρχικά σε πιλοτικό και έπειτα σε βιομηχανικό επίπεδο.

Σε κάθε περίπτωση, κυρίως τα στάδια της λεύκανσης και της όξινης υδρόλυσης αλλά και αυτό της αλκαλικής προεπεξεργασίας, χρειάζεται να γίνονται αντικείμενα βελτιστοποίησης (και από περιβαλλοντική σκοπιά παράλληλα). Επίσης, η απόδοση παραγωγής νανοκυτταρίνης και η κρυσταλλικότητά της πρέπει να ληφθούν υπόψη ταυτόχρονα, ώστε να επιλεγούν ορθά οι ιδανικές συνθήκες. Με βάση το βέλτιστο πρωτόκολλο χημικής επεξεργασίας είναι δυνατή η παραγωγή νανοκρυστάλλων κυτταρίνης με τη μορφή ράβδων (NCC). Η εισαγωγή της μηχανικής άλεσης γίνεται μέσω δύο πρόσθετων σεναρίων παραγωγής. Γενικότερα, ο ρόλος της μηχανικής επεξεργασίας κρίνεται σημαντικός, καθώς όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο καλύτερες είναι οι μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Θα πρέπει να σημειωθεί πως η αντικατάσταση του σταδίου όξινης υδρόλυσης από τον πλανητικό σφαιρόμυλο, μάλλον δεν είναι πλήρως εφικτή λόγω της μη αποτελεσματικής αποικοδόμησης της κυτταρίνης. Το τελικό προϊόν έχει περισσότερο τη μορφή των μικροϊνιδίων κυτταρίνης (MFC). Από την άλλη, όταν αμέσως μετά την όξινη υδρόλυση εφαρμόζεται μηχανική άλεση, τροποποιείται η δομή της νανοκυτταρίνης και προκύπτει ένα τελικό προϊόν με δομή νανοϊνιδίων (NFC). Παράλληλα, καθώς η μηχανική άλεση είναι ένα πολυπαραμετρικό στάδιο επεξεργασίας, και αυτό θα πρέπει να γίνει αντικείμενο βελτιστοποίησης, όποιο και αν είναι το επιλεγμένο σενάριο παραγωγής νανοκυτταρίνης. Παράμετροι όπως το μέγεθος και η αναλογία σφαιρών, η αναλογία μάζας δείγματος και σφαιρών, η συχνότητα περιστροφής, ο χρόνος και οι παύσεις λειτουργίας κλπ., πρέπει να οριστούν σε στενά πλαίσια λειτουργίας. Η βελτιστοποίηση αυτή θα είναι επίσης απόλυτη συνάρτηση των χαρακτηριστικών της πρώτης ύλης (λιγνοκυτταρινικής βιομάζας) και των παραμέτρων των σταδίων επεξεργασίας που προηγούνται.

Συμπερασματικά, οι ζητούμενες νανοδομές έχουν επιτευχθεί. Δεν μπορεί να οριστεί κάποια από τις δύο μορφές νανοκυτταρίνης (NCC ή NFC) ως περισσότερο επιθυμητή, καθώς ο χαρακτηρισμός τους οδήγησε σε παρόμοιες ιδιότητες. Επιπλέον, ανάλογα με τη στοχευμένη τελική εφαρμογή μπορεί να αξιοποιηθούν δείγματα είτε της NCC ή της NFC.



## Βιβλιογραφία

- Abbasi R, Baheti V. (2018). Preparation of nanocellulose from jute fiber waste. *J Textile Eng Fashion Technol.* (pp. 101-104).
- Alain Dufresne. (2013). Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial, *Materials Today*, Volume 16, Issue 6, (pp. 220-227).
- Alberts B, Johnson A, et al. (2002). *Molecular Biology of the Cell. The Plant Cell Wall. 4th edition.* New York: Garland Science.
- Argyropoulos, D. S., & Menachem, S. B. (1998). Lignin. *Biopolymers from renewable resources* Springer, Berlin, Heidelberg. (pp. 292-322).
- Arora, A., Nandal, P., et al. (2020). Nanobiotechnological advancements in lignocellulosic biomass pretreatment. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, (pp. 308-318).
- Belbekhouche, S., Bras, J., et al. (2011). Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), (pp. 1740-1748).
- Boerjan, W., Ralph, J., & Baucher, M. (2003). Annual Review of Plant Biology, *Lignin Biosynthesis*, 54(1), (pp. 519-546).
- Boontum, A., & Phetsom, J. (2018). *Effect of pretreatment of water hyacinth using dilute acid on structural properties and saccharification process* (Doctoral dissertation, Mahasarakham University).
- Britannica, Anselme Payen, [accessed 06 Aug 2022].
- Brittanica the history of papermaking, [accessed 06 Aug 2022].
- Cao, X., Dong, H., & Li, C. M. (2007). New Nanocomposite Materials Reinforced with Flax Cellulose Nanocrystals in Waterborne Polyurethane. *Biomacromolecules*, 8(3), (pp. 899-904).
- Catalina Gómez Hoyos, Emilien Cristia, et al. (2013). Effect of cellulose microcrystalline particles on properties of cement based composites, *Materials & Design*, Volume 51, (pp. 810-818).
- Chindawong, C., & Johannsmann, D. (2014). An anisotropic ink based on crystalline nanocellulose: Potential applications in security printing. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(22).
- Ching, Y. C., & Ng, T. S. (2014). Effect of preparation conditions on cellulose from oil palm empty fruit bunch fiber. *BioResources*, 9(4), (pp. 6373-6385).
- De France, Kevin & Zeng, et al. (2021). Functional Materials from Nanocellulose: Utilizing Structure-Property Relationships in Bottom-Up Fabrication. *Advanced Materials*, (pp. 2000657).
- Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/Spatial-arrangement-of-cellulose-hemicellulose-and-lignin-in-the-cell-walls-of\\_fig1\\_255760230](https://www.researchgate.net/figure/Spatial-arrangement-of-cellulose-hemicellulose-and-lignin-in-the-cell-walls-of_fig1_255760230) [accessed 20 Sep, 2022]
- Deepa, B., Abraham, E., et al. (2014). Extraction and Characterization of Cellulose Nanofibers from Banana Plant. *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application*, (pp. 65–80).
- Deepu A. Gopakumar, Yasir Beeran Pottathara, et al. (2019). Chapter 14 - Nanocellulose-based aerogels for industrial applications, In Micro and Nano Technologies, *Industrial Applications of Nanomaterials*, Elsevier, (pp. 403-421).
- Du, L., Wang, J., et al. (2017). A co-production of sugars, lignosulfonates, cellulose, and cellulose nanocrystals from ball-milled woods. *Bioresource Technology*, 238, (pp. 254-262).
- European Commission, Cordis, Horizon 2020, Functionally Metalized Nanocellulose For Future Smart Materials, Project FUNMAT, [accessed 6 Aug 2022].
- European Commission, Energy, Biomass, [accessed 6 Aug 2022].
- F. Bettaieb, R. Khiari, et al. (2015). Nanofibrillar cellulose from *Posidonia oceanica*: Properties and morphological features, *Industrial Crops and Products*, Volume 72, (pp. 97-106).

- F. Luzi, D. Puglia, F. et al. (2019). Valorization and extraction of cellulose nanocrystals from North African grass: *Ampelodesmos mauritanicus* (Diss), *Carbohydrate Polymers*, Volume 209, (pp. 328-337).
- Favier, V., Canova, G. R., et al. (1995). Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers. *Polymers for Advanced Technologies*, 6(5), (pp. 351-355).
- Francesca Luzi, Elena Fortunati, et al. (2017). Cellulose nanocrystals from *Actinidia deliciosa* pruning residues combined with carvacrol in PVA-CH films with antioxidant/antimicrobial properties for packaging applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 104, Part A, (pp. 43-55).
- Frederikus Tunjung Seta, Xingye An, et al. (2020). Preparation and characterization of high yield cellulose nanocrystals (CNC) derived from ball mill pretreatment and maleic acid hydrolysis, *Carbohydrate Polymers*, Volume 234, (pp. 115942).
- Fritsch, Planetary Mill, PULVERISETTE 5, premium line, [accessed 6 Aug 2022].
- Fritz, C.; Olivera, J.F. (2022). Nanocellulose in Heterogeneous Water-Based Polymerization for Wood Adhesives. *Polysaccharides*, (pp. 219-235).
- Functional Materials from Nanocellulose: Utilizing Structure-Property Relationships in Bottom-Up Fabrication - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-the-production-of-nanocellulose-CNC-and-CNF-from-natural-wood\\_fig1\\_340514215](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-the-production-of-nanocellulose-CNC-and-CNF-from-natural-wood_fig1_340514215) [accessed 9 Sep, 2022].
- Gaurav, N., Sivasankari, S., et al. (2017). Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, (pp. 205-214).
- Goh, K. Y., Ching, Y. C., et al. (2016). Individualization of microfibrillated celluloses from oil palm empty fruit bunch: comparative studies between acid hydrolysis and ammonium persulfate oxidation. *Cellulose*, 23(1), (pp. 379-390).
- Gowlett, J. A. J. (2016). The discovery of fire by humans: a long and convoluted process. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 371(1696), 20150164.
- Gupta, A., & Verma, J. P. (2015). Sustainable bio-ethanol production from agro-residues: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, (pp. 550-567).
- Hamed Golmohammadi, Eden Morales-Narváez, et al. (2017). *Chemistry of Materials*, 29 (13), (pp. 5426-5446).
- Hassan, M. L. (2014). Bagasse and Rice Straw Nanocellulosic Materials and Their Applications. *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application*, (pp. 47-64).
- Heidelberg. History of Cellulose Research. (2008). *Springer Series in Wood Science*, (pp. 7-51).
- Heli, B., Morales-Narváez, E., et al. (2016). Modulation of population density and size of silver nanoparticles embedded in bacterial cellulose via ammonia exposure: visual detection of volatile compounds in a piece of plasmonic nanopaper. *Nanoscale*, 8(15), (pp. 7984-7991).
- Hellyer, R. (2010). Colour of Paradise: The Emerald in the Age of Gunpowder Empires. *Journal of Colonialism and Colonial History*, 11(3).
- Ho, N. A. D., & Leo, C. P. (2021). A review on the emerging applications of cellulose, cellulose derivatives and nanocellulose in carbon capture. *Environmental Research*, 197, (pp. 111100).
- Hon, D.N.S. (1994). Cellulose: a random walk along its historical path. *Cellulose* 1, (pp. 1-25).
- Horta-Velázquez, Amauri & Morales-Narváez, Eden. (2022). Nanocellulose in Wearable Sensors. *Green Analytical Chemistry*. 1. (pp. 100009).
- Hu, L., Zheng, G., et al. (2013). Transparent and conductive paper from nanocellulose fibers. *Energy & Environmental Science*, 6(2), (pp. 513-518).
- Hubbe, M. A., Ferrer, A., et al. (2017). Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review. *BioResources*, 12(1), (pp. 2143-2233).
- Huilun Chen, Carlo Ferrari, et al. (2010). Qualitative and quantitative analysis of wood samples by Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis, *Carbohydrate Polymers*, Volume 82, Issue 3, (pp. 772-778).
- Hunter, D. (1978). Papermaking: the history and technique of an ancient craft. 46. *Courier Corporation*.

- Independent Statistics and Analysis, United States Energy Information Administration, Biomass explained, [accessed 9 Sep, 2022].
- Islam, M. T., Alam, M. M., et al. (2013). Review on modification of nanocellulose for application in composites. *Int J Innov Res Sci Eng Technol*, 2(10), (pp. 5444-5451).
- Jahan, M. S., Saeed, A., et al. (2010). Jute as raw material for the preparation of microcrystalline cellulose. *Cellulose*, 18(2), (pp. 451-459).
- João R.A. Pires, Victor G.L. Souza, et al. (2019). Valorization of energy crops as a source for nanocellulose production – Current knowledge and future prospects, *Industrial Crops and Products*, Volume 140, (pp. 111642).
- Johanna Desmaisons, Emil Gustafsson, et al. (2018). Hybrid nanopaper of cellulose nanofibrils and PET microfibers with high tear and crumpling resistance. *Cellulose*, 25, (pp. 7127-7142).
- Johar, N., Ahmad, I., & Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37(1), (pp. 93-99).
- Julie Chandra C.S., Neena George, et al. (2016). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre, *Carbohydrate Polymers*, Volume 142, (pp. 158-166).
- Jung, Y. H., Chang, T. H., et al. (2015). High-performance green flexible electronics based on biodegradable cellulose nanofibril paper. *Nature communications*, 6(1), (pp. 1-11).
- Kang, X., Kuga, S., et al. (2018). Green preparation of cellulose nanocrystal and its application. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(3), (pp. 2954-2960).
- Karapatsia, A., Penloglou, G., et al. (2014). Bioethanol production via the fermentation of Phalaris aquatic L. hydrolysate. *Chem. Eng*, 37, (pp. 289-294).
- Kargarzadeh, H., Ahmad, I., et al. (2012). Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose* 19, (pp. 855-866).
- Kevin J. De France, Todd Hoare, et al. (2017). *Chemistry of Materials*, 29 (11), (pp. 4609-4631).
- Kim, J.H., Shim, B. S., et al. (2015). Review of nanocellulose for sustainable future materials. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 2(2), (pp. 197-213).
- Liebner, F., Pircher, N., & Rosenau, T. (2016). Bacterial nanocellulose aerogels. *Bacterial Nanocellulose*. Elsevier. (pp. 73-108).
- Lin, X., Guo, X., et al. (2019). Carboxymethyl cellulose assisted mechanical preparation of cellulose nanocrystals with high yield. *Cellulose*, 26, (pp. 5227-5236).
- Lin, X., Wu, Z., et al. (2018). Enzymatic pulping of lignocellulosic biomass. *Industrial Crops and Products*, 120, (pp. 16-24).
- Loow, Y.-L., Wu, T. Y., et al. (2016). Typical conversion of lignocellulosic biomass into reducing sugars using dilute acid hydrolysis and alkaline pretreatment. *Cellulose*, 23(3), (pp. 1491-1520).
- Lu, H., Gui, Y., et al. (2013). Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. *Food Research International*, 50(1), (pp. 121-128).
- Lu, Q., Cai, Z., et al. (2016). Extraction of cellulose nanocrystals with a high yield of 88% by simultaneous mechanochemical activation and phosphotungstic acid hydrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(4), (pp. 2165-2172).
- Lu, X., & Clarke, R. C. (1995). The cultivation and use of hemp (*Cannabis sativa L.*) in ancient China. *Journal of the International Hemp Association*, 2(1), (pp. 26-30).
- Ludwicka, K., Jedrzejczak-Krzepkowska, M., et al. (2016). Medical and Cosmetic Applications of Bacterial NanoCellulose, Editor(s): Miguel Gama, Fernando Dourado, Stanislaw Bielecki, *Bacterial Nanocellulose*, Elsevier, (pp. 145-165).
- Luo, H., Cha, R., et al. (2019). Advances in tissue engineering of nanocellulose-based scaffolds: A review. *Carbohydrate Polymers*, 224, (pp. 115144).
- M. E. H. Bourahli. (2018). Uni- and bimodal Weibull distribution for analyzing the tensile strength of Diss fibers, *Journal of Natural Fibers*, 15:6, (pp. 843-852).

- Mandal, A., & Chakrabarty, D. (2011). Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, 86(3), (pp. 1291–1299).
- Marchessault, R. H., & Sundararajan, P. R. (1983). *Cellulose. The Polysaccharides*, (pp. 11-95).
- Mateo S, Peinado S, et al. (2021). Nanocellulose from Agricultural Wastes: Products and Applications—A Review. *Processes*; 9(9):1594.
- Mehanny, S., Abu-El Magd, E. E., et al. (2020). Extraction and Characterization of Nanocellulose from Three Types of Palm Residues. *Journal of Materials Research and Technology*, 10, (pp. 526-537).
- Mohini Sain, Suhara Panthapulakkal. (2006). Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization, *Industrial Crops and Products*, Volume 23, Issue 1, (pp. 1-8).
- Monteiro, S.N., Lopes, et al. (2011). Natural Lignocellulosic Fibers as Engineering Materials - An Overview. *Metallurgical and Materials Transactions A* 42(10), (pp. 2963-2974).
- Moon RJ, Martini A, et al. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7), (pp. 3941-3994).
- Morán, J.I., Alvarez, V.A., et al. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15, (pp. 149-159).
- Moriana, R., Vilaplana, F., et al. (2016). Cellulose Nanocrystals from Forest Residues as Reinforcing Agents for Composites: A Study from Macro- to Nano-Dimensions. *Carbohydrate Polymers*, (pp. 139–149).
- Nang An, V., Van, T. T. T., et al. (2020). Investigating Methylene Blue Adsorption and Photocatalytic Activity of ZnO/CNC Nanohybrids. *Journal of Nanomaterials*, (pp. 1-10).
- Nanocellulose from Agricultural Wastes: Products and Applications-A Review - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-nanocellulose-production-from-agricultural-wastes\\_fig3\\_354417121](https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-nanocellulose-production-from-agricultural-wastes_fig3_354417121) [accessed 20 Sep, 2022].
- Nanocellulose in Wearable Sensors - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/figure/Relevant-properties-of-nanocellulose-for-the-development-of-wearable-sensors-A\\_fig1\\_359643252](https://www.researchgate.net/figure/Relevant-properties-of-nanocellulose-for-the-development-of-wearable-sensors-A_fig1_359643252) [accessed 9 Sep, 2022]
- Nasir, M., Hashim, R., et al. (2017). Nanocellulose: Preparation methods and applications. *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*, (pp. 261-276).
- Nelson, K., Retsina, T., et al. (2016). American Process: Production of Low Cost Nanocellulose for Renewable, Advanced Materials Applications. *Materials research for manufacturing*, Springer, Cham, (pp. 267-302).
- Norrrahim, M. N. F., Mohd Kasim, N. A., et al. (2021). Nanocellulose: the next super versatile material for the military. *Materials Advances*, 2(5), (pp. 1485-1506).
- Oram R. N., Ferreira V., et al. (2009) The first century of *Phalaris aquatica* L. cultivation and genetic improvement: a review. *Crop and Pasture Science*, 60, (pp. 1-15).
- Panaitescu DM, Ionita ER, et al. (2018). Poly(3-hydroxybutyrate) Modified by Nanocellulose and Plasma Treatment for Packaging Applications. *Polymers*. 10(11):1249.
- Pandey, Jitendra & Kim, et al. (2009). Evaluation of morphological architecture of cellulose chains in grass during conversion from macro to nano dimensions. *e-Polymers*, 9(1).
- Pandi, N., Sonawane, S. H., et al. (2021). Synthesis of cellulose nanocrystals (CNCs) from cotton using ultrasound-assisted acid hydrolysis. *Ultrasonics Sonochemistry*, 70, 105353.
- Passos, I. D., & Mironidou-Tzouveleki, M. (2016). Hallucinogenic plants in the Mediterranean countries. In *Neuropathology of drug addictions and substance misuse*. Academic Press. (pp. 761-772).
- Pauly, M., Gille, S., et al. (2013). Hemicellulose biosynthesis. *Planta*, 238(4), (pp. 627-642).
- Phanthong, P., Guan, G., et al. (2016). Effect of ball milling on the production of nanocellulose using mild acid hydrolysis method. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, (pp. 617-622).
- Phillips, M. (1940). Anselme Payen, distinguished French chemist and pioneer investigator of the chemistry of lignin. *Journal of the Washington academy of sciences*, 30(2), (pp. 65-71).
- Powell, L. C., Khan, S., et al. (2016). An investigation of *Pseudomonas aeruginosa* biofilm growth on novel nanocellulose fibre dressings. *Carbohydrate Polymers*, 137, (pp. 191-197).

- Qingqing Li, Scott Rennekar. **(2011)**. Supramolecular Structure Characterization of Molecularly Thin Cellulose I Nanoparticles, *Biomacromolecules*, 12 (3), (pp. 650-659).
- Radakisnin R, Abdul Majid MS, et al. **(2020)**. Structural, Morphological and Thermal Properties of Cellulose Nanofibers from Napier fiber (*Pennisetum purpureum*). *Materials*. 13(18):4125.
- Ragab E. Abouzeid, Ramzi Khiari, et al. **(2019)**. Current State and New Trends in the Use of Cellulose Nanomaterials for Wastewater Treatment, *Biomacromolecules* 20 (2), (pp. 573-597).
- Rambabu, N., Panthapulakkal, S., et al. **(2016)**. Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films. *Industrial Crops and Products*, 83, (pp. 746-754).
- Rashid, S., & Dutta, H. **(2020)**. Characterization of nanocellulose extracted from short, medium and long grain rice husks. *Industrial Crops and Products*, 154, 112627.
- Rosa, M. F., Medeiros, E. S., et al. **(2010)**. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 81(1), (pp. 83-92).
- S.J. Gerssen-Gondelach, D. Saygin, et al. **(2014)**. Competing uses of biomass: Assessment and comparison of the performance of bio-based heat, power, fuels and materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 40, (pp. 964-998).
- Safaei, M., Taran, M., et al. **(2019)**. Application of Taguchi method in the optimization of synthesis of cellulose-MgO bionanocomposite as antibacterial agent. *Polish Journal of Chemical Technology*, 21(4).
- Sehaqui, H., Liu, A., et al. **(2010)**. Fast Preparation Procedure for Large, Flat Cellulose and Cellulose/Inorganic Nanopaper Structures. *Biomacromolecules*, 11(9), (pp. 2195-2198).
- Shaghaleh, H., Xu, X., et al. **(2018)**. Current progress in production of biopolymeric materials based on cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose derivatives. *RSC Advances*, 8(2), (pp. 825-842).
- Shanmugarajah, B., Kiew, P. L., et al. **(2015)**. Isolation of nanocrystalline cellulose (NCC) from palm oil empty fruit bunch (EFB): Preliminary result on FTIR and DLS analysis. *Chemical Engineering Transactions*, 45, (pp. 1705-1710).
- Sheltami, R. M., Abdullah, I., et al. **(2012)**. Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydrate Polymers*, 88(2), (pp. 772-779).
- Shin, H. K., Pyo Jeun, J., et al. **(2012)**. Isolation of cellulose fibers from kenaf using electron beam. *Radiation Physics and Chemistry*, 81(8), (pp. 936-940).
- Sims, R. E. H., Hastings, A., et al. **(2006)**. Energy crops: current status and future prospects. *Global Change Biology*, 12(11), (pp. 2054-2076).
- Siqueira, G., Abdillahi, H., et al. **(2010)**. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). *Cellulose* 17, (pp. 289-298).
- Smalyukh, I. I. **(2020)**. Thermal Management by Engineering the Alignment of Nanocellulose. *Advanced Materials*, 2001228.
- Somerville, C. **(2004)**. Toward a Systems Approach to Understanding Plant Cell Walls. *Science*, 306(5705), (pp. 2206-2211).
- Sulaiman, H. S., Chan, C. H., et al. **(2015)**. Isolation and fractionation of cellulose nanocrystals from Kenaf core. *Sains Malaysiana*, 44(11), (pp. 1635-1642).
- Sun X, Zhang Y, et al. **(2017)**. Application of Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery: A Critical Review of Recent Progress. *Energies*. 10(3):345.
- Sun, L., Chen, W., et al. **(2015)**. Soy protein isolate/cellulose nanofiber complex gels as fat substitutes: rheological and textural properties and extent of cream imitation. *Cellulose*, 22, (pp. 2619-2627).
- Tahir, P. M., Zaini, L. H., et al. **(2014)**. Preparation of Nanocellulose from Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) via Chemical and Chemo-mechanical Processes. *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application*. (pp. 119-144).
- Tengfei Fu, Robert J. Moon, et al. **(2017)**. 20 - Cellulose nanomaterials as additives for cementitious materials, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*, Woodhead Publishing, (pp. 455-482).

- United Nations Framework Classification for Resources now applicable for bioenergy, UNECE Committee on Sustainable Energy, [accessed 9 Sep, 2022].
- University of Pennsylvania, Egyptian papyrus fragment with a portion of the Book of the Dead from ancient Thebes 1279-1213 BCE, National Geographic Museum in Washington D.C., [accessed 6 Aug, 2022]
- Valent, B. S., & Albersheim, P. (1974). The Structure of Plant Cell Walls: V. On the Binding of Xyloglucan to Cellulose Fibers. *Plant Physiology*, 54(1), (pp. 105–108).
- Vancov, T., & McIntosh, S. (2011). Alkali Pretreatment of Cereal Crop Residues for Second-Generation Biofuels. *Energy & Fuels*, 25(7), (pp. 2754-2763).
- Vardanyan, V., Poaty, B., et al. (2014). Mechanical properties of UV-waterborne varnishes reinforced by cellulose nanocrystals. *Journal of Coatings Technology and Research*, 11(6), (pp. 841-852).
- Varshney, S., Mishra, N., et al. (2021). Progress in nanocellulose and its polymer based composites: A review on processing, characterization, and applications. *Polymer Composites*, 42(8), (pp. 3660-3686).
- Vazquez, A., Foresti, M. L., et al. (2014). Extraction and Production of Cellulose Nanofibers. *Handbook of Polymer Nanocomposites*. Processing, Performance and Application, (pp. 81-118).
- Wang, X., Yao, C., et al. (2017). Cellulose-Based Nanomaterials for Energy Applications. *Small*, 13(42), 1702240.
- Wei, B., Wang, Y., et al. (2019). Design of Nanocellulose Fibrils containing Lignin Segment (L-NCF) for Producing Stable Liquid Foams as “Green” Flooding Agents for Oil Recovery. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 7(13), (pp. 11426-11437).
- Wiedeman, H. G., & Bayer, G. (1983). Papyrus the paper of ancient Egypt. *Analytical chemistry*, 55(12), (pp. 1220A-1230A).
- Yan, C., Wang, J., et al. (2013). Highly Stretchable Piezoresistive Graphene-Nanocellulose Nanopaper for Strain Sensors. *Advanced Materials*, 26(13), (pp. 2022-2027).
- Yoko Okahisa, Ayako Yoshida, et al. (2009). Optically transparent wood–cellulose nanocomposite as a base substrate for flexible organic light-emitting diode displays, *Composites Science and Technology*, Volume 69, Issues 11–12, (pp. 1958-1961).
- You Wei Chen, Hwei Voon Lee, et al. (2016). Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass *Gelidium elegans*, *Carbohydrate Polymers*, Volume 151, (pp. 1210-1219).
- Yunfeng Guo, Yangyang Zhang, et al. (2020). Isolation and characterization of nanocellulose crystals via acid hydrolysis from agricultural waste-tea stalk, *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 163, (pp. 927-933).
- Zhang, L., Tsuzuki, T., et al. (2015). Preparation of cellulose nanofiber from softwood pulp by ball milling. *Cellulose*, 22(3), (pp. 1729-1741).
- Zheng D, Zhang Y, et al. (2019). Isolation and Characterization of Nanocellulose with a Novel Shape from Walnut (*Juglans Regia* L.) Shell Agricultural Waste. *Polymers*. 11(7):1130.
- Zheng Y, Fu Z, et al. (2018). Effects of Ball Milling Processes on the Microstructure and Rheological Properties of Microcrystalline Cellulose as a Sustainable Polymer Additive. *Materials*. 11(7):1057.
- Zinge, C., & Kandasubramanian, B. (2020). Nanocellulose based Biodegradable Polymers. *European Polymer Journal*, 109758.
- Τόττη Στυλιανή. (2014) Παραγωγή νανοκρυστάλλων κυτταρίνης από λιγνοκυτταρινική βιομάζα ως ενισχυτικό της πολυβινυλικής αλκοόλης για βιοϊατρικές εφαρμογές. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Τσότσου Στυλιανή. (2014) Παραγωγή νανοκρυστάλλων κυτταρίνης από λιγνοκυτταρινική βιομάζα ως ενισχυτικό του φυσικού πολυμερούς χιτοζάνη για βιοδιασπώμενες συσκευασίες τροφίμων. Διπλωματική Εργασία. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.