 ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΔΙΕΘΝΕΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ

Διπλωματική εργασία

Σύνθεση υδροπηκτών με ελεγχόμενο πορώδες

Κουτλουμπάσης Θανάσης

Σεπτέμβριος 2022 Εισηγητής: Καραγεωργίου Βασίλης

# **Περίληψη**

Ως υδροπηκτή ονομάζεται μια αδιάλυτη πολυμερής ουσία που έχει την ιδιότητα να διογκώνεται και να συγκρατεί σημαντικές ποσότητες νερού. Οι υδροπηκτές από άμυλο έχουν μελετηθεί στον βιοΐατρικό τομέα ως συστήματα μεταφοράς φαρμάκων. Οι υδροπηκτές αμύλου εξ αίτιας του χαμηλού κόστους, της φιλικότητας με το περιβάλλον και της εύκολης τροποποίησης τους έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών. Στην συγκεκριμένη εργασία δημιουργήθηκαν υδροπηκτές αμύλου με βάση το άμυλο και τριμεταφωσφορικό τρινάτριο (TTP) ως παράγοντα διασύνδεσης. Για την δημιουργία πορώδους χρησιμοποιήθηκε πολυμεθακριλικός μεθυλεστέρας (PMMA) σε διάφορες αναλογίες. Έπειτα μελετήθηκε ο συντελεστής διόγκωσης, το περιεχόμενο νερό ισορροπίας καθώς και οι μηχανικές ιδιότητες των υδροπηκτών. Επιπλέον μελετήθηκε το ποσοστό αποδόμησης σε διάλυμα α-αμυλάσης συγκέντρωσης και το ποσοστό απελευθέρωσης της χρωστικής acridine orange. Παρατηρήθηκε ότι όσο μεγαλύτερη ήταν η αναλογία PMMA/αμύλου τόσο μεγαλύτερη η ικανότητα των υδροπηκτών να δεσμεύουν μεγαλύτερη ποσότητα νερού και να διογκώνονται. Οι υδροπηκτές με μικρότερη αναλογία PMMA/αμύλου απέδωσαν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, αποδομήθηκαν και απελευθέρωσαν γρηγορότερα την χρωστική ουσία που ήταν εγκλεισμένη.

Περιεχόμενα

[**Περίληψη** 2](#_Toc111547650)

[**1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ** 5](#_Toc111547651)

[**2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση** 5](#_Toc111547652)

[**2.1 Άμυλο** 5](#_Toc111547653)

[**2.1.1 Αμυλόζη** 6](#_Toc111547654)

[**2.1.2 Αμυλοπικτίνη** 6](#_Toc111547655)

[**2.1.3 Ζελατινοποίηση αμύλου** 7](#_Toc111547656)

[**2.2 Ιστορική αναδρομή για τις υδροπηκτές** 8](#_Toc111547657)

[**2.3 Υδροπηκτές** 8](#_Toc111547658)

[**2.4 Υλικά υδροπηκτών** 9](#_Toc111547659)

[**2.4.1 Υδροπηκτές από φυσικά πολυμερή** 9](#_Toc111547660)

[**2.4.2 Υδροπηκτές από συνθετικά πολυμερή** 10](#_Toc111547661)

[**2.5 Δομή υδροπηκτής** 11](#_Toc111547662)

[**2.6 Ταξινόμηση υδροπηκτών** 12](#_Toc111547663)

[**2.6.1 Σταυροδεσμοί υδροπηκτών** 13](#_Toc111547664)

[**2.7 Ιδιότητες υδροπηκτών** 13](#_Toc111547665)

[**2.8 Απορρόφηση νερού** 14](#_Toc111547666)

[**2.9 Το πορώδες στις υδροπηκτές** 14](#_Toc111547667)

[**2.9.1 Τρόποι δημιουργίας πορώδους** 15](#_Toc111547668)

[**2.10 Αποδόμηση υδροπηκτών** 16](#_Toc111547669)

[**2.10.1 Ενζυμική αποδόμηση** 16](#_Toc111547670)

[**2.10.2 Μη-ενζυμική αποδόμηση** 17](#_Toc111547671)

[**2.11 Απελευθέρωση ουσιών από τις υδροπηκτές** 17](#_Toc111547672)

[**2.11.1 Μηχανισμοί απελευθέρωσης ουσιών** 18](#_Toc111547673)

[**2.12 Εφαρμογές υδροπηκτών** 19](#_Toc111547674)

[**2.13 Υδροπηκτές αμύλου** 20](#_Toc111547675)

[**2.13.1 Μέθοδοι παρασκευής υδροπηκτών από άμυλο** 21](#_Toc111547676)

[**2.13.2 Εφαρμογές υδροπηκτών αμύλου** 22](#_Toc111547677)

[**3. Σκοπός εργασίας** 25](#_Toc111547678)

[**4. Πειραματικό μέρος** 25](#_Toc111547679)

[**4.1. Υλικά** 25](#_Toc111547680)

[**4.1.1 Σκεύη** 25](#_Toc111547681)

[**4.1.2 Αντιδραστήρια** 26](#_Toc111547682)

[**4.1.3 Συσκευές και όργανα μέτρησης** 26](#_Toc111547683)

[**4.2.1 Παρασκευή υδροπηκτών** 26](#_Toc111547684)

[**4.2.2 Μακροσκοπική εκτίμηση** 27](#_Toc111547685)

[**4.2.3 Μέτρηση πορώδους** 27](#_Toc111547686)

[**4.2.4 Υπολογισμός περιεχόμενου νερού ισορροπίας (EWC) και συντελεστή διόγκωσης (SD)** 27](#_Toc111547687)

[**4.2.5 Υπολογισμός μέτρου Young** 28](#_Toc111547688)

[**4.2.6 Παρασκευή διαλύματος α-αμυλάσης** 28](#_Toc111547689)

[**4.2.7 Υπολογισμός υπολειπόμενου βάρους** 28](#_Toc111547690)

[**4.2.8 Απελευθέρωση χρωστικής κατά την αποδόμηση** 29](#_Toc111547691)

[**4.2.9 Στατιστική επεξεργασία** 29](#_Toc111547692)

[**5. Αποτελέσματα** 30](#_Toc111547693)

[**5.1 Μακροσκοπική εκτίμηση** 30](#_Toc111547694)

[**5.2 Μέτρηση πορώδους** 30](#_Toc111547695)

[**5.3 Περιεχόμενο νερό ισορροπίας (EWC)** 31](#_Toc111547696)

[**5.4 Συντελεστής διόγκωσης (SD)** 32](#_Toc111547697)

[**5.5 Μέτρο ελαστικότητας** 33](#_Toc111547698)

[**5.6 Ποσοστό αποδόμησης** 34](#_Toc111547699)

[**5.7 Περιεχόμενη χρωστική υδροπηκτών** 37](#_Toc111547700)

[**5.7.1 Απελευθέρωση χρωστικής** 38](#_Toc111547701)

[**6. Συμπεράσματα** 40](#_Toc111547702)

[**7. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα** 41](#_Toc111547703)

[**8. Βιβλιογραφία** 41](#_Toc111547704)

# **1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Οι υδροπηκτές είναι φυσικά ή χημικά διασυνδεδεμένα μακρομόρια, που δημιουργούν ένα τρισδιάστατο δίκτυο το οποίο έχει την δυνατότητα να διογκώνεται, να συγκρατεί το νερό χωρίς να προκαλείται αποσάθρωση σε αυτές. Οι υδροπηκτές οι οποίες δημιουργούνται από φυσικά πολυμερή (πχ άμυλο) έχουν υψηλή βιοσυμβατότητα και υψηλή βιοαποδομησιμότητα καθώς μπορούν να αντικαταστήσουν ακόμη και βιολογικούς ιστούς (Gibas&Janik, 2010).

Έτσι λοιπόν οι υδροπηκτές οι οποίες έχουν ως συστατικό τους το άμυλο έχουν μελετηθεί για την μηχανική των ιστών, για την διατήρηση των τροφίμων, την μεταφορά φαρμάκων, στις φαρμακευτικές επιστήμες αλλά ακόμη και στον τομέα της γεωργίας (Ismail et al., 2013).

Το άμυλο είναι ο πιο διαδεδομένος πολυσακχαρίτης. Λόγο των ελκυστικών χαρακτηριστικών του, όπως το χαμηλό κόστος, η μη τοξικότητα του, η βιοδιαθεσιμότητα του και η αφθονία του στην φύση, έχει προκαλέσει εδώ και χρόνια το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών τόσο στην επιστήμη των τροφίμων όσο και στον τομέα των βιοΐατρικών επιστήμων (Li et al., 2009). Το άμυλο είναι ένας πολυσακχαρίτης ο οποίος αποτελείται από αμυλόζη και αμυλοπηκτίνη σε διάφορα ποσοστά ανάλογα από το προϊόν από το οποίο παραλαμβάνεται. Το άμυλο υπάρχει στην φύση με την μορφή ημικρυσταλλικών αμυλόκοκκων. Η αμυλόζη και οι διακλαδισμένες περιοχές της αμυλοπηκτίνης σχηματίζουν τις άμορφες περιοχές. Η αμυλοπηκτίνη είναι το κυρίαρχο κρυσταλλικό συστατικό άμυλο (Ojogbo et al., 2020).

# **2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση**

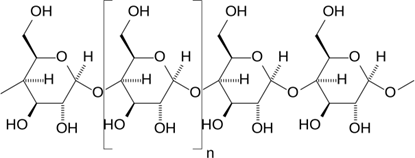
## **2.1 Άμυλο**

Το άμυλο αποτελεί ένα σημαντικό συστατικό σε πολλά τρόφιμα. Πιο συγκεκριμένα αποτελεί ένα ουδέτερο πολυσακχαρίτη και περιλαμβάνει δυο πολυμερή την αμυλόζη και την αμυλοπηκτίνη. Το άμυλο υπάρχει στη φύση με τη μορφή ημικρυσταλλικών αμυλόκοκκων που περιέχουν τους παραπάνω πολυσακχαρίτες σε μια πυκνή διαστρωμάτωση και με μια μικρή ποσότητα νερού. Το ποσοστό της αμυλόζης είναι περίπου 20-30% και της αμυλοπηκτίνης 70- 80% (Zhou et al., 2015). Είναι ένα φυσικό άφθονο πολυμερές το οποίο χρησιμοποιείται σε φαρμακευτικά προϊόντα ως συνδετικό και αποσυνθετικό υλικό. Το άμυλο είναι ένα μη τοξικό πολυμερές με μεγάλη βιοαποικοδομήσιμοτητα και βιοσυμβατότητα (Ngoenkam et al., 2010).

Το άμυλο στην απομονωμένη του μορφή έχει τη δυνατότητα να λειτουργεί και ως πυκνωτικό. Πέραν από τον ρολό του ως σημαντική πηγή υδατανθράκων και τον ρολό του στην διαμόρφωση της υφής, έχει και την ιδιότητα να δεσμεύει αρωματικές ενώσεις και με αυτό να επηρεάζει σημαντικά το άρωμα των τροφών. Μέσα στα φυτικά κύτταρα το άμυλο βρίσκεται με την μορφή κόκκων οι οποίοι ονομάζονται αμυλόκοκκοι. Οι κόκκοι του αμύλου μπορούν να απομονωθούν εύκολα από φυτικές πηγές, Κύριες πηγές αμύλου είναι το ρύζι, το καλαμπόκι πατάτα, το σιτάρι κ.α (Ojogbo et al., 2020).

### **2.1.1 Αμυλόζη**

Η αμυλόζη είναι γραμμικό πολυμερές της γλυκόζης. Τα μόρια της γλυκόζης ενώνονται μεταξύ τους με α-1,4 γλυκοζικούς δεσμούς σε μακριά αλυσίδα χωρίς διακλαδώσεις. Ορισμένα όμως πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι υπάρχουν και κάποιες διακλαδώσεις (Βelitz et al., 2009).

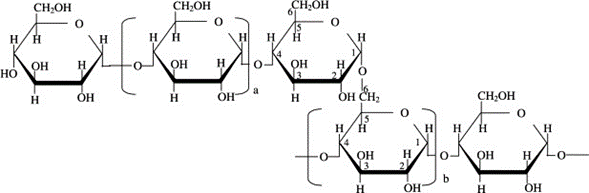


Σχήμα1.Η χημική δομή της αμυλόζης (Tester et al., 2004).

Μελέτες στη σχέση μεταξύ περιεκτικότητας σε αμυλόζη και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του αμύλου δείχνουν ότι η περιεκτικότητα σε αμυλόζη έχει επιρροές στις ιδιότητες του αμύλου όπως αναφέρεται στον αραβόσιτο, το ρύζι, την πατάτα και τη γλυκοπατάτα (Zhou et al., 2015).

### **2.1.2 Αμυλοπικτίνη**

Η αμυλοπηκτίνη είναι και αυτή πολυμερές της γλυκόζης. Τα μόρια της γλυκόζης στην αμυλοπηκτίνη σχηματίζουν διακλαδισμένη αλυσίδα που παίρνει στο χώρο 1,4-α-D γλυκοζιτικός δεσμός σε σχήμα δένδρου. Στα ευθύγραμμα τμήματα της αλυσίδας τα μόρια της γλυκόζης ενώνονται μεταξύ τους με α-1,4 γλυκοζικούς δεσμούς ενώ στα σημεία των διακλαδώσεων υπάρχουν επιπλέον και α-1,6 γλυκοζιτικοί δεσμοί(Κεφαλάς, 2009).



Σχήμα 2.Η χημική δομή της αμυλοπηκτίνης (Tester et al.,2004).

Το κύριο τμήμα της κρυσταλλικής δομής ενός αμυλόκοκκου προέρχεται από την αμυλοπηκτίνη. Η ενζυμική αποικοδόμηση της αμυλοπηκτίνης είναι παρόμοια με αυτήν της αμυλόζης. Το ένζυμο β- αμυλάση αποικοδομεί το μόριο μέχρι τα σημεία διακλάδωσης. Η αμυλοπηκτίνη όταν θερμαίνεται στο νερό, σχηματίζει ένα διαφανές, ιδιαίτερα ιξώδες διάλυμα, το οποίο είναι γλοιώδες, κολλώδες και συνεκτικό (Βelitz et al., 2009).

Η αμυλόζη και η αμυλοπικτίνη είναι σημαντικές σε εφαρμογές στις βιοϊατρικές επιστήμες και στην επιστήμη των τροφίμων καθώς παρουσιάζουν διαφορετικές δομές και ιδιότητες. Τα άμυλα με χαμηλή και υψηλή περιεκτικότητα σε αμυλόζη έχουν διαφορετικές δομές και φυσικοχημικές ιδιότητες κατά την διάρκεια των εφαρμογών τους. Επομένως το άμυλο με διαφορετικές περιεκτικότητες σε αμυλόζη παρουσιάζει ενδιαφέρον λόγω της χρησιμότητας του σε διαφορετικές εφαρμογές και της σημαντικής επίδρασης του στα χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων. Η αναλογία αμυλόζης - αμυλοπηκτίνη είναι σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την δομή τις ιδιότητες και την μορφολογία του αμύλου (Zhou et al., 2015).

### **2.1.3 Ζελατινοποίηση αμύλου**

Οι αμυλόκοκκοι όταν προστίθενται μέσα σε ένα διάλυμα έχουν την ιδιότητα να απορροφούν μεγάλες ποσότητες νερού με αποτέλεσμα να διογκώνονται και έτσι αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό το ιξώδες του διαλύματος. Καθώς αρχίζει η ζελατινοποίηση οι κρύσταλλοι του αμύλου τήκονται δημιουργώντας ένα πλέγμα πολυμερούς, το οποίο με την αύξηση της θερμοκρασίας διαλύεται δημιουργώντας ένα διάλυμα αμυλοπηκτίνης και αμυλόζης (Βelitz et al., 2009).

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι ζελατινοποίησης εκτός από την θερμική η οποία είναι και η πιο διαδεδομένη. Μια από αυτές είναι η μέθοδος υψηλής πίεσης η οποία χρησιμοποιείται στην βιομηχανία των τροφίμων καθώς έχει το πλεονέκτημα να ελαχιστοποιεί τις απώλειες των θρεπτικών συστατικών. Μια άλλη μέθοδο είναι η αλκαλική ζελατινοποίηση η οποία δείχνει να υπερτερεί σε σχέση με την θερμική λόγο μεγαλύτερων και ομοιόμορφων πόρων (Biduski et al.,2018).

## **2.2 Ιστορική αναδρομή για τις υδροπηκτές**

Η λέξη "υδροπηκτή", σύμφωνα με τους Lee, Kwon και Park, χρονολογείται από την αρχή του αιώνα. Στο υλικό που περιγράφεται δεν υπήρχε υδροπηκτή, όπως την περιγράφουμε σήμερα. Ήταν πράγματι ένα κολλοειδές πήκτωμα κατασκευασμένο με ανόργανα άλατα. Είναι ακόμα αξιοσημείωτο να αναφερθεί πως η ιστορία ξεκινά από πολύ παλιά. Για περισσότερο από πενήντα χρόνια οι υδροπηκτές έχουν χρησιμοποιηθεί σε πάρα πολλές βιοϊατρικές επιστήμες, όπως στην οφθαλμολογία, ως φακοί επαφής αλλά και στη χειρουργική, ως απορροφήσιμα ράμματα, καθώς και σε πολλούς άλλους κλάδους της ιατρικής Κατά την διάρκεια της δεκαετίας του 1980 οι υδροπηκτές τροποποιήθηκαν για άλλες εφαρμογές. Αργότερα οι Lim και Sun συνέθεσαν κάψουλες αλγινικού ασβεστίου για την μηχανική κυττάρων, και αντίστοιχα η ομάδα Yannas, έκανε τροποποιημένες υδροπηκτές με ορισμένες φυσικές ουσίες, όπως το κολλαγόνο και ο χόνδρος καρχαρία για την κατασκευή νέων επιδέσμων, παρέχοντας άριστες συνθήκες για την επούλωση εγκαυμάτων και τραυμάτων. Σήμερα, οι υδροπηκτές, αποτελούνται από διάφορα υλικά για τα οποία οι ερευνητές και οι φοιτητές τους, έχουν καταφέρει να καθορίσουν τις μορφές τους, ως ενός τρισδιάστατου (3D) δικτύου, το οποίο επιτρέπει κατανομές των μορίων και των κυττάρων (Gibas & Janik, 2010).

Σήμερα, οι υδροπηκτές εξακολουθούν να απασχολούν τους επιστήμονες καθώς είναι παρούσες σε πολύ προηγμένες εφαρμογές, π.χ. μηχανική των ιστών και αναγέννησης, όπου μπορούν να εφαρμοστούν με μη επεμβατικό τρόπο. Μπορούν ακόμα να χρησιμεύσουν στην πρόληψη της θρόμβωσης, ως συστήματα χορήγησης φαρμάκων, επιστρώσεις για βιοαισθητήρες και για μεταμόσχευση κυττάρων (Gibas & Janik, 2010).

## **2.3 Υδροπηκτές**

Το 1955 οι καθηγητές Lim και Wichterle δημιουργήσαν την πρώτη υδροπηκτή για βιοϊατρικές χρήσεις. Ήταν συνθετική υδροπηκτή, μεθακρυλικός πολυ-2-υδροξυαιθυλεστέρας, η οποία χρησιμοποιήθηκε αμέσως μετά την ανακάλυψή της στην παραγωγή φακών επαφής. Το κύριο πλεονέκτημα αυτού του επαναστατικού βιοϋλικού ήταν η σταθερότητα του στις μεταβαλλόμενες συνθήκες pH, θερμοκρασίας και τονικότητας. Σήμερα, οι υδροπηκτές συνεχίζουν να ενδιαφέρουν τους επιστήμονες. Λαμβάνονται από νέα υλικά χρησιμοποιώντας σύγχρονες τεχνικές για να είναι ασφαλείς και μη τοξικές. Οι υδροπηκτές χρησιμοποιούνται σε πολύ προχωρημένες εφαρμογές, όπως στη μηχανική και αναγέννηση ιστών, όπου μπορούν να εφαρμοστούν με μη επεμβατικό τρόπο. Μπορούν να χρησιμεύσουν στην πρόληψη της θρόμβωσης, ως συστήματα χορήγησης φαρμάκων, επιστρώσεις για βιοαισθητήρες και στη μεταμόσχευση κυττάρων (Gibas & Janik, 2010).

Οι υδροπηκτές είναι τρισδιάστατα, κολλοειδή, υδρόφιλα πλέγματα πολυμερών ικανά να συγκρατήσουν μεγάλες ποσότητες νερού ή βιολογικών υγρών. Οι υδροπηκτές παρουσιάζουν θερμοδυναμική συμβατότητα με το νερό που τους επιτρέπει να διογκώνονται σε ένα υδατικό μέσο και να συγκρατούν νερό. Οι αποξηραμένες υδροπηκτές μπορούν να διογκωθούν σε νερό έως και να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες νερού που σε ορισμένες φορές φτάνει έως και χίλιες φορές το ξηρό τους βάρος (Sah & Pramanik, 2011).

Δεδομένου ότι οι υδροπηκτές έχουν υδρόφιλα πλέγματα πολυμερών, περιέχουν πόρους και κενούς χώρους μεταξύ των πολυμερών τους αλυσίδων και μπορούν να εμφυτευθούν για τη να αποκατάστασή ιστών. Οι υδροπηκτές παρέχουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των κοινών συμβατικών στερεών υλικών, συμπεριλαμβανομένης μιας ενισχυμένης παροχής θρεπτικών ουσιών και οξυγόνου για τα κύτταρα. Οι πόροι παρέχουν χώρο στα κύτταρα για τον πολλαπλασιασμό και την εξάπλωση τους. Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε νερό, οι υδροπηκτές είναι παρόμοιες με ορισμένους ιστούς και εξωκυττάριες μήτρες (Sah & Pramanik, 2011).

## **2.4 Υλικά υδροπηκτών**

Με τον όρο υδροπηκτή ονομάζεται μια πολυμερική ουσία, η οποία έχει την ικανότητα να διογκώνεται και να συγκρατεί σημαντικές ποσότητες νερού, για τον λόγο αυτό έχει συνήθως υψηλή βιοσυμβατότητα. Παρακάτω ακολουθεί μια εκτενή αναφορά στις υδροπηκτές από διάφορα φυσικά και συνθετικά πολυμερή.

### **2.4.1 Υδροπηκτές από φυσικά πολυμερή**

Αγαρόζη

Η αγαρόζη είναι ένας θερμό-αντιστρέψιμος πολυσακχαρίτης. Μια υδροπηκτή που δημιουργείται από αγαρόζη είναι διαυγής. Η αγαρόζη έχει χρησιμοποιηθεί για τη διατήρηση καλλιεργειών χονδροκυττάρων. Μετά από δοκιμές στην Ευρώπη η αγαρόζη μαζί με το αλγινικό δημιούργησαν ένα σύνθετο υλικό επισκευής χόνδρου. Παρ όλα αυτά η αγαρόζη δεν είναι βιοαποικοδομήσιμη και μπορεί να προκαλέσει ανοσολογική απόκριση όταν εμφυτευτεί (Lee & Mooney, 2001).

Χιτοζάνη

Η χιτοζάνη είναι ένας πολυσακχαρίτης που λαμβάνεται με αλκαλική αποακετυλίωση ενός φυσικού πολυσακχαρίτη, της χιτίνης. Η χιτίνη απαντάται στη φύση και αποτελείται από κρυσταλλικά μικροϊνιδία που σχηματίζουν τα δομικά συστατικά στον εξωσκελετό των αρθροπόδων ή στα κυτταρικά τοιχώματα των μυκήτων και των ζυμών. Η χιτοζάνη εμφανίζει πρόσθετες βιολογικές ιδιότητες όπως αναγεννητική επίδραση στο συνδετικό ιστό των ούλων και επιταχύνει το σχηματισμό των οστεοβλαστών. Είναι επίσης βιοσυμβατό, μη-ανοσογόνο, μη-καρκινογόνο, μη τοξικό πολυμερές, πράγμα που την καθιστά χρήσιμη στις βιοϊατρικές εφαρμογές. Η χιτοζάνη έχει βρει πολλές βιοϊατρικές εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένων της μηχανικής ιστών, λόγω της βιοσυμβατοτητάς της, της χαμηλής τοξικότητας, της δομικής ομοιότητας με τις φυσικές γλυκοζαμινογλυκάνες και της αποδόμησης από ένζυμα όπως η λυσοζύμη. Έτσι λοιπόν, η χιτοζάνη είναι εύκολα διαλυτή παρουσία οξέος και γενικά αδιάλυτη σε ουδέτερες συνθήκες, καθώς και στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, λόγω της ύπαρξης αμινομάδων και της υψηλής κρυσταλλικότητας (Lee & Mooney, 2001).

Αλγινικό

Το αλγινικό είναι ένα πολύ γνωστό βιολογικό υλικό που λαμβάνεται από καφέ φύκια και χρησιμοποιείται ευρέως για την στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων και στην μηχανική ιστών λόγω της βιοσυμβατότητας του, της χαμηλής τοξικότητας, του σχετικά χαμηλού κόστους και της απλής πήξης. Το αλγινικό χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα ως ενέσιμο μέσο για την στοχευμένη μεταφορά κυττάρων, καθώς και για την επίδεση πληγών (Slaughter et al., 2009).

Κολλαγόνο

Το κολλαγόνο είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο φυσικό πολυμερές που προέρχεται από ιστούς και είναι ένα κύριο συστατικό των ιστών των θηλαστικών, συμπεριλαμβανομένων του δέρματος, των οστών, των χόνδρων, των τενόντων και των συνδέσμων. Επομένως το κολλαγόνο έχει χρησιμοποιηθεί για την καλλιέργεια ιστών, τεχνητού δέρματος, όπως επίσης για την ανακατασκευή του ήπατος και του λεπτού εντέρου (Lee & Mooney, 2001).

Αμυλόζη

Η αμυλόζη χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδροπηκτών καθώς είναι ένα άφθονο φυσικό βιοπολυμερές, διαθέσιμο σε πολλές χώρες, ανανεώσιμη πηγή, οικονομικά ελκυστική, εύκολη στη κατεργασία, με μεγάλη ικανότητα διόγκωσης στο νερό και βρίσκει εφαρμογή σε ποικίλες διεργασίες (Ismail et al., 2013).

### **2.4.2 Υδροπηκτές από συνθετικά πολυμερή**

Βινιλική αλκοόλη

Η πολύ(βινιλική αλκοόλη) ή (PVA)λαμβάνεται από πολυοξικό-βινύλιο μέσω της διαδικασίας της υδρόλυσης ή αλκοόλυσης. ΗPVA σχηματίζει πηκτές μέσω χημικής διαδικασίας. Οι συγκεκριμένες υδροπηκτές χρησιμοποιούνται στην μηχανική των ιστών, στην δημιουργία τεχνητού παγκρέατος και στην δημιουργία τεχνητού χόνδρου (Lee & Mooney, 2001).

Ακρυλικό οξύ

Μια από τις συνθετικές υδροπηκτές είναι το πολυ(2-υδροξυαίθυλο μεθακρυλικό) (HEMA).Οι συγκεκριμένες υδροπηκτές έχουν χρησιμοποιηθεί στην δημιουργία φακών επαφής αλλά και σε εφαρμογές συστημάτων χορήγησης φαρμάκων (Lee & Mooney, 2001).

Αιθυλενοξείδιο

Οι υδροπηκτές από πολύ(αιθυνελοξείδιο) έχουν εγκριθεί για διάφορες ιατρικές επιστήμες εξ αίτιας της υψηλής βιοσυμβατότητας και της χαμηλής τους τοξικότητας. Μελέτες έχουν αναδείξει διάφορες χρήσεις, όπως για την τροποποίηση διάφορων βιοϋλικών αλλά και στην δημιουργία βιολογικών συζευγμάτων (Lee & Mooney, 2001).

Πολυαιθυλενογλυκόλη

Η πολυαιθυλενογλυκόλη η οποία είναι μια ένωση πολυαιθέρα, έχει πάρα πολλές εφαρμογές, από την βιομηχανική παραγωγή έως και την ιατρική, καθώς οι υδροπηκτές της εμφανίζουν μεγάλη βιοσυμβατότητα, υψηλή υδροφιλικότητα αλλά και έχουν πολλές αντιρρυπαντικές ιδιότητες (Lee & Mooney, 2001).

Πολυπεπτίδια

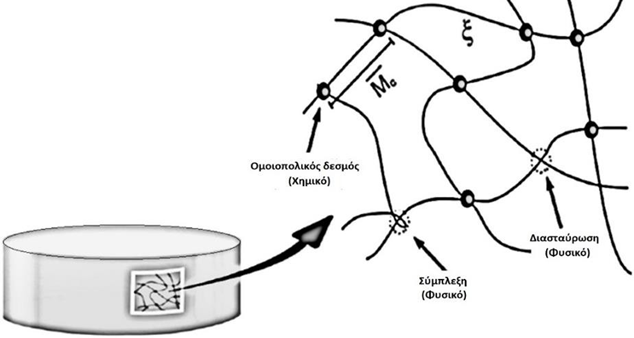
Το τελευταίο διάστημα υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για τη σύνθεση υδροπηκτών από πολυπεπτίδια. Τα πολυπεπτίδια χρησιμοποιούν Ν-καρβοξυανυδρίτη ως πρωτεύον μονομερές και ένας μεγάλος αριθμός πολυπεπτιδίων και συμπολυμερών μπορεί να συσταθεί από διάφορους συνδυασμούς αμινοξέων. Ωστόσο, είναι πολύ δύσκολο να ελέγχεται με ακρίβεια η επιθυμητή αλληλουχία αμινοξέων με αποτέλεσμα αυτό να είναι μια πολύ ακριβή διαδικασία. Ωστόσο υπάρχει μέθοδος η οποία επιτρέπει σε κάποιον να σχεδιάζει και να κατασκευάζει υδροπηκτές με βάση τα πολυπεπτίδια με γνωστές λειτουργίες, συμπεριλαμβανομένης της ελαστικότητας, της ακαμψίας, της αποδόμησης και των κυτταρικών αλληλεπιδράσεων (Lee & Mooney, 2001).

Πολυφωσφαζένιο

Το πολυφωσφαζένιο αποτελεί ένα οργανομεταλλικό πολυμερές, το οποίο περιέχει εναλλασσόμενα άτομα φωσφόρου και αζώτου με δύο πλευρικές ομάδες συνδεδεμένες σε κάθε άτομο φωσφόρου. Οι υδροπηκτές οι οποίες φτιάχνονται από πολυφωσφαζένιο παρουσιάζουν έναν εξαιρετικά αποικοδομήσιμο χαρακτήρα σε φυσιολογικές καταστάσεις (Lee & Mooney, 2001).

## **2.5 Δομή υδροπηκτής**

Οι πιο σημαντικές παράμετροι που καθορίζουν την δομή και τις ιδιότητες των διογκωμένων υδροπηκτών είναι το κλάσμα όγκου του πολυμερούς στη διογκωμένη κατάσταση, το αποτελεσματικό μοριακό βάρος της πολυμερικής αλυσίδας μεταξύ των σταυροειδών δεσμών σημείων, Mc, και η σχετική απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών σταυροειδών δεσμών, ξ. Η θεωρία της ελαστικότητας και η θεωρία ισορροπίας-διόγκωσης είναι ευρέως εφαρμοσμένες για να περιγράψουν αυτές τις τρεις εξαρτημένες παραμέτρους (Ganji et al., 2010).



Σχήμα 3. Σχηματική αναπαράσταση της δομής της υδροπηκτής. Mc είναι το μοριακό βάρος της αλυσίδας και ξ είναι το μέγεθος του βρόχου (Ullah et al., 2015).

## **2.6 Ταξινόμηση υδροπηκτών**

Με το πέρασμα των χρόνων οι επιστήμονες για την καλύτερη μελέτη των υδροπηκτών τις έχουν ταξινομήσει σε διάφορες κατηγορίες λαμβάνοντας υπόψιν κάποια κριτήρια. Έτσι λοιπόν οι υδροπηκτές μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

1)Ταξινόμηση με βάση το ηλεκτρικό φορτίο

Οι υδροπηκτές μπορούν να χωριστούν σε ομάδες ανάλογα με την παρουσία η την απουσία ηλεκτρικού φορτίου. Βάση αυτού χωρίζονται σε ιοντικές, μη ιοντικές και σε αιμολυτικές (Ahmed, 2015).

2)Ταξινόμηση με βάση την φυσική τους κατάσταση

Οι υδροπηκτές αυτές ταξινομούνται με βάση την χημική τους σύνθεση και την φυσική τους δομή στην οποία βρίσκονται. Επομένως χωρίζονται σε κρυσταλλικές, ημικρυσταλλικές και σε άμορφες (Ahmed, 2015).

3)Ταξινόμηση με βάση την πηγή προέλευσης

Οι υδροπηκτές της συγκεκριμένης κατηγορίας ταξινομούνται σε δυο ομάδες με βάση την συνθετική ή την φυσική τους προέλευση. Τα συνθετικά πολυμερή σχηματίζουν υδροπηκτές χρησιμοποιώντας μεθόδους χημικού πολυμερισμού. Αντίθετα τα φυσικά πολυμερή σχηματίζουν υδροπηκτές από πολυσακχαρίτες όπως άμυλο, αγαρόζη και αλγινικό (Ahmed, 2015).

4)Ταξινόμηση με βάση την εμφάνιση

Η ταξινόμηση των υδροπηκτών μπορεί να γίνει και με βάση την εμφάνιση τους. Η συγκεκριμένη ταξινόμηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την διαδικασία πολυμερισμού κατά την διάρκεια παρασκευής (Ahmed, 2015).

5)Ταξινόμηση με βάση την πολυμερική σύνθεση

Η μέθοδος παρασκευής των υδροπηκτών μπορεί να οδηγήσει στην κατηγοριοποίηση ορισμένων υδροπηκτών. Οι κατηγορίες των υδροπηκτών οι οποίες ανήκουν σε αυτές τις κατηγορίες είναι οι ομοιοπολυμερείς υδροπηκτές, οι συμπολυμερείς και οι αλληλοεισχωρούμενες υδροπηκτές (Ahmed, 2015).

### **2.6.1 Σταυροδεσμοί υδροπηκτών**

Οι υδροπηκτές μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με την φυσική τους δομή και την χημική τους σύνθεση. Επομένως μπορούν να ταξινομηθούν σε κρυσταλλικές, ημικρυσταλλικές και άμορφες (Ahmed., 2015).

Οι υδροπηκτές μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τους σταυροδεσμούς σε δυο κατηγορίες ανάλογα με την φύση της διασύνδεσης. Η πρώτη είναι οι χημικές υδροπηκτές στις οποίες το τρισδιάστατο δίκτυο σχηματίζεται είτε μέσω ιονικών είτε μέσω ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Παρ όλα αυτά οι χημικές υδροπηκτές δεν βρίσκουν ιδιαίτερο και σημαντικό αντίκτυπο διότι ο ομοιοπολικός δεσμός δημιουργείται χρησιμοποιώντας ισχυρές συνθήκες αντίδρασης με τους απαιτούμενους παράγοντες, οι οποίοι μπορεί να είναι συχνά τοξικοί. Η άλλη μορφή είναι οι φυσικές υδροπηκτές στις οποίες το τρισδιάστατο δίκτυο σχηματίζεται μέσω μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αλυσίδων (Gonzalez et al.,2018).

## **2.7 Ιδιότητες υδροπηκτών**

Οι υδροπηκτές παρουσιάζουν κάποιες ιδιότητες που σύναμμα τις χαρακτηρίζουν. Τρεις σημαντικές ιδιότητες τους είναι η αντοχή τους στις μηχανικές ιδιότητες, η ικανότητα απορρόφησης νερού και η ικανότητα τους να ανταποκρίνονται σε διάφορες αλλαγές του περιβάλλοντος όπως το pH και η θερμοκρασία (Das, 2013).

Μερικές από τις ιδιότητες και χαρακτηριστικά των υδροπηκτών είναι τα εξής (Ullah et al., 2015):

* Μεγάλη ικανότητα απορρόφησης
* Σταθερότητα στο περιβάλλον διογκώσεως και κατά την αποθήκευση
* Μέγιστη απορροφητικότητα υπό φορτίο
* Ουδέτερο pH
* Άοσμες και μη τοξικές
* Μέγιστη βιοαποικοδομήσιμοτητα

## **2.8 Απορρόφηση νερού**

Το νερό στις υδροπηκτές όχι μόνο παρέχει ένα υγρό περιβάλλον, αλλά ελέγχει τη διαπερατότητα των θρεπτικών ουσιών στα κύτταρα και τα κυτταρικά προϊόντα από τις υδροπηκτές. Οι ξηρές υδροπηκτές μπορούν να διογκωθούν σε νερό έως 1000 φορές το βάρος τους. Η ποσότητα του απορροφημένου νερού εκφράζεται συνήθως ως περιεχόμενο νερό ισορροπίας(EWC). Το EWC είναι η σημαντικότερη ιδιότητα των υδροπηκτών, καθώς το νερό μέσα στο δίκτυο της υδροπηκτής προσδίδει μοναδικές ιδιότητες και πιθανές περαιτέρω εφαρμογές σε βιοϊατρικά πεδία. Η διόγκωση των υδροπηκτών είναι μια αρκετά περίπλοκη διαδικασία και αποτελείται από μια σειρά βημάτων (Gibas & Janik, 2010).

Το νερό που εισέρχεται σε μια υδροπηκτή χωρίζεται σε ελεύθερο και δεσμευμένο. Όταν μία ξηρή υδροπηκτή αρχίζει να απορροφά μόρια νερού, τα πρώτα μόρια νερού που διεισδύουν στο δίκτυο μπορούν να ενυδατώσουν τις πιο υδρόφιλες ομάδες, με αποτέλεσμα το πρωτεύον δεσμευμένο νερό. Στη συνέχεια οι υδρόφιλες ομάδες ενυδατώνονται, το πολυμερικό δίκτυο διογκώνεται και εκθέτει υδρόφοβες ομάδες οι οποίες αλληλοεπιδρούν με τα μόρια του νερού, οδηγώντας σε υδρόφοβα δεσμευμένο νερό, το οποίο ονομάζεται δευτερεύον δεσμευμένο νερό. Τα πρωτογενή και τα δευτερεύοντα δεσμευμένα μόρια νερού συνδυάζονται και δημιουργούν το συνολικό δεσμευμένο νερό. Έπειτα οι υδρόφοβες και οι υδρόφιλες θέσεις αλληλοεπιδρούν με τα δεσμευμένα μόρια του νερού, το δίκτυο απορροφά επιπλέον νερό λόγω των ωσμωτικών κινητήριων δυνάμεων των αλυσίδων του πολυμερούς δικτύου. Αυτή η επιπλέον διόγκωση εμποδίζεται από τους φυσικούς ή ομοιοπολικούς σταυροειδείς δεσμούς. Έτσι η υδροπηκτή φθάνει σε διόγκωση ισορροπίας. Το πρόσθετο νερό που απορροφάται αφού οι πολικές , υδρόφοβες και ιοντικές ομάδες είναι κορεσμένες με δεσμευμένο νερό ονομάζεται ελεύθερο νερό και μπορεί να γεμίσει το χώρο μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς δικτύου και το κέντρο μεγάλων πόρων και κενών (Ismail et al., 2013).

## **2.9 Το πορώδες στις υδροπηκτές**

Με τον όρο πορώδες ορίζεται το ποσοστό του ελεύθερου χώρου σε ένα στερεό και αποτελεί μια μορφολογική ιδιότητα η οποία εξαρτάται σ μεγάλο βαθμό από το υλικό. Το πορώδες είναι μια συνάρτηση της περιεχόμενης υγρασίας και της εφαρμοσμένης πίεσης (Karageorgiou et al., 2005).

Η διόγκωση και η απορρόφηση νερού της υδροπηκτής εξαρτάται από το πορώδες. Σε μια υδροπηκτή το πορώδες μπορεί να επιτευχθεί είτε με φυσικό είτε με τεχνικό τρόπο. Το μέγεθος και η κατανομή του μεγέθους των πόρων αποτελούν σημαντικούς παράγοντες σε μια υδροπηκτή. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την πυκνότητα και την σύνθεση των δεσμών του δικτύου. Οι κατανομές μεγέθους των πόρων επηρεάζονται από τρεις παραμέτρους. Η πρώτη είναι η συγκέντρωση των χημικών σταυροειδών δεσμών του πολυμερούς. Η συγκέντρωση αυτή προσδιορίζεται από την αρχική αναλογία του παράγοντα σταυροσύνδεσης. Η δεύτερη παράμετρος είναι η συγκέντρωση των φυσικών κόμπων των πολυμερικών αλυσίδων. Η συγκέντρωση αυτή προσδιορίζεται από την αρχική συγκέντρωση όλων των μονομερών στο υδατικό διάλυμα. Τρίτος παράγοντας είναι το καθαρό φορτίο της υδροπηκτής το οποίο προσδιορίζεται από την αρχική συγκέντρωση του κατιονικού και του ανιονικού φορτίου. Αυτοί οι τρεις παράγοντες μπορούν να ποσοτικοποιηθούν. Έτσι λοιπόν, το πορώδες είναι ένα μορφολογικό χαρακτηριστικό ενός υλικού που μπορεί απλά να περιγράφει ως η παρουσία μιας κενής κοιλότητας μέσα στη μάζα (Ben Ammar et al., 2019).

Οι πόροι στις υδροπηκτές μπορούν να παρουσιάσουν διαφορετικές μορφολογίες: μπορούν να είναι κλειστοί, ανοιχτοί ως τυφλό άκρο ή να διασυνδεθούν, ξανά χωρισμένοι σε κοιλότητες και στενώσεις. Η πορώδης δομή μιας υδροπηκτής επηρεάζεται επίσης από τις ιδιότητες του περιβάλλοντος διαλύματος, ιδιαίτερα από διαλυμένες ιοντικές ουσίες και από διαλυμένες μη φορτισμένες ουσίες που χωρίζονται άνισα μεταξύ της φάσης της πηκτής και της φάσης του διαλύματος (Ben Ammar et al., 2019).

### **2.9.1 Τρόποι δημιουργίας πορώδους**

Για την δημιουργία πόρων υπάρχουν διάφορες απλές μέθοδοι οι οποίοι πραγματοποιούνται εύκολα, χωρίς την βοήθεια κάποιου εργαστηριακού εξοπλισμού ή με την βοήθεια κάποιου εξειδικευμένου εργαστήριού. Οι πόροι στις υδροπηκτές σχηματίζονται με τον διαχωρισμό φάσεων κατά την διάρκεια σύνθεσης μιας υδροπηκτή ή υπάρχουν ήδη μέσα σε αυτές ως μικρότεροι πόροι μέσα στο δίκτυο της. Το μέγεθος, η κατανομή καθώς και η διασύνδεση των πόρων αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για μια υδροπηκτή. Αυτοί οι τρεις παράγοντες συχνά εκφράζονται με τον όρο δαιδαλώδες (Hoffman et al., 2012).

Για τη δημιουργία πορώδους υπάρχουν διάφορες τεχνικές. Μια απλή μέθοδος είναι η εκχύλιση του με διαλυτή, σύμφωνα με την οποία σωματίδια ελεγχόμενου μεγέθους διανέμονται ομοιογενώς μέσα σε ένα διάλυμα πριν προλάβει να ολοκληρωθεί η στερεοποίηση του. Ένα από τα πιο διαδεδομένα υλικά για την δημιουργία πόρων είναι το αλάτι εξ αίτιας της μεγάλης διαθεσιμότητας του και του χαμηλού κόστους. Επίσης υλικά τα οποία είναι παρεμφερή και μπορούν να αντικαταστήσουν το αλάτι είναι η ζελατίνη, η ζάχαρη και η κιμωλία καθώς μπορούν να ανταποκριθούν στην εξάλειψη από τα πολυμερή με διάλυση, στην θέρμανση και στην αλλαγή του pH (Bodenberger et al., 2016).

Η μέθοδος αφρισμού αέριων είναι άλλη μια μέθοδος δημιουργίας πορώδες. Στην συγκεκριμένη μέθοδο ένα διάλυμα πολυμερούς γεμίζει με αέριο σε σημείο κορεσμού. Στην δεύτερη φάση το αέριο απελευθερώνεται δημιουργώντας πόρους. Το διτανθρακικό νάτριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την δημιουργία αεριού στο διάλυμα, δημιουργώντας πορώδες κατά την απελευθέρωσή του (Bodenberger et al., 2016).

Μια διαδεδομένη φυσική τεχνική μέθοδος δημιουργίας πορώδες στις υδροπηκτές είναι η λυοφιλίωση. Σε αυτή την μέθοδο κατά την διάρκεια ψύξης του υλικού σχηματίζονται παγοκρύσταλλοι πάνω στο δίκτυο της υδροπηκτής. Στη συνέχεια καθώς το υλικό ξηραίνεται υπό κενό, το νερό εξαχνώνεται αφήνοντας πόρους στις περιοχές όπου προηγούμενος βρισκόταν οι παγοκρύσταλλοι (Bodenberger et al., 2016).

## **2.10 Αποδόμηση υδροπηκτών**

Οι υδροπηκτές έχουν την ικανότητα της αποδόμησης πράγμα που τις καθιστά ικανές σε σημαντικούς τομείς. Τα πολυμερή φυσικής ή συνθετικής προέλευσης αποικοδομούνται μέσω της ενζυμικής ή της μη-ενζυμικής υδρόλυσης. Η βιοσυμβατότητα και η βιοαποικοδομήσιμότητα ενός πολυμερούς συχνά εξαρτώνται και από την μεταβολή της υδροφιλικότητας της επιφάνειας του. H χρήση των φυσικών πολυμερών στη παρασκευή μιας υδροπηκτής εξαρτάται από το σκοπό που χρειάζεται να εξυπηρετήσει. Οι υδροπηκτές που προορίζονται για χρήση ελεγχόμενης απελευθέρωσης πρέπει να είναι βιοσυμβατές, αποικοδομήσιμες και μη-τοξικές. Τα φυσικά πολυμερή τα οποία χρησιμοποιούνται είναι το υαλουρονικό οξύ, η κυτταρίνη, τα άλατα αλγινικού οξέος, το κολλαγόνο, η χιτοζάνη και η ζελατίνη (Gyles et al., 2017).

Οι πολυσακχαρίτες αποτελούν μια κατηγορία πολυμερικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των υδροπηκτών. Πιο συγκεκριμένα οι υδροπηκτές από πολυσακχαρίτες είναι βιοσυμβατές, βιοαποικοδομήσιμες, βιοσταθερές, άφθονες και ευπαθείς στην ενζυμική πέψη του ανθρώπινου σώματος. Αυτές οι ιδιότητες τους είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για την απελευθέρωση φαρμάκων σε συγκεκριμένο χρόνο και σε συγκεκριμένη τοποθεσία του σώματος. Οι υδροπηκτές με βάση τους πολυσακχαρίτες οι οποίοι προέρχονται από φυσικές, ανανεώσιμες, μη-τοξικές και βιοαποικοδομήσιμες πηγές, δικαίως θεωρούνται φιλικές προς το περιβάλλον (Varaprasad et al., 2017).

Η αποικοδόμηση και η διάβρωση των υδροπηκτών επηρεάζονται από τον τύπο του χημικού δεσμού, τη θερμοκρασία, τη σύνθεση του πολυμερούς, την πρόσληψη νερού, το pH, την παρουσία μικροοργανισμών και τη διαθεσιμότητα οξυγόνου (Bastioli, 2005).

### **2.10.1 Ενζυμική αποδόμηση**

Τα φυσικά πολυμερή αντιπροσωπεύουν τα συστατικά τα οποία είναι σημαντικά για τον μεταβολισμό, το DNA και την δομή των κυττάρων. Αυτά τα πολυμερή πρέπει να αποδομούνται εντός των κυττάρων ώστε να είναι διαθέσιμα για περιβαλλοντικές μεταβολές και σε άλλους οργανισμούς κατά την αποδόμηση των κυττάρων. Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί για την αποδόμηση των πολυμερών. Η μικροβιολογική αποδόμηση μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της δράσης των ενζύμων ή των προϊόντων που εκκρίνονται από τους μικροοργανισμούς. Επιπλέον οι μικροοργανισμοί πολλές φορές μπορούν να αφομοιώνουν τα πολυμερή προκαλώντας χημική, ενζυμική και μηχανική αποσάθρωση (Bastioli, 2005).

### **2.10.2 Μη-ενζυμική αποδόμηση**

Σε ένα μεγάλο αριθμό πολυμερών όπως πολυεστέρες, πολυακετάλες, πολυουρίες και πολυανθρακικά πραγματοποιείται υδρόλυση. Τα απαραίτητα στοιχεία για αυτήν την δραστηριότητα όπως οξέα, κατιόντα και βάσεις, τις περισσότερες φορές υπάρχουν στο περιβάλλον. Σε αντίθεση με την ενζυμική αποδόμηση οπού η διαδικασία ξεκινάει να γίνεται σταδιακά από την επιφάνεια προς το εσωτερικό των πολυμερών, στην χημική υδρόλυση ενός υλικού η αποδόμηση πραγματοποιείται σε όλη την διατομή τους, εκτός από τα υδρόφοβα πολυμερή. Τα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την αποικοδόμηση και τη διάβρωση κάποιου χημικού πολυμερούς περιλαμβάνουν, τον τύπο του χημικού δεσμού, το pΗ, τη θερμοκρασία, τη σύνθεση συμπολυμερούς και την πρόσληψη νερού (Bastioli, 2005).

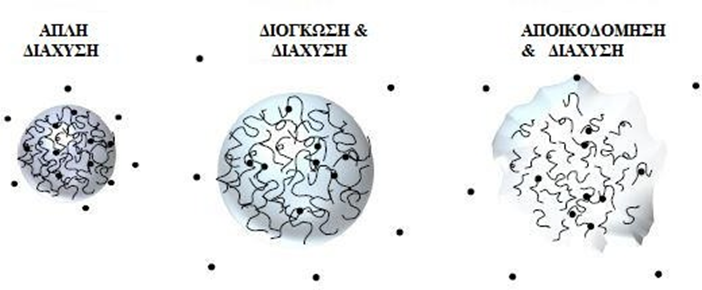
## **2.11 Απελευθέρωση ουσιών από τις υδροπηκτές**

Οι υδροπηκτές όπως είναι γνωστό έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως επίδεσμοι, συστατικά σε κρέμες για περιποίηση πληγών αλλά και σαν φορείς μεταφοράς φαρμάκων και υποδόρια ένθετα. Πολλά φαρμακευτικά, διαθρεπτικά και βιταμίνες είναι εξαιρετικά λιπόφιλα μόρια, τα οποία πρέπει να εγκλωβιστούν μέσα σε συστήματα μεταφοράς προκειμένου να ξεπεραστούν φυσικοχημικές ή φυσιολογικές προκλήσεις που κανονικά περιορίζουν την αποτελεσματικότητά τους, όπως συμβαίνει με τη χαμηλή υδατοδιαλυτότητα, τη χημική ή τη βιοχημική αστάθεια και τη χαμηλή ή τη μεταβλητή στοματική βιοδιαθεσιμότητα. Τα σωματίδια των υδροπηκτών επομένως έχουν σαν στόχο να προστατεύσουν ένα βιοενεργό συστατικό από τη χημική αποικοδόμηση κατά την αποθήκευση. Αρκετοί τύποι συστημάτων μεταφοράς έχουν σχεδιαστεί με σκοπό να ελέγξουν τη κατακράτηση, τη σταθερότητα και την απελευθέρωση βιοενεργών συστατικών μέσα στο γαστρεντερικό σωλήνα. Επίσης δόθηκε έμφαση στην ανάπτυξη συστημάτων μεταφοράς που στοχεύουν ή ελέγχουν την απελευθέρωση βιοενεργών ουσιών σε ορισμένες συγκεκριμένες τοποθεσίες. Πιο συγκεκριμένα, οι υδροπηκτές σχεδιάζονται κατάλληλα για να ελέγξουν τη κινητική της απελευθέρωσης των εγκλωβισμένων βιοενεργών συστατικών μέσα στον γαστρεντερικό σωλήνα όπως στο στομάχι, στο λεπτό και παχύ έντερο. Επομένως μπορεί να προορίζονται είτε για απευθείας απελευθέρωση ουσιών, είτε για παρατεταμένη απελευθέρωση ανάλογα με τη σύνθεση, το μέγεθος, τη δομή και την ανταπόκριση στο περιβάλλον (Zhang et al., 2015).

### **2.11.1 Μηχανισμοί απελευθέρωσης ουσιών**

Ένα βιοενεργό συστατικό μπορεί να διατηρηθεί μέσα σε κάποιο σωματίδιο της υδροπηκτής χάρη σε συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις με τα βιοπολυμερή στο δίκτυο της πηκτής και είναι δυνατόν να απελευθερωθεί όταν αυτές οι αλληλεπιδράσεις διαταραχθούν. Επομένως ένα ηλεκτρικά φορτισμένο βιοπολυμερές διατηρείται σε ένα σωματίδιο υδροπηκτής λόγω της ηλεκτροστατικής έλξης που ασκείται στα αντίθετα φορτισμένα μόρια αυτού. Ωστόσο, όταν το pH ή η ιοντική ισχύς αλλάξουν αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αποδυναμωθεί η ηλεκτροστατική έλξη, επομένως το βιοενεργό συστατικό απελευθερώνεται. Το προφίλ κάποιου βιοενεργού συστατικού που πρόκειται να απελευθερωθεί από ένα σωματίδιο υδροπηκτής καθορίζεται από δύο βασικούς παράγοντες, την τοποθεσία και την αλληλεπίδραση του συστατικού με το δίκτυο της υδροπηκτής αλλά και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του δικτύου της υδροπηκτής (Zhang et al., 2015).

Η ενσωμάτωση ενός συστατικού μπορεί να υλοποιηθεί είτε πριν, είτε κατά τη διάρκεια είτε και μετά από το σχηματισμό των σωματιδίων της υδροπηκτής. Για παράδειγμα, ένα βιοενεργό συστατικό μπορεί να αναμειχθεί με διάλυμα βιοπολυμερούς και τότε να εμβολιαστεί σε λουτρό σκλήρυνσης ώστε να σχηματιστούν σωματίδια υδροπηκτής που θα περιέχουν το συστατικό με το οποίο εμβολιάστηκε το πολυμερές. Ειδάλλως, μπορούν να σχηματιστούν πρώτα τα σωματίδια της υδροπηκτής και έπειτα να αναμειχθούν με διάλυμα βιομορίων με σκοπό να πραγματοποιηθεί η απορρόφηση τους μέσα στα σωματίδια. Έτσι λοιπόν οι μηχανισμοί απελευθέρωσης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες, σε ελεγχόμενης διάχυσης, ελεγχόμενης διόγκωσης και ελεγχόμενης αποικοδόμησης (Zhang et al., 2015).



Σχήμα 4.Φυσικοχημικοί μηχανισμοί απελευθέρωσης ουσιών (Zhang et al.,2015).

Οι υδροπηκτές ελεγχόμενης διάχυσης έχουν μελετηθεί και σχεδιαστεί με σκοπό να μπορέσουν να ελέγξουν την κατακράτηση, την σταθερότητα και την απελευθέρωση βιοενεργών συστατικών σε μια συγκεκριμένη περιοχή με συγκεκριμένο ρυθμό, βελτιώνοντας την απόδοση και μειώνοντας όλες τις ανεπιθύμητες ενέργειες. Με βάση την τεχνική των παγιδευμένων φωτοενεργοποιούμενων φθοριοφόρων, είναι προφανές ότι η διόγκωση δεν είναι μια συνεχής διαδικασία. Ενάντια στην ωσμωτική δύναμη, υπάρχει μια αντίθετη δύναμη ελαστικότητας η οποία εξισορροπεί την επέκταση του δικτύου και αποτρέπει την παραμόρφωση του, με αποτέλεσμα να υπάρχει ελεγχόμενη και όχι ανεξέλεγκτη διόγκωση. Τέλος στις υδροπηκτές ελεγχόμενης αποδόμησης, η αποδόμηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αποδόμηση των ενζυμικών μονάδων και την διάμετρο τους. Επομένως η αποδόμηση πραγματοποιείται σταδιακά από την επιφάνεια προχωρώντας στο εσωτερικό των υδροπηκτών, υποδηλώνοντας την σταδιακή και την ελεγχόμενη αποδόμηση των υδροπηκτών.

## **2.12 Εφαρμογές υδροπηκτών**

Μετά από την πρώτη εφαρμογή και την καθιέρωση των πρώτων συνθετικών υδροπηκτών από τους Wichterle και Lim, εξαιτίας της υψηλής απορροφητικότητας τους και βιοσυμβατότητας τους ,οι υδροπηκτές εφαρμόζονται σε πολλούς τομείς. Έτσι λοιπόν οι υδροπηκτές εφαρμόζονται σε προϊόντα υγιεινής, στη γεωργία, σε συστήματα μεταφοράς φαρμάκων, στην αφυδάτωση άνθρακα, σε πρόσθετα τροφίμων, σε φαρμακευτικά προϊόντα, στη βιοϊατρική, στη μηχανική ιστών, σε επιδέσμους τραυμάτων, σε φακούς επαφής, στην εμφύτευση τεχνητών μυών και σε ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων (Gulrez et al., 2011).

Τα τελευταία χρόνια, οι υδροπηκτές εμφανίστηκαν ως δυνητικά υποψήφιες ώστε να φθάνουν σε βαθμό να ανταγωνίζονται αποτελεσματικά πολλά από τα υπάρχοντα έξυπνα λειτουργικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε πάρα πολλές εφαρμογές. Μια καινοτόμος κατηγορία της πρόσφατης γενιάς των υδροπηκτών εμφανίζεται σε διάφορους τομείς όπως στην μεταφορά φαρμάκων, στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, στον καθαρισμό του νερού, στην γεωργία και την απολύμανση των οργανικών αποβλήτων. Αυτή περιλαμβάνει τις υπεραπορροφητικές υβριδικές υδροπηκτές, τις υδροπηκτές πρωτεϊνών, τις αγώγιμες πολυμερικές υδροπηκτές με βάση πολυσακχαρίτες, τις υδροπηκτές με βάση συνθετικά πολυμερή και τις υδροπηκτές με βάση το βιοπολυμερές για την απολύμανση οργανικών αποβλήτων. Επιπλέον υδροπηκτές έχουν χρησιμοποιηθεί σε υλικά για την απορρόφηση νερού βασιζόμενα σε βιοπολυμερή με εμβολιασμό υδρόφιλων μονομερών σε άμυλο και άλλους πολυσακχαρίτες. Τα προϊόντα από υδροπηκτές που χρησιμοποιούνται για εφαρμογές που έχουν σχέση με την υγιεινή βασίζονται κυρίως στο ακρυλικό οξύ και τα άλατα του (Varaprasad et al., 2017).

Οι υδροπηκτές με βάση πολυσακχαρίτες όπως η χιτοζάνη, η κυτταρίνη και το άμυλο έχουν μελετηθεί για τέτοια συστήματα. Ένα παράδειγμα είναι οι υδροπηκτές αμύλου οι οποίες στοχεύον στην απελευθέρωση ουσιών στο παχύ έντερο. Για να επιτευχθεί αυτό με επιτυχία, το φάρμακο πρέπει να προστατευτεί από το περιβάλλον του άνω γαστρεντερικού σωλήνα ώστε να φτάσει άθιχτο στο παχύ έντερο ώστε να αρχίσει η απελευθέρωση του. Έρευνες έδειξαν ότι οι υδροπηκτές μεθακρυλικού οξέος με εγκλεισμένη ουσία το φάρμακο ketoprofen μπόρεσαν να διατηρήσουν την σύστασή τους σε pH=1 και απελευθέρωσαν το φάρμακο σε pH=7 (Ismail et al.,2013).

Στον παρακάτω πίνακα ενδεικτικά παραθέτονται κάποιες από τις εφαρμογές των υδροπηκτών με βάση το υλικό παρασκευής τους.

Πίνακας 1. Εφαρμογές υδροπηκτών και τύποι πολυμερών (Gulrez et al.,2011).



## **2.13 Υδροπηκτές αμύλου**

Τα τελευταία χρόνια δημιουργήθηκε αυξημένο ενδιαφέρον για τη χρήση των υδροπηκτών από φυσικούς πολυσακχαρίτες σε διάφορους τομείς εξ αίτιας των πολλών πλεονεκτημάτων που προσφέρουν στους ερευνητές, όπως είναι η μεγάλη αφθονία στο περιβάλλον, το χαμηλό κόστος, η μεγάλη βιοαποικοδομήσιμότητα, οι καλές θερμικές ιδιότητες και μη-τοξικότητα τους. Οι φυσικοί πολυσακχαρίτες όπως το άμυλο, η κυτταρίνη, η χιτοζάνη, το αλγινικό είναι γνωστά παραδείγματα ανανεώσιμων πόρων για υδροπηκτές φιλικές προς το περιβάλλον. Οι υδροπηκτές με βάση το άμυλο έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών λόγω του χαμηλού κόστους, της φιλικότητας προς το περιβάλλον και της εύκολης τροποποίησης τους (Bai et al., 2015).

Το άμυλο είναι σε μικρό βαθμό υδατοδιαλυτό, λόγω της ημικρυσταλλικής δομής του και του μεγάλου αριθμού ομάδων υδροξυλίου που περιέχει το καθιστά σε μεγάλο βαθμό υδρόφιλο. Επομένως το άμυλο μπορεί να απορροφήσει μεγάλες ποσότητες νερού κατά την θέρμανση του και να αποδώσει μια ιξωδοελαστική υδροπηκτή όταν το άμυλο ψυχθεί. Έτσι οι υδροπηκτές αμύλου μπορούν να βοηθήσουν σε συστήματα μεταφοράς φαρμάκων και βιομορίων. Ωστόσο ένα βασικό μειονέκτημα τους, είναι η δύσκολη επεξεργασία τους και η μικρή μηχανική αντοχή τους (Abhari et al., 2017).

### **2.13.1 Μέθοδοι παρασκευής υδροπηκτών από άμυλο**

Το κιτρικό τρινάτριο είναι ένα πρόσθετο τροφίμων που χρησιμοποιείται ως συντηρητικό και αρωματικό. H προσθήκη κιτρικού οξέος σε αλκαλικό διάλυμα αμύλου σε χαμηλή θερμοκρασία σχηματίζει κιτρικό τρινάτριο το οποίο επηρεάζει την αντοχή, την δομή και την υφή της υδροπηκτής αμύλου, παρέχοντας ένα σύστημα απελευθέρωσης φαρμάκου. Άλλες μελέτες έδειξαν πως το ξηρό κιτρικό οξύ διασυνδεδεμένο με το άμυλο βελτίωσε την αντοχή εφελκυσμού και τη θερμική σταθερότητα των μεμβρανών αμύλου και μείωσε τη διάλυση τους στο νερό. Έτσι υπάρχει μεγάλη ικανότητα συγκράτησης νερού στις υδροπηκτές (Abhari et al., 2017).

Έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί για την παρασκευή υδροπηκτών αμύλου με την ανάμειξη πολύ(αιθυλενο-συν-βινυλικής αλκοόλης). Οι έρευνες αυτές έχουν δείξει πως οι συγκεκριμένες υδροπηκτές θα μπορούσαν να αποτελέσουν ένα εξαιρετικό υλικό για εφαρμογή στην ορθοπεδική (Pashkuleva et al., 2010).

Η ανάμειξη αμύλου με ξανθάνη βελτιώνει σημαντικά την σταθερότητα και το ιξώδες τον υδροπηκτών αμύλου. Επιπλέον η ενσωμάτωση της ξανθάνης έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνει ορισμένες ιδιότητες των υδροπηκτών. Η παρασκευή υδροπηκτών αμύλου με ξανθάνη και τριμεταφωσφορικό τρινάτριο ως μέσο διακλάδωσης, έδειξαν πως μπορούν να δημιουργηθούν υδροπηκτές ικανές να χρησιμοποιηθούν ως σύστημα ελεγχόμενης απελευθέρωσης ουσιών (Shalviri et al., 2010).

Η παρασκευή υδροπηκτών αμύλου με πολυβινυλική αλκοόλη χημικά διασυνδεμένες με γλουταραλδεϋδη, εξετάστηκαν ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες και την ικανότητα διάχυσης φαρμακευτικών ουσιών μέσα σε αυτές. Τα αποτελέσματα αυτών έδειξαν πως και η μηχανική τους αντοχή άλλα και η ικανότητα διάχυσης τις καθιστούν ικανές για βιοϊατρικά χρήση (Pal et al., 2007).

Μελέτες για την βελτίωση των ιδιοτήτων των υδροπηκτών έχουν γίνει με την προσθήκη αμύλου με την προσθήκη αιθυνελογλυκόλης και μεθακρυλικού οξέος, καθώς και τα δυο συστατικά είναι μη τοξικά και με μεγάλη βιοσυμβατότητα. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η ανάμιξη του αμύλου με αιθαλενογλυκόλη και μεθακρυλικό οξύ έχει ως αποτέλεσμα την βελτίωση των ιδιοτήτων των πηκτών, δίνοντας ποιοτικότερες και πιο διαυγής πηκτές (El-Mohdy et al., 2012).

Μια μέθοδος παρασκευής υδροπηκτών είναι η προσθήκη τριμεταφωσφορικού τρινάτριου (TTP). Η αντίδραση βασίζεται στην αντίδραση των μορίων είτε της αμυλόζης είτε της αμυλοπηκτίνης με ένα μόριο TTP μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης δημιουργώντας υπερμοριακές δομές, οι οποίες σχηματίζουν το τρισδιάστατο δίκτυο της υδροπηκτής. Έρευνες έχουν δείξει ότι η προσθήκη TTP αυξάνει την υδροφοβυκότητα και τις μηχανικές ιδιότητες των υδροπηκτών (Li et al., 2009).

Πίνακας 2. Μέθοδοι παρασκευής υδροπηκτών αμύλου.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Υδροπηκτές | Μέθοδοςπαρασκευής | Πηγή |
| Άμυλο αραβοσίτου/πολυβινυλικής αλκοόλης | Δημιουργία σταυροειδών δεσμών με γλουταραλδεϋδη | (Pal et al.,2007) |
| Άμυλο/αιθυλενογλυκόλη-μεθακρυλικό οξύ | Συμπολιμερισμός με ακτινοβολία ακτίνων γ | (Εl-Mohdy et al.,2012) |
| Μικροσωματίδια Αμύλου | Δημιουργία σταυροειδών δεσμών σε  Γαλάκτωμα παρουσία τριμεταφωσφορικού τρινάτριου(TSTP) ως παράγοντα  διασύνδεσης | (Li et al.,2009) |
| Τροποποιημένο Άμυλο | Αντίδραση ριζικής δημιουργίας σταυροδεσμών/πολυμερισμού  Υποβοηθούεμενη από υπερήχους  παρουσία ακρυλαμιδίου και ακρυλικού οξέος | (Guilherme et al.,2015) |
| Αλκαλικό διάλυμα αμύλου | Κιτρικό τρινάτριο ως παράγοντας  Διασύνδεσης | (Abhari et al.,2017) |
| Άμυλο/ξανθάνη | Τριμεταφωσφορικό τρινατριο ως  Αντιδραστήριο δακλάδωσης | (Shalviri et al.,2010) |
| Αμυλο καλαμποκιού /αιθυλενο-συν-βινιλική αλκοόλη | Πολυμερισμός ελεύθερων ριζών  Ακρυλαμιδίου και ακρυλικού οξέος | (Elvira et al.,2002) |

### **2.13.2 Εφαρμογές υδροπηκτών αμύλου**

Προϊόντα προσωπικής φροντίδας

Οι μη υδατοδιαλυτές υδροπηκτές είναι ικανές να απορροφήσουν τεράστιες ποσότητες υγρών και να χρησιμοποιηθούν ως υλικό για πάνες μιας χρήσης. Τέτοια υλικά έχουν μια μεμβράνη η οποία αποτελείται από αμύλο και ακριλικό οξύ και χρησιμοποιείται σαν ένα μεγάλο στρώμα αποθήκευσης και κατακράτησης του νερού (Ismail et al., 2013).

Μηχανική ιστών

Οι υδροπηκτές μπορούν να διατηρούν και να δεσμεύουν μεγάλες ποσότητες νερού, παρουσιάζοντας ελαστική και μαλακή υφή. Επομένως μοιάζουν με ζωντανούς ιστούς και έχουν παρόμοια δομή με μακρομοριακά συστατικά στο σώμα και είναι βιοσυμβατές. Αυτά τα πολυμερή μπορούν να μιμηθούν σε μεγάλο βαθμό τον ρολό των κυττάρων που υπάρχει στους ιστούς. Οι εξωκυττάριες μήτρες αποτελούνται από διάφορα μακρομόρια με βάση τα σάκχαρα και αμινοξέα, ελέγχουν την δομή των ιστών, ενώνουν τα κύτταρα, και διαχειρίζονται την λειτουργία των κυττάρων και την έκχυση του διαλύτη. Οι υδροπηκτές φυσικής προέλευσης έχουν χρησιμοποιηθεί στην μηχανική των ιστών, όπως για παράδειγμα μια ενέσιμη υδροπηκτή αποτελούμενη από χιτοζάνη και άμυλο που χρησιμοποιείται στην μηχανική ιστών χόνδρου (Ismail et al., 2013).

Συστήματα μεταφοράς φαρμάκων

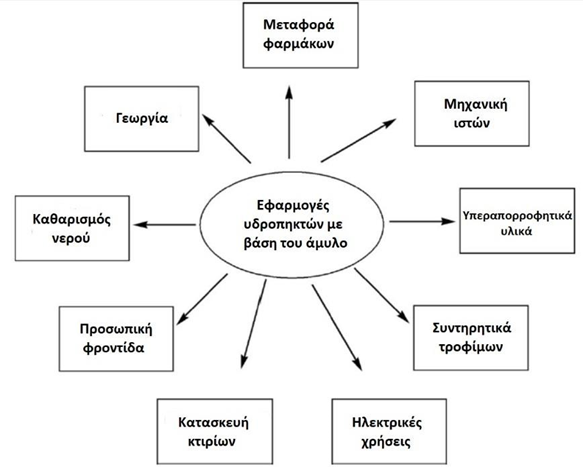
Οι υδροπηκτές παίζουν σημαντικό ρολό στα συστήματα μεταφοράς φαρμάκων, τα οποία έχουν δημιουργηθεί για την ελεγχόμενη απελευθέρωση ουσιών και συστατικών. Οι υδροπηκτές με βάση πολυσακχαρίτες όπως η χιτοζάνη, η κυτταρίνη και το άμυλο έχουν μελετηθεί στα συστήματα μεταφοράς φαρμάκων. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι υδροπηκτές αμύλου που στοχεύουν στην απελευθέρωση ουσιών στο παχύ έντερο. Για να επιτευχθεί αυτό η δραστική ουσία θα πρέπει να προστατευτεί από το περιβάλλον του γαστρεντερικού σωλήνα με σκοπό να ξεκινήσει η διαδικασία της απελευθέρωσης των εγκλωβισμένων ουσιών. Επομένως τα πολυμερικά συστήματα θα πρέπει να είναι ικανά να διογκωθούν στο εντερικό περιβάλλον και όχι μέσα στο όξινο περιβάλλον του στομάχου (Ismail et al., 2013).

Επιθέματα

Οι διασυνδεδεμένες υδροπηκτές χρησιμοποιούνται για την δημιουργία επιθεμάτων για την επούλωση τραυμάτων και πληγών. Οι υδρόφιλες ομάδες έχουν την δυνατότητα απορρόφησης και αποθήκευσης νερού. Η ιδιότητες αυτές που έχουν οι υδροπηκτές βοηθούν στην επούλωση και στην θεραπεία των επιφανειακών τραυμάτων. Αυτό συμβαίνει διότι κάτω από τα επιθέματα δημιουργείται ένα περιβάλλον-μικρόκλιμα που διεγείρει και ρυθμίζει όλες τις κυτταρικές δραστηριότητες καθώς και τις διατροφικές διαδικασίες κατά την διαδικασία επούλωσης των τραυμάτων. Εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας σε υγρασία και των απορροφητικών ιδιοτήτων λειτουργεί σαν ένα δεύτερο δέρμα προστατεύοντας την περιοχή (Ismail et al., 2013).

Γεωργικές χρήσεις

Υπεραπορροφητικά πολυμερή μπορούν να απορροφήσουν τεράστιες ποσότητες νερού και να ποτίσουν σταδιακά τα φυτά που βρίσκονται σε ξηρές περιοχές ή σε ξηρά κλίματα. Ακόμη οι υδροπηκτές μπορούν να συμβάλλουν στην ελεγχόμενη έκκριση λιπασμάτων και εντομοκτόνων με σκοπό την αποφυγή επιβάρυνσης και ρύπανσης του περιβάλλοντος. Μια λύση για την επίλυση τέτοιων προβλημάτων είναι τα σκευάσματα φυτοφαρμάκων ελεγχόμενης απελευθέρωσης δραστικών ουσιών, τα οποία απελευθερώνουν την δραστική ουσία με ελεγχόμενο ρυθμό ώστε να επιτευχθεί μείωση της κατάχρησης και μείωση της περιβαλλοντικής μόλυνσης. Πιο συγκεκριμένα υδροπηκτές με βάση το αμύλο και το μεθακρυλικό οξύ χρησιμοποιώντας υπερθειικό αμμώνιο ως εκκινητή και μεθυλενοδισακρυλαμίδιο ως ουσία διασύνδεσης χρησιμοποιήθηκαν για την ελεγχόμενη απελευθέρωση του φυτοφαρμάκου thiram. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απελευθέρωση του φυτοφαρμάκου αυξήθηκε σε σχέση με τον χρόνο και μετά από μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή υπήρξε ένας ελεγχόμενος ρυθμός απελευθέρωσης (Ismail et al., 2013).



Σχήμα 5.Εφαρμογές υδροπηκτών με βάση το άμυλο (Ismail etal.,2013).

# **3. Σκοπός εργασίας**

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εύρεση βέλτιστης συνταγής για την δημιουργία υδροπηκτών με βάση το αμύλο καλαμποκιού και ο έλεγχος της δημιουργίας πόρων στις υδροπηκτές με την χρήση πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA). Έπειτα έγινε μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των υδροπηκτών που παρασκευάστηκαν ως προς το νερό ισορροπίας (EWC), το πορώδες, το συντελεστή διόγκωσης και την ανάλυση των μηχανικών ιδιοτήτων των υδροπηκτών. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε μελέτη της αποδόμησής τους παρουσία α-αμυλάσης και της επακόλουθης απελευθέρωσης χρωστικής από αυτές.

# **4. Πειραματικό μέρος**

## **4.1. Υλικά**

### **4.1.1 Σκεύη**

Ποτήρια ζέσεως

Τριβλία πετρί

Παραφίλμ

Μαγνητάκια ανάδευσης

Χειρουργικό νυστέρι

Σύριγγα των 5ml

Σωληνάκια eppendorf

Πιπέτα των 100 ml

Παχύμετρο

Σπάτουλες

Κυλινδρικά καλούπια

Ογκομετρικό σιφώνιο 1ml, 10 ml

### **4.1.2 Αντιδραστήρια**

Άμυλο καλαμποκιού

Τριμεταφωσφορικό τρινάτριο Na3P3O9 (Sigma Aldrich-Κίνα)

Καυστικό νάτριο NaOH (Riedel de Hein-Γερμανία)

Αιθανόλη

Χλωροφόρμιο (VWR Chemicals-Γαλλία)

Απεσταγμένο νερό

Χρωστική ουσία Acridine Orange (Sigma Aldrich-Η.Π.Α)

Πολυμεθακριλικός μεθυλεστέρας (PMMA) (Acros-organic-H.Π.Α.)

### **4.1.3 Συσκευές και όργανα μέτρησης**

Αναλυτικός ζυγός (ABJ 220-4M, KERN & Sohn Gmbh, Germany)

Θερμαινόμενος μαγνητικός αναδευτήρας

Θερμόμετρο υδραργύρου

Παχύμετρο

Ηλεκτρονικό pΗ-μετρο

Αναλυτής υφής (TA.XT Plus, Stable Micro System, UK)

Φυγόκεντρος (Centrifuge 5418, Εppendorf, Germany)

Συσκευή ανάγνωσης μικροπλακών (Synergy 2,Biotek, Η.Π.Α.)

### **4.2.1 Παρασκευή υδροπηκτών**

Για την παρασκευή των υδροπηκτών χρησιμοποιήθηκαν αιωρήματα αμύλου καλαμποκιού συγκέντρωσης 5% w/w, 10% w/w και 20% w/w τα οποία θερμάνθηκαν σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα για 30 λεπτά στους 50οC. Στα 25 λεπτά προστέθηκαν τριμεταφωσφορικό τρινάτριο (ΤΡΡ) σε αναλογίες 5% w/w, 10% w/w και 20% w/w επί της ποσότητας του αμύλου και πολυμεθακριλικός μεθυλεστέρας (PMMA) σε αναλογίες 0/1, 1/10, 1/1 και 10/1 επί της ποσότητας του αμύλου αντίστοιχα. Με την ολοκλήρωση 30λεπτών από την αρχή της θέρμανσης το μίγμα μοιράστηκε σε κυλινδρικά καλούπια, προστέθηκε σε κάθε ένα από αυτά 0,5 ml καυστικό νάτριο (NaOH) 2 Μ και πραγματοποιήθηκε άμεση πήξη του μίγματος. Τα μίγματα τοποθετήθηκαν στο ψυγείο για 48 ώρες στους 4οC. Οι σχηματισμένες πλέον υδροπηκτές τοποθετήθηκαν σε φούρνο κενού στους 60οC για 24 ώρες προκειμένου να γίνει εξάτμιση του νερού. Οι ξηρές υδροπηκτές εμβαπτίστηκαν σε αιθανόλη για 10 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθεί το περίσσιο νερό και να δημιουργηθούν πιο σταθερά πλέγματα σε αυτές. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν τρεις 45λεπτες και τρεις 30λεπτες πλύσεις με χλωροφόρμιο υπό συνεχή λειτουργία του απαγωγού. Με το χλωροφόρμιο επιτυγχάνεται διάλυση του πολυμερούς (ΡΜΜΑ) και επομένως απομάκρυνση αυτού, αφήνοντας στην θέση του, κενό όγκο (πορώδες). Τέλος, οι υδροπηκτές παρέμειναν σε πυριαντήριο για 24 ώρες στους 30οC για την εξάτμιση του διαλύτη. Ομοίως, παρασκευάστηκαν υδροπηκτές αμύλου με χρωστική Acridine Orange όπου στο αιώρημα αμύλου, 1 ml νερού αντικαταστάθηκε με 1 ml χρωστικής, συγκέντρωσης 0,1% w/w.

### **4.2.2 Μακροσκοπική εκτίμηση**

Πραγματοποιήθηκε μακροσκοπική εκτίμηση ως προς τη δομή, το μέγεθος και το χρώμα των υδροπηκτών. Επιπλέον, έγιναν ζυγίσεις των δειγμάτων και μετρήσεις των διαστάσεών τους με τη βοήθεια παχύμετρου, στην ξηρή αρχική του μορφή, καθώς και μετά από το στάδιο της ενυδάτωσης.

### **4.2.3 Μέτρηση πορώδους**

Tο πορώδες (π) υπολογίστηκε από την παρακάτω εξίσωση:

π=(1-ρπ/ρμ) \*100

όπου, ρπ είναι η πυκνότητα των πορωδών υδροπηκτών υπολογιζόμενη από το βάρος και τον όγκο των δειγμάτων και ρμ είναι η πυκνότητα του υλικού όταν δεν είναι πορώδες, δηλαδή υπολογιζόμενη από τις πυκνότητες του αμύλου και του τριμεταφωσφορικού τρινάτριου. Η πυκνότητα του τριμεταφωσφορικού τρινάτριου ισούται με 2,49 g/cm3 και η πυκνότητα του αμύλου ισούται με 1,5 g/cm3 (ChemicalBook, 2017).

### **4.2.4 Υπολογισμός περιεχόμενου νερού ισορροπίας (EWC) και συντελεστή διόγκωσης (SD)**

Για τον υπολογισμό του περιεχόμενου νερού ισορροπίας (EWC) και συντελεστή διόγκωσης (SD) χρησιμοποιήθηκαν οι ζυγίσεις των υδροπηκτών στην ξηρή και την ενυδατωμένη τους μορφή. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς είναι οι εξής:

όπου, Ww είναι το βάρος της ενυδατωμένης υδροπηκτής και Wd είναι το βάρος της ξηρής υδροπηκτής (Konstantakos et al., 2019).

### **4.2.5 Υπολογισμός μέτρου Young**

Οι υδροπηκτές εξετάστηκαν ως προς το μέτρο ελαστικότητας κατά την συμπίεση. Τα ενυδατωμένα δείγματα, με τη χρήση αναλυτή υφής, εξετάστηκαν ως προς την αντοχή στην συμπίεση κατά 40% παραμόρφωση και με ταχύτητα κεφαλής 1mm/s. Για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας, δημιουργήθηκαν διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης, μέσω της κλίσης της ελαστικής περιοχής της καμπύλης, υπολογίστηκε το μέτρο Young. Ως ελαστική περιοχή της καμπύλης θεωρήθηκαν τα αρχικά σημεία του ευθύγραμμου τμήματος της καμπύλης όπου μπορούσε να τοποθετηθεί γραμμική γραμμή τάσης με R2> 0,95.

### **4.2.6 Παρασκευή διαλύματος α-αμυλάσης**

Για την αποδόμηση των υδροπηκτών χρειάστηκε να παρασκευαστεί ένα διάλυμα παγκρεατικής α-αμυλάσης, το οποίο μέσα σε αυτό θα εμβαπτίζονταν οι υδροπηκτές. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην διάλυση του αμύλου από το ένζυμο της α-αμυλάσης σε συνάρτηση με τον χρόνο που θα συμβεί αυτό. Για την παρασκευή του διαλύματος χρησιμοποιήθηκε 1 ml υδατικού διαλύματος α-αμυλάσης συγκέντρωσης 200 units/ml για κάθε 15 mg υδροπηκτής.

### **4.2.7 Υπολογισμός υπολειπόμενου βάρους**

Για τον υπολογισμό του ποσοστού αποδόμησης χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση:

% Αποδόμηση = [ 1- ( wf / wa ) ] \* 100

Όπου, Wa είναι το αρχικό βάρος των υδροπηκτών σε ξηρή μορφή και Wf είναι το βάρος των υδροπηκτών μετά την λυοφιλίωση (Hoffman, 2012).

### **4.2.8 Απελευθέρωση χρωστικής κατά την αποδόμηση**

Για την απελευθέρωση ουσιών χρησιμοποιήθηκαν υδροπηκτές με χρωστική acridine orange. Κατά το στάδιο της αποδόμησης των υδροπηκτών, σε ορισμένα χρονικά σημεία από κάθε δείγμα λήφθηκε 1 ml διαλύματος, τοποθετήθηκε σε σωληνάκι eppedorf και έπειτα παρέμεινε στο ψυγείο μέχρι να ολοκληρωθούν όλες οι λήψεις. Στη συνέχεια τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν σε φυγόκεντρο eppedorf για 10 λεπτά για την καθίζηση των στερεών. Για τη μέτρηση της απορρόφησης φθορισμού, τοποθετήθηκε 0,1 ml από κάθε δείγμα σε ειδική μικροπλάκα 96 πηγαδιών, η οποία εισάχθηκε στη συσκευή ανάγνωσης μικροπλακών στο φασματοφωτόμετρο φθορισμού και η μέτρηση έγινε σε μήκος κύματος διέγερσης 485 nm και σε μήκος κύματος εκπομπής 528 nm. Για τον υπολογισμό της απελευθέρωσης χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω εξισώσεις βαθμονόμησης, οι οποίες προέκυψαν από τη μέτρηση της απορρόφησης της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας φθορισμού διαλυμάτων acridine orange γνωστών συγκεντρώσεων.

𝑦 = 4496𝑥 + 39,471 για συγκεντρώσεις 0,001 – 0,2 mg/ml

𝑦 = 9257,5𝑥 – 1023 για συγκεντρώσεις 0,2 – 2 mg/ml

### **4.2.9 Στατιστική επεξεργασία**

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με τη μέθοδο ANOVA και οι συγκρίσεις πραγματοποιήθηκαν κατά Tukey, χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Minitab 18. Για κάθε δείγμα έγιναν τουλάχιστον 3 επαναλήψεις και θεωρήθηκε ότι οι μέσοι όροι διαφέρουν στατιστικά σημαντικά, όταν p < 0,05.

# **5. Αποτελέσματα**

## **5.1 Μακροσκοπική εκτίμηση**

Για την παρασκευή της κατάλληλης υδροπηκτής πραγματοποιήθηκαν διάφορες δοκιμές για την εύρεση της κατάλληλης συνταγής. Στις διάφορες δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν συγκεντρώσεις αμύλου 5% w/w, 10% w/w και 20% w/w και αναλογίες TTP σε συγκεντρώσεις 5% w/w, 10% w/w και 20% w/w επί της ποσότητας του αμύλου. Οι υδροπηκτές με συγκέντρωση αμύλου 10% w/w και συγκέντρωση TTP 10% w/w επί της ποσότητας του αμύλου απέδωσαν καλύτερες υδροπηκτές, καθώς είχαν συνεκτική μορφή χωρίς ραγίσματα στην δομή τους, παρουσιάζοντας λευκό χρώμα. Οι υπόλοιπες συνταγές είχαν ως αποτέλεσμα την παρασκευή υδροπηκτών οι οποίες δεν παρουσίασαν ομοιόμορφο σχήμα μετά την ξήρανση τους και δεν είχαν συμπαγή και ομοιόμορφη δομή με αποτέλεσμα να διαλύονται κατά την χρήση τους.

## **5.2 Μέτρηση πορώδους**

Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται το πορώδες των υδροπηκτών σε τέσσερις διαφορετικές αναλογίες PMMA/αμύλου.

Σχήμα 6 Διάγραμμα πορώδους σε διαφορετικές αναλογίες PMMA.

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζεται η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων του πορώδους, στο οποίο παρατηρείται ότι υπάρχει στατιστική διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 3 Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων πορώδους. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C1 | N | Μέσος όρος | Ομαδοποίηση | | | |
| 10:1 | 7 | 88,1427 | A |  |  |  |
| 1:1 | 4 | 66,9141 |  | B |  |  |
| 1:10 | 4 | 44,9473 |  |  | C |  |
| 0:1 | 5 | 35,4163 |  |  |  | D |

Σύμφωνα με το Σχήμα 6 παρατηρώντας τις 4 διαφορετικές αναλογίες PΜΜΑ/αμύλου, παρατηρείται ότι υπάρχει σταδιακή αύξηση του πορώδες μεταξύ των υδροπηκτών. Οι υδροπηκτές 0/1 παρουσιάζουν το μικρότερο ποσοστό πορώδους σε σχέση με τις υπόλοιπες, ενώ οι υδροπηκτές με αναλογία 10/1 παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ποσοστό. Σταδιακή αύξηση υπάρχει και στις υδροπηκτές 1/10 και 1/1. Όσο μεγαλώνει η ποσότητα του PMMA το οποίο προστίθεται, τόσο μεγαλώνει και το πορώδες αυτών.

## **5.3 Περιεχόμενο νερό ισορροπίας (EWC)**

Στο Σχήμα 7 παρουσιάζεται το ποσοστό περιεχόμενου νερού ισορροπίας κατά την εμβάπτιση των υδροπηκτών σε απιονισμένο νερό για λίγα λεπτά.

Σχήμα 7 Διάγραμμα περιχεόμενου νερού ισορροπίας σε διαφορετικές αναλογίες PMMA.

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζεται η στατιστική ανάλυση του περιεχομένου νερού ισορροπίας, όπου τα αποτελέσματα φαίνονται να διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους.

Πίνακας 4. Στατιστική ανάλυση περιεχόμενου νερού ισορροπίας. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C1 | N | Μέσος όρος | Ομαδοποίηση | | | |
| 10:1 | 7 | 89,7766 | A |  |  |  |
| 1:1 | 4 | 74,4242 |  | B |  |  |
| 1:10 | 4 | 46,7846 |  |  | C |  |
| 0:1 | 5 | 42,7177 |  |  |  | D |

Στο Σχήμα 7 παρατηρείται ότι οι υδροπηκτές με αναλογία 0/1 και 1/10 παρουσιάζουν μικρότερη κατακράτηση νερού σε σχέση με τις υδροπηκτές με αναλογία 1/1 και 10/1.Οι υδροπηκτές με αναλογία 1/1 και 10/1 απορροφούν το περισσότερο νερό. Η αύξηση η οποία υπάρχει είναι σταδιακή, αυτό συμβαίνει εξ αίτιας του μεγάλου πορώδους το οποίο έχουν οι υδροπηκτές με αποτέλεσμα όσο μεγαλύτερο πορώδες έχουν οι υδροπηκτές, τόσο περισσότερο ποσοστό νερού μπορούν να δεσμεύσουν, πράγμα που τις καθιστά χρήσιμες σε πολλές εφαρμογές.

## **5.4 Συντελεστής διόγκωσης (SD)**

Στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται το ποσοστό του συντελεστή διόγκωσης των υδροπηκτών σε διάφορες αναλογίες PMMA/Αμύλου.

Σχήμα 8 Διάγραμμα συντελεστή διόγκωσης σε διαφορετικές αναλογίες PMMA.

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζεται η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων του συντελεστή διόγκωσης, όπου παρατηρείται ότι οι υδροπηκτές με αναλογία 1/10 και 0/1 δεν διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους, ενώ οι υδροπηκτές με αναλογία 1/1 και 10/1 διαφέρουν στατιστικά σε σχέση με τις υπόλοιπες.

Πίνακας 5. Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων συντελεστή διόγκωσης. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C1 | N | Μέσος όρος | Ομαδοποίηση | | |
| 10:1 | 7 | 880,579 | A |  |  |
| 1:1 | 4 | 291,894 |  | B |  |
| 1:10 | 4 | 88,074 |  |  | C |
| 0:1 | 5 | 74,662 |  |  | C |

Στο Σχήμα 8 παρατηρείται η σταδιακή αύξηση του συντελεστή διόγκωσης. Πιο συγκεκριμένα την μεγαλύτερη διόγκωση παρουσιάζουν οι υδροπηκτές 10/1,λογω του ότι διαθέτουν μεγαλύτερο κενό όγκο στο δίκτυο του, με αποτέλεσμα να μπορούν να συγκρατούν περισσότερο νερό. Σταδιακά ο συντελεστής διόγκωσης αυξάνεται και στις υδροπηκτές με αναλογία 1/1.Επισης,παρατηρειται ότι στις υδροπηκτές των μεταχειρίσεων 0/1 και 1/10 ο συντελεστής διόγκωσης είναι πολύ μικρότερος, εξ αίτιας του μικρότερου κενού όγκου μέσα στο δίκτυο των υδροπηκτών με αποτέλεσμα να συγκρατούν μικρότερες ποσότητες νερού.

## **5.5 Μέτρο ελαστικότητας**

Στο Σχήμα 9 παρουσιάζεται το μέτρο ελαστικότητας των υδροπηκτών σε διάφορες αναλογίες PMMA/Αμύλου.

Σχήμα 9 Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας σε διαφορετικές αναλογίες PMMA.

Στον Πίνακα 6 παρατηρείται ότι οι μεταχειρίσεις 0/1 και 1/10 διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους, ενώ αντίθετα οι μεταχειρίσεις 1/1 και 10/1 δεν φαίνεται να διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους.

Πίνακας 6. Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων μέτρου ελαστικότητας. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C1 | N | Μέσος όρος | Ομαδοποίηση | | |
| 0:1 | 5 | 205448 | A |  |  |
| 1:10 | 4 | 136232 |  | B |  |
| 1:1 | 4 | 14657 |  |  | C |
| 10:1 | 7 | 7667 |  |  | C |

Στο Σχήμα 9 διαπιστώνεται ότι οι υδροπηκτές με αναλογία 1/1 και 10/1,οι οποίες έχουν το υψηλότερο πορώδες, έχουν περισσότερο κενό όγκο με αποτέλεσμα να υπάρχει ελάττωση της μηχανικής τους αντοχής. Οι υδροπηκτές με αναλογία 0/1 και 1/10 έχοντας μικρότερο πορώδες παρουσιάζουν μεγαλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Το πορώδες είναι ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των υδροπηκτών που συμβάλλει στις μηχανικές τους ιδιότητες. Η ύπαρξη πορώδους έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της μηχανικής αντοχής των υδροπηκτών.

## **5.6 Ποσοστό αποδόμησης**

Στο Σχήμα 10 φαίνεται η αποδόμηση των υδροπηκτών με την ολοκλήρωση 15 λεπτών.

Σχήμα 10 Διάγραμμα αποδόμησης μετά από 15 λεπτά σε διαφορετικές αναλογίες PMMA.

Στον Πίνακα 7 παρατηρείται τι οι μεταχειρίσεις χωρίζονται σε δυο ομάδες, καθώς οι υδροπηκτές με αναλογία 1/1 και 10/1 δεν διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους, όπως και οι υδροπηκτές 0/1 και 1/10.Επομενως οι υδροπηκτές 0/1 και 1/10, σε σχέση με τις υδροπηκτές 1/1 και 10/1 διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους.

Πίνακας 7. Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων αποδόμησης σε 15 λεπτά. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| C13 | N | Μέσος όρος | Ομαδοποίηση | |
| 0:1 | 3 | 70,3074 | A |  |
| 1:10 | 3 | 68,1054 | A |  |
| 1:1 | 3 | 9,9672 |  | B |
| 10:1 | 3 | 7,2909 |  | B |

Παρατηρώντας το Σχήμα 10 διαπιστώνεται ότι οι υδροπηκτές με αναλογία PMMA/αμύλου 0/1 και 1/10παρουσιαζουν μεγαλύτερή αποδόμηση σε ποσοστό 70,30% και 68,10% αντίστοιχα. Αντίθετα οι υδροπηκτές 1/1 και 10/1 παρουσιάζουν μικρότερο ποσοστό αποδόμησης. Οι υδροπηκτές με αναλογία PMMA/αμύλου 0/1 και 1/10 μετά από 20 με 30 λεπτά αποδομήθηκαν πλήρως.

Στο Σχήμα 11 παρουσιάζεται η αποδόμηση των υδροπηκτών σε αναλογίες PMMA/αμύλου 1/1 10/1 στο διάστημα δύο εβδομάδων. Οι υδροπηκτές με αναλογία 0/1 και 1/10 αποδομήθηκαν πλήρως.

Σχήμα 11 Διάγραμμα αποδόμησης υδροπηκτών σε συνάρτηση με τον χρόνο για διαφορετικές αναλογίες PMMA.

Στον Πίνακα 8 παρατηρείται ότι οι υδροπηκτές με αναλογία 1/1 διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους όσο περνάει ο χρόνος.

Πίνακας 8. Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων αποδόμησης της μεταχείρισης 1/1 σε συνάρτηση με το χρόνο. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C6 | N | Μέσος όρος | Ομαδοποίηση | | |
| 2 w | 4 | 88,7801 | A |  |  |
| 1 w | 3 | 65,7776 |  | B |  |
| 15 min | 3 | 9,9672 |  |  | C |

Στον Πίνακα 9 οι υδροπηκτές με αναλογία 10/1 με την πάροδο του χρόνου διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους.

Πίνακας 9. Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων αποδόμησης της μεταχείρισης 10/1 σε συνάρτηση με το χρόνο. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C9 | N | Μέσος όρος | Ομαδοποίηση | | |
| 2 w | 3 | 79,6594 | A |  |  |
| 1 w | 4 | 46,4376 |  | B |  |
| 15 min | 3 | 7,2909 |  |  | C |

Στον Πίνακα 10 παρατηρείται ότι οι δυο μεταχειρίσεις διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους την πρώτη εβδομάδα αποδόμησης.

Πίνακας 10. Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων αποδόμησης της μεταχείρισης 1/1 και 10/1 σε συνάρτηση με το χρόνο κατά την πρώτη εβδομάδα. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C16 |  | N |  | Μέσος όρος | Ομαδοποίηση | |
| 1:1 |  | 3 |  | 65,7776 | A |  |
| 10:1 |  | 4 |  | 46,4376 |  | B |

Στον Πίνακα 11 παρατηρείται ότι υδροπηκτές με αναλογία 1/1 και 10/1 δεν διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους στην δεύτερη βδομάδα της διαδικασίας της αποδόμησης.

Πίνακας 11. Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων αποδόμησης της μεταχείρισης 1/1 και 10/1 σε συνάρτηση με το χρόνο κατά την δεύτερη εβδομάδα. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| C19 | N | Μέσος όρος | Ομαδοποίηση |
| 1:1 | 4 | 88,7801 | A |
| 10:1 | 3 | 79,6594 | A |

Στο Σχήμα 11 με το πέρασμα του χρόνου το ποσοστό αποδόμησης αυξάνεται. Μεγαλύτερη αποδόμηση συμβαίνει στις υδροπηκτές με αναλογία 1/1 και την πρώτη εβδομάδα αλλά και την δεύτερη εβδομάδα. Οι υδροπηκτές με αναλογία 0/1 και 1/10 διαλυθήκαν μετά από δυο εβδομάδες Για τις υδροπηκτές των μεταχειρίσεων 0/1 και 1/10 παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού αποδόμησης από το αντίστοιχο ποσοστό των μεταχειρίσεων 1/1 και 10/1 στο χρονικό διάστημα των 15 λεπτών. Ενώ γρηγορότερο ρυθμό αποδόμησης αναμενόταν να έχουν και οι υδροπηκτές των μεταχειρίσεων 1/1 και 10/1, αυτές παρουσίασαν πιο αργό ρυθμό εξ αίτιας της περισσότερο πορώδους δομής τους, η οποία επέτρεψε στην αιθανόλη να εισέλθει με μεγαλύτερη ευκολία στο δίκτυο των υδροπηκτών καλύπτοντας μεγαλύτερη επιφάνεια και καθιστώντας τες αδιάλυτες στα υδατικά διαλύματα.

## **5.7 Ολική περιεχόμενη χρωστική υδροπηκτών**

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζεται το διάγραμμα ολικής περιεχομένης χρωστικής σε υδροπηκτές περιεκτικότητας PMMA 0/1, 1/10, 1/1, 10/1.

Σχήμα 12 Διάγραμμα ολικής περιεχόμενης χρωστικής για διαφορετικές αναλογίες PMMA.

Στον Πίνακα 12 παρατηρείται τι οι μεταχειρίσεις ομαδοποιούνται, καθώς οι υδροπηκτές με αναλογία 0/1 και 1/10 δεν διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους, όπως και οι υδροπηκτές 1/1 και 10/1.Επομενως οι υδροπηκτές 0/1 και 1/10, σε σχέση με τις υδροπηκτές 1/1 και 10/1 διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους.

Πίνακας 12. Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων ολικής περιεχόμενης χρωστικής. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| C1 |  | N | Μέσος όρος | Ομαδοποίηση | |
| 0:1 |  | 4 | 115,493 | A |  |
| 1:10 |  | 4 | 97,229 | A |  |
| 1:1 |  | 4 | 37,925 |  | B |
| 10:1 |  | 4 | 29,580 |  | B |

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 12 η ολική περιεχόμενη χρωστική ελαττώνεται όσο αυξάνεται η ποσότητα του PMMA στην δομή των υδροπηκτών. Αντίθετα οι υδροπηκτές με χαμηλότερο ποσοστό πορώδους παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό ολικής περιεχόμενης χρωστικής.

### **5.7.1 Απελευθέρωση χρωστικής**

Στο Σχήμα 13 παρουσιάζεται η απελευθέρωση χρωστικής στις μεταχειρίσεις 0/1, 1/10, 1/1 και 10/1 σε χρονικό διάστημα 15 και 30 λεπτών.

Σχήμα 13 Διάγραμμα βραχυπρόθεσμης απελευθέρωσης χρωστικής σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Στον Πίνακα 13 παρατηρείται ότι οι υδροπηκτές 0/1 και 1/10 στατιστικά δεν διαφέρουν μεταξύ τους όπως αντίστοιχα και οι υδροπηκτές 1/1 και 10/1.Ομως μεταξύ τους οι πρώτες με τις δεύτερες μεταχειρίσεις διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους.

Πίνακας 13. Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων απελευθέρωσης χρωστικής μετά από 15 λεπτά. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| C19 | N | Μέσος όρος | Ομαδοποίηση | |
| 1:10 | 3 | 83,1272 | A |  |
| 0:1 | 3 | 78,9168 | A |  |
| 1:1 | 4 | 6,2549 |  | B |
| 10:1 | 5 | 4,8629 |  | B |

Στον Πίνακα 14 συμβαίνει το ίδιο με τον Πίνακα 13, οι μεταχειρίσεις ομαδοποιούνται. Επομένως οι μεταχειρίσεις 0/1, 1/10 διαφέρουν στατιστικά με τις μεταχειρίσεις 1/1, 10/1, ενώ μεταξύ τους δεν διαφέρουν στατιστικά.

Πίνακας 14. Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων απελευθέρωσης χρωστικής μετά από 30 λεπτά. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| C22 | N | Μέσος όρος | Ομαδοποίηση | |
| 0:1 | 3 | 101,442 | A |  |
| 1:10 | 3 | 96,700 | A |  |
| 1:1 | 4 | 6,919 |  | B |
| 10:1 | 5 | 5,283 |  | B |

Με βάση το Σχήμα 13 φαίνεται ότι με το πέρασμα του χρόνου οι υδροπηκτές με αναλογία 0/1 και 1/10 παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό απελευθέρωσης, συγκριτικά με τις υδροπηκτές 1/1 και 10/1, οι οποίες δεν απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες χρωστικής.

Στο Σχήμα 14 φαίνεται η απελευθέρωση της χρωστικής στις υδροπηκτές με αναλόγια 1/1 και 10/1 σε χρονικό διάστημα τριών εβδομάδων. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

Σχήμα 14 Διάγραμμα ποσοστού μακροπρόθεσμης απελευθέρωσης χρωστικής σε συνάρτηση με το χρόνο.

Στον Πίνακα 15 παρατηρείται ότι με το πέρασμα μιας εβδομάδας οι μεταχειρίσεις 1/1 και 10/1 διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους.

Πίνακας 15. Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων απελευθέρωσης χρωστικής για τις μεταχειρίσεις 1/1 και 10/1 μετά από μια εβδομάδα. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| C25 | N | Μέσος όρος | Ομαδοποίηση | |
| 1:1 | 4 | 46,7862 | A |  |
| 10:1 | 5 | 32,1669 |  | B |

Στον Πίνακα 16 φαίνεται ότι με το πέρασμα δυο εβδομάδων οι υδροπηκτές με αναλογία 1/1 και 10/1 δε διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους.

Πίνακας 16. Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων απελευθέρωσης χρωστικής για τις μεταχειρίσεις 1/1 και 10/1 μετά από δυο εβδομάδες. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| C28 | N | Μέσος όρος | Ομαδοποίηση |
| 1:1 | 4 | 83,0174 | A |
| 10:1 | 5 | 78,7654 | A |

Στον Πίνακα 17 παρατηρείται ότι με την ολοκλήρωση τριών εβδομάδων οι μεταχειρίσεις 1/1 και 10/1 δεν διαφέρουν στατιστικά μεταξύ τους.

Πίνακας 17. Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων απελευθέρωσης χρωστικής για τις μεταχειρίσεις 1/1 και 10/1 μετά από τρεις εβδομάδες. Μέσοι όροι με διαφορετικά γράμματα διαφέρουν στατιστικά σημαντικά.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| C31 |  | N | Μέσος όρος | Ομαδοποίηση |
| 1:1 |  | 4 | 94,8419 | A |
| 10:1 |  | 5 | 93,3433 | A |

Σύμφωνα με το Σχήμα 14 παρατηρείται ότι η απελευθέρωση της χρωστικής αυξάνεται σταδιακά με το πέρασμα του χρόνου. Η μεγαλύτερη απελευθέρωση χρωστικής και στις δυο μεταχειρίσεις παρατηρείται με την ολοκλήρωση των τριών εβδομάδων, ενώ η μικρότερη απελευθέρωση παρατηρείται την πρώτη εβδομάδα . Στο διάστημα των δυο και τριών εβδομάδων και οι δυο μεταχειρίσεις φαίνεται να απελευθερώνουν παρόμοια ποσότητα χρωστικής.

# **6. Συμπεράσματα**

Ο σημαντικότερος παράγοντας ο οποίος επηρέασε τις φυσικοχημικές ιδιότητες των υδροπηκτών ήταν η αναλογία του PMMA που υπήρχε στην δομή των υδροπηκτών. Επίσης η σημαντική ιδιότητα των υδροπηκτών να διογκώνονται και να δεσμεύουν μεγάλες ποσότητες νερού, πράγμα που τις καθιστά ως ένα σύστημα το οποίο μπορεί να συμβάλλει σε διάφορους σημαντικούς τομείς. Πιο συγκεκριμένα βρέθηκε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η πορώδες δομή των υδροπηκτών τόσο περισσότερο μπορούσαν να διογκωθούν και επομένως να κατακρατήσουν περισσότερη ποσότητα νερού. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες επηρεάστηκαν σε μεγάλο βαθμό από την ποσότητα PMMA, αφού οι υδροπηκτές με μεγαλύτερη ποσότητα αναμενόταν να έχουν φτωχότερες μηχανικές ιδιότητες, λόγο του μεγαλύτερου κενού όγκου στο εσωτερικό τους. Σε ότι αφορά την απελευθέρωση χρωστικής η οποία προκλήθηκε από την διαδικασία της αποδόμησης, επηρεάστηκε σε μεγάλο βαθμό από την ποσότητα PMMA,καθώς όσο περισσότερη ήταν η ποσότητα του, τόσο πιο αργά πραγματοποιήθηκε η απελευθέρωση της χρωστικής

# **7. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα**

* Παρασκευή υδροπηκτών με διαφορετική αναλογία PMMA/Aμύλου.
* Παρασκευή υδροπηκτών αμύλου με διαφορετικό διασταυρωτή.
* Παρασκευή υδροπηκτών οι οποίες θα απελευθερώνουν δραστικές ουσίες για συγκεκριμένες εφαρμογές (φαρμακευτικές).
* Μίξη του αμύλου με άλλα πολυμερή για την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων

# **8. Βιβλιογραφία**

* Abhari N., Madadlou A., Dini A., Hosseoni naveh O. (2017). Textural and cargo release attributes of trisodium citrate cross-linked starch hydrogel. Food Chemistry,214, 16-24
* Ahmed E.M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. Journal of advanced research, 6(2), 105–121.
* Bai C., Zhang S., Huang L., Wang H., Wang W., Ye Q. (2015). Starch-based hydrogel loading with carbendazim forcontrolled-release and water absorption. Carbohydrate Polymers, 125, 376-383
* Bastioli C. (2005) Handbook of Biodegradable Polymers. Rapra Technology Limited, Strawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK
* Belitz H.-D., Grosch W., Schieberle P. (2009) Food Chemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
* Ben Ammar N.E., Barbouche M. & Hamzaoui A.H. (2019). Historical view of hydrogel characterization. In: Chen Y. (eds) Hydrogels Based on Natural Polymers. Elsevier.
* Biduski B., Silva W.M., Colussi R., Hala S.L., Lim L., Dias Á.R. & Zavareze E.D. (2018). Starch hydrogels: The influence of the amylose content and gelatinization method. International journal of biological macromolecules, 113, 443-449
* Bodenberger N., Kubiczek D., Abrosimova I., Scharm A., Kipper F., Walther P., Rosenau F. (2016). Evaluation of methods for pore generation and their influence on physio-chemical properties of a protein-based hydrogel. Biotechnology Reports, 12, 6- 12
* Cao, D., Zhang, Y., Cui, Z., Du, Y., & Shi, Z. (2017). New strategy for design and fabrication of polymer hydrogel with tunable porosity as artificial corneal skirt. Materials Science and Engineering: C, 70, 665–672
* El-Mohdy H.L.A., Hegazy E.A., El-Nesr E.M., El-Wahab M.A. (2016).Synthesis, characterization and properties of radiation-induced Starch/(EG-co-MAA) hydrogels. Arabian Journal of Chemistry, 9, S1627-S1635
* Ganji F., Vasheghani-Farahani S., Vasheghani-Farahani E. (2010). Theoretical Description of Hydrogel Swelling: Α Review. Iranian Polymer Journal, 19 (5), 375- 39
* Gibas I., & Janik H. (2010). Review: synthetic polymer hydrogels for biomedical applications. Chemistry & Chemical Technology, 4(4), 297-304.
* Gulrez S.K.H., Al-Assaf S.Phillips G. (2011). Progress in Molecular and Environmental Bioengineering- From Analysis and Modeling to Technology Applications In : Hydrogels: Methods of Preparation, Characterisation and Applications , 5 In Tech
* Gyles D.A., Castro L. D., Carréra J.O., Costa R.M.R. (2017). A review of the designs and prominent biomedical advances of natural and synthetic hydrogels formulations. European Polymer Journal, 88, 373-392
* Hoffman A.S. (2012). Hydrogels for biomedical applications. Advanced Drug Delivery Reviews, 64, 18-23
* Ismail H., Irani M. & Ahmad Z. (2013). Starch-Based Hydrogels: Present Status and Applications. International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 62(7), 411-42
* Karageorgiou V. & Kaplan D. (2005). Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. Biomaterials, 26, 5474-5491
* Konstantakos, S., Marinopoulou, A., Papaemmanouil, S., Emmanouilidou, M., Karamalaki, M., Kolothas, E., Saridou, E., Papastergiadis, E., & Karageorgiou, V. (2019). Preparation of model starch complex hydrogels. Food Hydrocolloids, 96, 365–372.
* Lee K.Y. & Mooney D.J. (2001). Hydrogels for tissue engineering. Chemical Reviews, 101(7), 1869-1879
* Li B., Wang L., Li D., Chiu Y., Zhang Z., Shi J., Chen X., Mao Z. (2009). Physical properties and loading capacity of starch-based microparticles crosslinked with trisodium trimetaphosphate. Journal of Food Engineering, 92, 255-260
* Li B., Wang L., Li D., Chiu Y., Zhang Z., Shi J., Chen X., Mao Z. (2009). Physical properties and loading capacity of starch-based microparticles crosslinked with trisodium trimetaphosphate. Journal of Food Engineering, 92, 255-260
* Ngoenkam J., Faikrua A., Yasothornsrikul S., Viyoch J. (2010) Potential of an injectable chitosan/starch/β-glycerol phosphate hydrogel for sustaining normal chondrocyte function. International Journal of Pharmaceutics, 391, 115-124
* Ojogbo E., Ogunsona E.O., & Mekonnen T.H. (2020). Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. Materials Today Sustainability, 7-8, 100028.
* Pal K., Banthia A.K., Majumbar D.K. (2008). Effect of heat treatment of starch on the properties of the starch hydrogels. Materials letters, 62, 215-218
* Pashkuleva I., Lopez-Perez P.M., Azevedo H.S., Reis L.R. (2010). Highly porous and interconnected starch-based scaffolds: Production, characterization and surface modification. Materials Science and Engineering C, 30, 981-989
* Shalviri A., Liu Q., Abdekhodaie M.J.,Yu Wu X. (2010). Novel modified starch– xanthan gum hydrogels for controlled drug delivery: Synthesis and characterization. Carbohydrate Polymers, 79, 898-907
* Ullah F., Othman M.B.H., Javed F., Ahmad Z. & Md Akil H. (2015). Classification, Processing and Application of Hydrogels: A Review. Materials Science and Engineering: C, 57, 414–433.
* Varaprasad K., Raghavendra G.M., Jayaramudu T., Yallapu M.M. & Sadiku R.E. (2017). A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications. Materials science & engineering. C, Materials for biological applications, 79, 958-971
* Zhou W., Yang J., Hong Y., Zheng J., Gu Z., Zhang P. (2015) Impact of amylose content on starch physicochemical properties intransgenic sweet potato. Carbohydrate Polymers, 122, 417-42
* Κεφαλάς Π. (2009). Τρόφιμα από σιτηρά. Χημεία-Βιοχημεία-Τεχνολογία. Εκδόσεις Γαρταγάνη. Θεσσαλονίκης. Ελλάς, Ε.Ε.
* Τσιόπτσιας Κ. (2009). Ανάπτυξη νέων σύνθετων υλικών βιοπολυμερούςβιοκεραμικού για εφαρμογές ιστομηχανικής. Διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη