



**ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ &
ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΣΥΝΘΕΤΑ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΕΝΘΕΣΗ
ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ ΣΕ ΜΗΤΡΕΣ ΧΙΤΟΖΑΝΗΣ**

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ

ΠΕΤΡΟΥΛΙΑΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ

ΡΙΤΖΟΥΛΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2011

ΣΥΝΘΕΤΑ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΕΝΘΕΣΗ
ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ ΣΕ ΜΗΤΡΕΣ ΧΙΤΟΖΑΝΗΣ

ΠΕΤΡΟΥΛΙΑΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

Υποβολή Πτυχιακής διατριβής που αποτελεί μέρος των
απαιτήσεων για την απονομή του Πτυχίου του Τμήματος
Τεχνολογίας Τροφίμων του ΤΕΙ Θεσσαλονίκης.

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ

2/2/2011

ΕΙΣΗΓΗΤΗΣ

ΡΙΤΖΟΥΛΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2011

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον εισηγητή της πτυχιακής μου διατριβής κ. Ριζούλη Χρήστο για την πολύτιμη βοήθειά του και καθοδήγηση του καθόλη τη διάρκεια της προετοιμασίας της εργασίας αυτής, καθώς και τους καθηγητές κ. Ραφαηλίδη Στυλιανό και κ. Παπαστεργιάδη Ευθύμιο για την αμέριστη βοήθεια τους κατά τη διεξαγωγή του πειραματικού μέρους.

ΣΥΝΘΕΤΑ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΗ ΥΛΙΚΑ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΕΝΘΕΣΗ
ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ ΣΕ ΜΗΤΡΕΣ ΧΙΤΟΖΑΝΗΣ

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ

ΠΕΤΡΟΥΛΙΑΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ

ΡΙΤΖΟΥΛΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

Α.Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκης, Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων &
Διατροφής, Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, 57400 Θεσσαλονίκη
Τ.Θ. 141

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μικροπορώδη υλικά χιτοζάνης ελεγχόμενου πορώδους παρήχθησαν μέσω μίας διαδικασίας μικροκαλουπώματος από γαλάκτωμα ως εξής: σταγονίδια γαλακτώματος σταθεροποιημένου με δωδεκυλσουλφονικό νάτριο (SDS) ενσωματώθηκαν σε πηκτή χιτοζάνης. Το προκύπτον γαλάκτωμα ελαίου σε πηκτή λυοφιλιώθηκε και τα σταγονίδια του λαδιού στη συνέχεια εκλούσθηκαν από το στερεοποιημένο υλικό, αφήνοντας μικροπόρους στη θέση τους. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) επιβεβαίωσε το συσχετισμό ανάμεσα στο μέγεθος των σταγονιδίων (όπως αυτό προσδιορίστηκε από μετρήσεις σκέδασης φωτός) και τους προκύπτοντες πόρους.

Τα δεδομένα φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) δείχνουν ότι ορισμένες ποσότητες SDS παραμένουν στη διεπιφάνεια μετά την απομάκρυνση του ηλιέλαιου. Η στοιχειακή μικροανάλυση ακτίνων X (EDS) σε συνδυασμό με την χαρτογράφηση του SEM, προτείνουν την ομοιόμορφη κατανομή του SDS στην επιφάνεια των πόρων. Οι μετρήσεις της περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) καταδεικνύουν διάνοιξη της δομής της χιτοζάνης παρουσία SDS, πιθανότατα με την ενσωμάτωση της επιφανειοδραστικής ουσίας στη δομή του πολυμερούς.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	9
2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΧΙΤΙΝΗ ΚΑΙ ΤΗ ΧΙΤΟΖΑΝΗ.....	9
2.2 ΠΗΓΕΣ ΧΙΤΙΝΗΣ.....	11
2.3 ΧΡΗΣΕΙΣ ΧΙΤΟΖΑΝΗΣ.....	12
3. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....	14
4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	15
4.1 ΥΛΙΚΑ.....	15
4.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΧΙΤΟΖΑΝΗΣ.....	15
4.2.1 ΑΠΟΜΕΤΑΛΛΩΣΗ.....	15
4.2.2 ΑΠΟΠΡΩΤΕΙΝΩΣΗ.....	15
4.2.3 ΑΠΟΚΕΤΥΛΙΩΣΗ.....	16
4.3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	16
5. ΣΥΣΚΕΥΕΣ.....	20
5.1 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER-FT-IR(FOURIER TRANSFORM INFARED.....	20
5.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ-SEM /ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (EDS).....	20
5.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ.....	20
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ.....	21
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	32
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	33

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χιτοζάνη, η αποκετυλιωμένη μορφή της χιτίνης, έχει λάβει αξιοσημείωτο ενδιαφέρον από έναν ευρύ αριθμό πεδίων την τελευταία δεκαετία. Μια σειρά πρόσφατων ερευνών επισημαίνουν τη δυναμική της, μεταξύ άλλων, στον τομέα των τροφίμων, στις διαδικασίες απορρόφησης μετάλλων, στη μηχανική οστέινων ιστών και στην παράδοση φαρμάκων. Σαν υλικό η χιτοζάνη μπορεί να διαλυτοποιηθεί σε μικρές τιμές pH ενώ κατέχει ενδιαφέρουσες ικανότητες σχηματισμού υδροπηκτής. Μεγάλη σημασία έχει η ανάπτυξη μικροπορώδους ή νανοπορώδους χιτοζάνης. Για αυτόν τον σκοπό έχουν χρησιμοποιηθεί τεχνικές όπως ο διαχωρισμός που προκαλείται με κρυογονική, η επεξεργασία με υποεγκρίσιμα ρευστά, η ενσωμάτωση μιας κολλοειδούς διασποράς σε διάλυμα χιτοζάνης, ή η αποζήρανση και στη συνέχεια η απομάκρυνση των κολλοειδών μερών.

Η τελευταία στρατηγική έχει προταθεί για τη δημιουργία ενόργανων πορώδων υλικών με τη χρήση κολλοειδών ως προτύπων. Η ίδια λογική έχει χρησιμοποιηθεί προκειμένου να παραχθούν πορώδη υλικά ελεγχόμενου μεγέθους από την προσρόφηση των ενσωματωμένων σταγονιδίων γαλακτώματος. Μελέτες σκέδασης νετρονίων υπέρμικρης γωνίας (USANS) και τομογραφία συγχρότρου για αυτά τα υλικά έχουν αποδείξει ότι (i) υπάρχει άμεση συσχέτιση ανάμεσα στα μικροσταγονίδια και τους επαγόμενους πόρους και (ii) οι πόροι συνδέονται μεταξύ τους καθώς το μικροπορώδες σώμα είναι στην πραγματικότητα ένα δι-συνεχές δίκτυο αέρα-στερεού (Ritzoulis et al. 2010).

Τα μικροπορώδη υλικά με βάση τη χιτοζάνη θα μπορούσαν υποθετικά να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή στηλών χρωματογραφίας, στη σύνδεση μετάλλων, στο υλικό συσκευασίας των τροφίμων ή στην ενσωμάτωση των θρεπτικών συστατικών στις μήτρες

τροφίμων. Η παρούσα εργασία στοχεύει στην εφαρμογή της διαδικασίας μικροένθεσης γαλακτωμάτων για την παραγωγή μικροπορώδους χιτοζάνης. Η προετοιμασία αυτή αποτελείται από τη διάλυση της χιτοζάνης σε ασθενές οξύ, ανάμειξη με ένα γαλάκτωμα γνωστής κατανομής σταγονοειδούς μεγέθους, αποξήρανση της παραγόμενου gel γαλακτώματος, εξαγωγή του ηλιελαίου με έναν μη-πολικό διαλύτη. Προκειμένου να συμβατοποιηθούμε τη θετικά φορτισμένη διαλυμένη χιτοζάνη, τα σταγονίδια γαλακτωματοποιήθηκαν με δωδεκυλσουλφονικό νάτριο (SDS), μια από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες ανιονικές επιφανειοδραστικές ουσίες.

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΧΙΤΙΝΗ ΚΑΙ ΤΗ ΧΙΤΟΖΑΝΗ

Η χιτίνη είναι ένα μη τοξικό πολυμερές με υψηλό μοριακό βάρος και μετά την κυτταρίνη, είναι ο πιο κοινά διαδεδομένος πολυσακχαρίτης στο περιβάλλον. Η χιτίνη παρουσιάζει ιδιαίτερες χημικές και βιολογικές ιδιότητες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε βιομηχανικές και ιατρικές εφαρμογές. Η χιτοζάνη προέρχεται από το φυσικό προϊόν χιτίνη που βρίσκεται άφθονο στον εξωσκελετικό σχηματισμό των εντόμων και των οστρακοειδών (www.3dchem.com).

Η χιτίνη είναι ένα πολυμερές και θεωρείται ότι είναι υποπροϊόν της κυτταρίνης γιατί και τα δύο έχουν παρόμοια χημική δομή. Η κυτταρίνη περιέχει μια υδροξύ ομάδα και η χιτίνη περιέχει ακεταμίδιο (www.essortment.com).



Σχήμα 1: χιτίνη εμπορίου

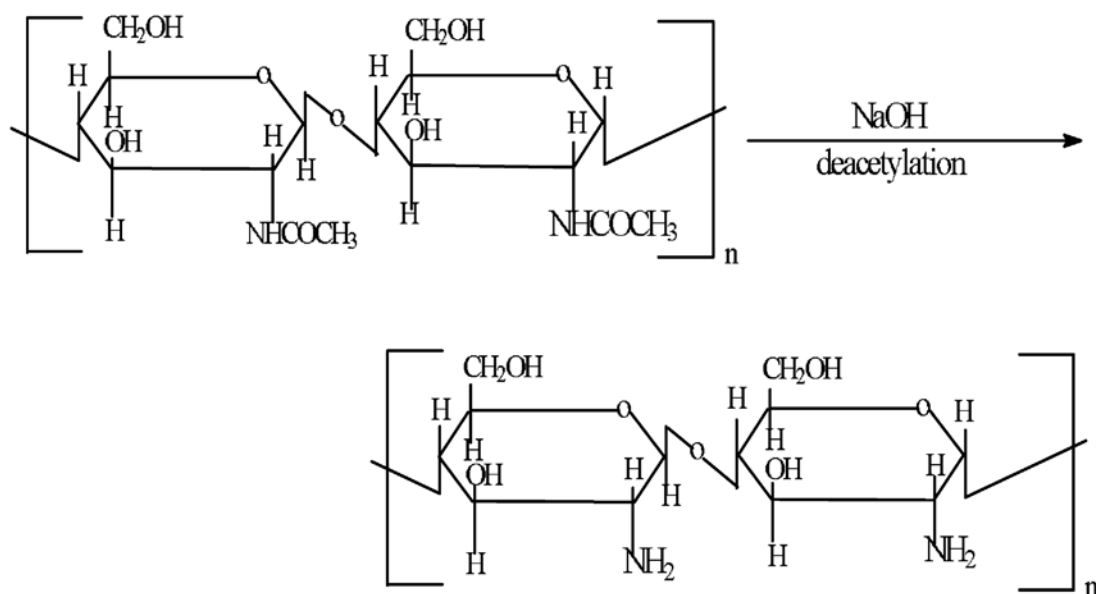
(www.3dchem.com)

Η χιτοζάνη προέρχεται από την αποκετυλίωση της α-χιτίνης με 40-50% υδατικά διαλύματα αλκαλίων, υδροξείδιο του νατρίου στους 120 ° – 150 ° C υπό ετερογενείς συνθήκες. Η β-χιτίνη (που προέρχεται από τα καλαμάρια) είναι πιο επιρρεπής στην αντίδραση της αποκετυλίωσης λόγω των σχετικά αδύναμων διαμοριακών δυνάμεων και επιπλέον τείνει να δίνει στη χιτοζάνη ένα ελαφρύ μαύρισμα στο χρώμα

υπό παρόμοιες συνθήκες. Ορισμένοι μύκητες περιέχουν χιτοζάνη, η οποία θεωρείται ότι διαμορφώνεται από τη δράση των αποκετυλασών της χιτίνης και η χιτοζάνη απομονώνεται από τα κυτταρικά τοιχώματα (Kurita,2006).

Η χιτίνη και η χιτοζάνη έχουν παρόμοια χημική δομή. Η χιτίνη αποτελείται από μια γραμμική αλυσίδα ακετυλογλυκοζαμινικών ομάδων και είναι τελείως αδιάλυτη στο νερό. Η χιτοζάνη λαμβάνεται από την απομάκρυνση επαρκών ακετυλικών ομάδων ($\text{CH}_3\text{-CO}$) από το οργανικό μόριο και τη καθιστά διαλυτή στα αραιά οξέα. Αυτή η διαδικασία, που ονομάζεται αποκετυλίωση, δίνει στην χιτοζάνη κατιονικό χαρακτήρα σε όξινο περιβάλλον (www.vanderbuilt.com)

Η οικογένεια των χιτοζανών μπορεί να καταταχτεί σε τρεις κατηγορίες: α)στις χιτοζάνες που προέρχονται από χιτίνη με αποκετυλίωση κάτω από ετερογενής συνθήκες, β)στις χιτοζάνες που προέρχονται από χιτίνη με αποκετυλίωση κάτω από ομοιογενείς συνθήκες και γ)στις χιτοζάνες που προέρχονται από χιτίνη με N-ακετυλίωση κάτω από ομοιογενείς συνθήκες (Brine et al,1982)



Σχήμα 2: Αντίδραση αποκετυλίωσης παρουσία πυκνού NaOH (www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/okuyama/Research/chem1.gif)

Οι ιδιότητες της χιτίνης περιλαμβάνουν τη μη τοξικότητα, την προσρόφηση ιόντων μετάλλου, την πήξη διαλυμένων ουσιών καθώς και βιολογικές δραστηριότητες. Οι ιδιότητες αυτές είναι αρκετά συμφέρουσες για νέες βιοτεχνολογικές εφαρμογές. Η χιτίνη και η χιτοζάνη θεωρούνται βιολειτουργικά πολυμερή που έχουν μεγαλύτερο δυναμικό από την κυτταρίνη σε πολλούς τομείς και το σημαντικό είναι ότι όχι μόνο έχουν άφθονους πόρους αλλά είναι ένα είδος πολυμερικών υλικών που είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Επιπλέον η παρουσία των ακετυλοαμινικών ομάδων είναι ιδιαίτερα επωφελής για τις χημικές τροποποιήσεις για την δημιουργία εξελιγμένων μοριακών δομών.

2.2 ΠΗΓΕΣ ΤΗΣ ΧΙΤΙΝΗΣ

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η χιτίνη είναι ευρέως διαδεδομένη στη φύση. Βρίσκεται στους μύκητες, στα φύκια, στα πρωτόζωα, στα μαλάκια και στα οστρακοειδή. Από πρακτικής άποψης, τα κελύφη των θαλάσσιων μαλακόστρακων όπως τα καβούρια και οι γαρίδες είναι διαθέσιμα στη βιομηχανία επεξεργασίας θαλασσινών και χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χιτίνης. Τα κελύφη περιέχουν 15-40% χιτίνη, 1.2-40% πρωτεΐνες και 20-50% ανθρακικό ασβέστιο. Χρωστικές ουσίες και άλλα μεταλλικά άλατα βρίσκονται σε μικρές ποσότητες. Άλλες πιθανές πηγές παραγωγής χιτίνης είναι τα μύδια, τα στρείδια, τα έντομα και οι μύκητες.

Η χιτίνη συνδέεται με ουσίες που βρίσκονται στην επιφάνεια των καβουριών και των γαρίδων και μερικά τμήματα των πολυπεπτιδίων ενώνονται ομοιοπολικά με ένα μικρό αριθμό C-2 αμινομάδων. Πάνω από όλα όμως, η χιτίνη δεν είναι διαλυτή στους συνηθισμένους διαλύτες και αυτό καθιστά το διαλύτη μέθοδο εκχύλισης (Kurita,2006).

Πίνακας 1: περιεχόμενο διάφορων οστρακοειδών σε χιτίνη

ΠΗΓΗ	ΧΙΤΙΝΗ%
επιφάνεια καβουριού	15-30
επιφάνεια γαρίδας	30-40
επιφάνεια καλαμαριού	20-40
επιφάνεια στρειδιών	3-6
επιφάνεια εντόμων	5-25
μύκητες κυτταρικού τοιχώματος	10-25

(Kurita,2006)

2.3 ΧΡΗΣΕΙΣ ΤΗΣ ΧΙΤΟΖΑΝΗΣ

Η χιτοζάνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί α) στην Ιατρική, β) στην βιομηχανία τροφίμων, γ)στην επεξεργασία νερού, δ)στην γεωργία, ε) στην βιοτεχνολογία, στ)στην αισθητική, ζ)στην παραγωγή χαρτοπολλτού η) στις μεμβράνες και θ) στην διατροφολογία. Πιο συγκεκριμένα:

α) Στην Ιατρική, οι ιδιότητες της χιτοζάνης επιτρέπουν την ταχεία πήξη του αίματος και έχουν αποκτήσει έγκριση στις Η.Π.Α. Επίσης, έχει χρησιμότητα στου επιδέσμους, στα τεχνητά αιμοφόρα αγγεία, χρησιμοποιείται ως αιμοστατικό και στον έλεγχο της χοληστερόλης του αίματος, στο τεχνητό δέρμα, στην οστεοπόρωση και τέλος η χιτοζάνη χρησιμεύει στην δημιουργία φακών επαφής στην οφθαλμιατρική και επίσης βοηθάει στην αναστολή της πέτρας στην οδοντιατρική.

β) Στην βιομηχανία τροφίμων, η χιτοζάνη βοηθάει στην απομάκρυνση των στερεών και των οξέων, χρησιμοποιείται ως συντηρητικό, ως σταθεροποιητής χρώματος και τέλος ως πρόσθετο ζωοτροφών.

γ) Στην επεξεργασία νερού, η χιτοζάνη παίρνει μέρος στη διαδικασία της διήθησης. Προκαλεί ίζημα μικροσωματιδίων και στη συνέχεια κατά τη

διάρκεια της διήθησης με άμμο, απομακρύνεται μαζί με το ίζημα. Επίσης, η χιτοζάνη απομακρύνει το φώσφορο, τα βαρέα μέταλλα και τα λίπη από το νερό. Η διήθηση με άμμο μπορεί να απομακρύνει το 50% της θολότητας ενώ μαζί με τη χιτοζάνη μπορεί να απομακρύνει το 99% της θολότητας.

δ) Στην γεωργία, η χιτοζάνη χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό της ανάπτυξης των φυτών καθώς είναι μια ουσία που αυξάνει την ικανότητα των φυτών στην αντιμετώπιση των μυκητιάσεων. Έχει εγκριθεί για χρήση για πολλά φυτά σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους που προορίζονται για εμπορική εκμετάλλευση.

ε) Στην βιοτεχνολογία, η χιτοζάνη χρησιμοποιείται ως ένζυμο ακινητοποίησης, παίρνει μέρος στο διαχωρισμό των πρωτεϊνών, λαμβάνει χώρα στην χρωματογραφία και χρησιμοποιείται ως γλυκόζη ηλεκτροδίου.

στ) Στην αισθητική, η χιτοζάνη περιέχεται στη σκόνη μακιγιάζ, στα βερνίκια, στις κρέμες ενυδάτωσης, στις lotion μάνιου, στις κρέμες προσώπου, χεριών και σώματος, στην οδοντόπαστα και στους αφρούς μαλλιών.

ζ) Στην παραγωγή χαρτοπολτού, η χιτοζάνη περιέχεται στο φωτογραφικό και στο αυτογραφικό χαρτί.

η) Στις μεμβράνες, η χιτοζάνη παίρνει μέρος στην αντίστροφη ώσμωση, στον έλεγχο διαπερατότητας και στο διαχωρισμό του διαλύτη.

θ) Στην διατροφολογία, η χιτοζάνη πωλείται στα φαρμακεία σε μορφή ταμπλέτας ως λιποδιαλύτης. Σκοπός της είναι να απομακρύνει το λίπος από το πεπτικό σύστημα και τελικώς να το αποβάλλει από τον οργανισμό. Η χιτοζάνη αφαιρεί 10 θερμίδες την ημέρα από την διατροφή του ατόμου.

(www.3dchem.com)

3. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Σκοπός της πτυχιακής εργασίας είναι η δημιουργία σύνθετων μικροπορώδων υλικών από μικροένθεση γαλακτωμάτων σε μήτρες χιτοζάνης. Αυτό πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια συσκευών και πιο συγκεκριμένα με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, με τη συσκευή κοκκομετρικής ανάλυσης με σκέδαση φωτός, με το δυναμικό θερμικό αναλυτή, με το σαρωτή διαφορικής θερμιδομετρίας και με το φασματομέτρο υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier.

4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1 ΥΛΙΚΑ

Η χιτίνη από τα όστρακα των καβουριών προέρχεται από τη Sigma (Sigma-Aldrich, St Louis, MO). Το SDS ($\geq 99.0\%$) προέρχεται από τη Fluka (Sigma-Aldrich, St Louis, MO). Τα σφαιρίδια του υδροξειδίου του νατρίου και το ν-εξάνιο ($\geq 98.0\%$) ελήφθησαν από τη Merck (Merck, Darmstadt, Γερμανία). Το διάλυμα του υδροχλωρικού (37%) και του οξικού οξέος ελήφθησαν από τη Carlo Erba (Carlo Erba, Rodano, Ιταλία). Το ηλιέλαιο αγοράστηκε από τοπικό σούπερ μάρκετ. Αποσταγμένο νερό χρησιμοποιήθηκε για όλα τα σκευάσματα.

4.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΧΙΤΟΖΑΝΗΣ

4.2.1 ΑΠΟΜΕΤΑΛΛΩΣΗ

Κατά την διαδικασία της απομετάλλωσης 200g “πράσινης” (μη επεξεργασμένης) χιτίνης τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη των 2,5 L και προστέθηκαν 1500ml 1,2M. Αναδεύτηκαν μηχανικά σε εξωτερικό αναδευτήρα για 2h και στο τέλος του σταδίου αυτού η χιτίνη ξεπλύθηκε. Στην υγρή χιτίνη προστέθηκαν 1200ml HCl 1,2M και ακολούθησε μηχανική ανάδευση σε εξωτερικό αναδευτήρα για 2h. Ύστερα προστέθηκαν 1000ml HCl 1,2M και ακολούθησε μηχανική ανάδευση σε εξωτερικό αναδευτήρα για 2h, φιλτράρισμα και ξέπλυμα μέχρι το pH να ανέβει περίπου στο 3.

4.2.2 ΑΠΟΠΡΩΤΕΙΝΩΣΗ

Πραγματοποιήθηκε σε 2 φάσεις: α) προστέθηκαν 1000ml NaOH στο στραγγισμένο απομεταλλωμένο προϊόν, εισήχθησαν στην κωνική φιάλη και ακολούθησε μηχανική ανάδευση σε εξωτερικό αναδευτήρα για 2h, β) στη δεύτερη φάση παρατηρήθηκε αφρισμός(αποχώρηση

πρωτεϊνών από την χιτίνη). Ο αφρός απομακρύνθηκε με προσθήκη απιονισμένου νερού και ξεχειλίσε από την κωνική φιάλη. Έπειτα στραγγίστηκε.

Κατόπιν προστέθηκαν στο στραγγισμένο προϊόν 1000ml NaOH 1,5M και ακολούθησε ανάδευση για 2h. Μετά ακολούθησε ξέπλυμα με μεγάλες ποσότητες απιονισμένου νερού και ύστερα με διάλυμα HCl 10^{-3} M προκειμένου το pH να έρθει στο 5-6. (υπήρχε προσοχή να μην αποκετυλιωθεί η χιτίνη, αποφεύγοντας την παραμονή σε θερμά αλκαλικά διαλύματα). Η χιτίνη στραγγίστηκε και ξηράθηκε στους 80 °C για αρκετές ώρες.

4.2.3 ΑΠΟΚΕΤΥΛΙΩΣΗ

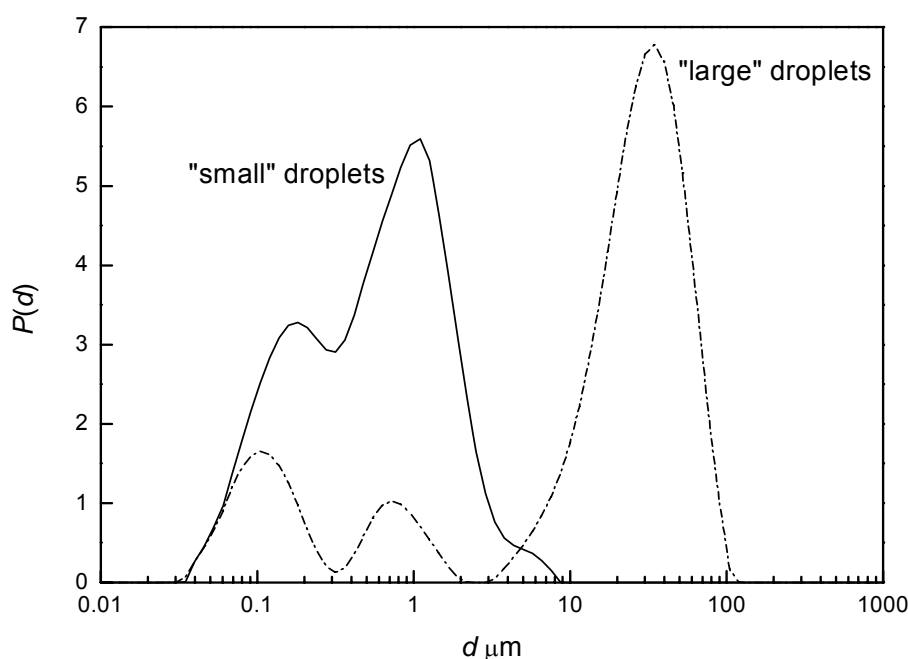
Η χιτίνη διαλύθηκε σε διάλυμα NaOH 60% σε θερμοκρασία 80° C και ακολούθησε ανάδευση για 14 ώρες, ώστε να αποβάλλει περισσότερο νερό και στη συνέχεια ξηράθηκε υπό κενό στους 65 ° C για 12 ώρες. Η χιτοζάνη που προέκυψε πλύθηκε με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια με HCL 10^{-3} μέχρι το pH να φτάσει 6 και στη συνέχεια πλύθηκε πάλι με απιονισμένο νερό. Ο βαθμός αποκετυλίωσης υπολογίστηκε στο 70%.

4.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΜΙΚΡΟΠΟΡΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Προετοιμασία γαλακτωμάτων: Το θειικό άλας νατρίου SDS διαλύθηκε σε 5% οξικό οξύ υδατικού διαλύματος συγκέντρωσης 2.5% SDS. Το ηλιέλαιο προστέθηκε στο υδατικό διάλυμα υπό μαγνητική ανάδευση, προκειμένου να παρασκευασθεί αδρομερές γαλάκτωμα (πρόμιγμα) κλάσματος όγκου διεσπαρμένης φάσης $\varphi = 0.4$. Το πρόμιγμα ομογενοποιήθηκε περαιτέρω σε ομογενοποιητή υπερήχων Hielscher UP-9 100H (Dr Hielscher, Teltow, Γερμανία) ή σε εργαστηριακό ομογενοποιητή Ultra-Turrax (Janke und Kunkel, Staufen, Γερμανία) ανάλογα με την επιθυμητή κατανομή μεγέθους των σταγονιδίων. Η

κατανομή του μεγέθους των σταγονιδίων προσδιορίζεται με τη χρήση του μηχανήματος Malvern Mastersizer 2000 της εταιρίας Malvern Instruments, Malvern, UK.

Στο σχήμα 3 έχουν ληφθεί δύο σερτ γαλακτωμάτων: α) γαλακτώματα μιας σταγόνας μεγέθους 1 μm (μικρά σταγονίδια) και β) γαλακτώματα μιας σταγόνας μεγέθους 35 μm (μεγάλα σταγονίδια).



Σχήμα 3: Καμπύλες κατανομής μεγεθών «μικρών» και «μεγάλων» σταγονιδίων

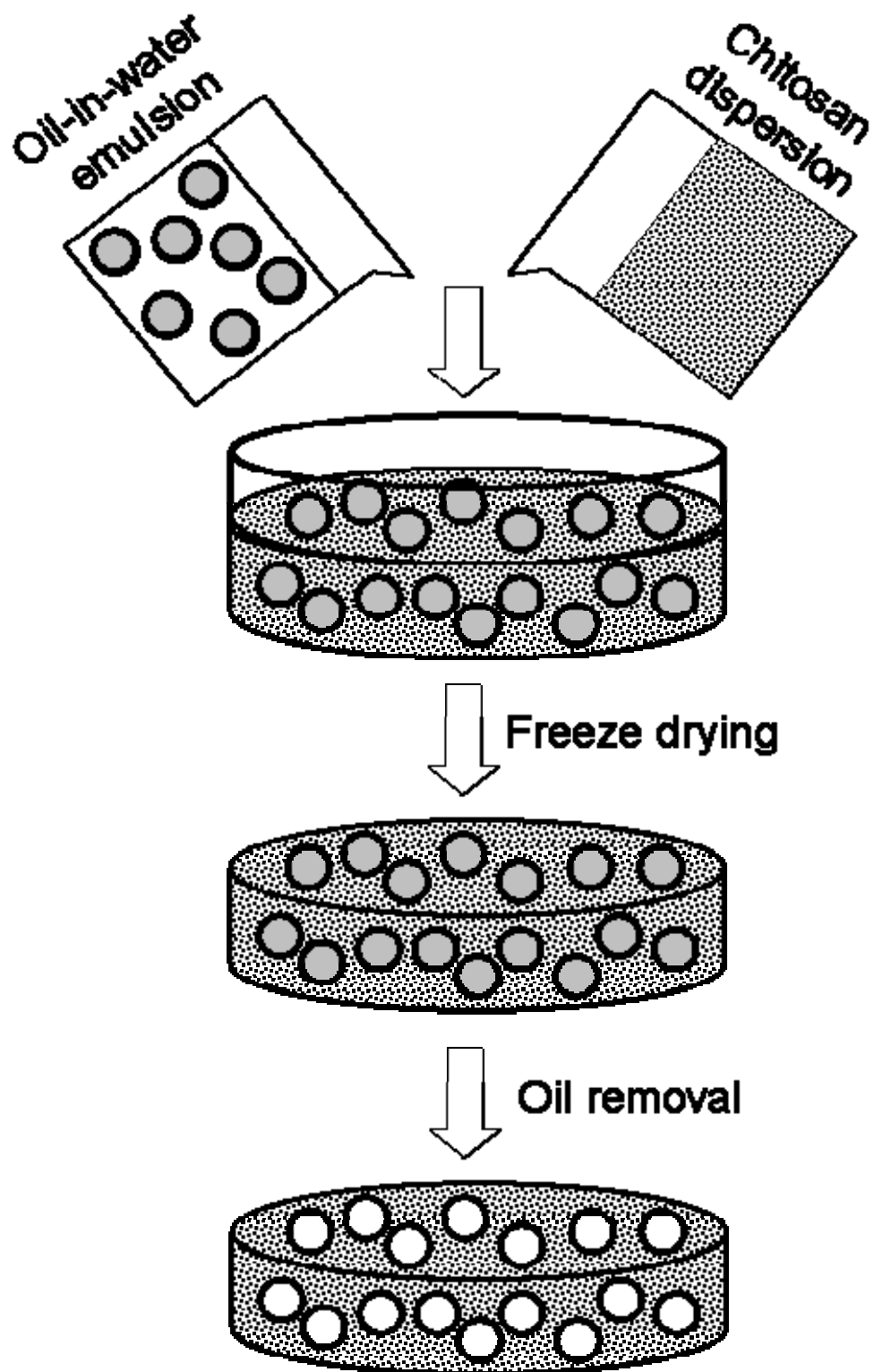
Προετοιμασία μικροπορώδων υλικών: στη χιτοζάνη προστέθηκε 5% οξικό οξύ υδατικού διαλύματος, ώστε η διασπορά χιτοζάνης να ανέλθει στο 10% και στη συνέχεια υπό μαγνητική ανάδευση για 24 ώρες. Το προκύπτον gel κοσκινίστηκε ώστε να απομακρυνθούν τα μη διαλυμένα στερεά και το τελικό διαφανές διάλυμα χρησιμοποιήθηκε ως απόθεμα για την επόμενη προετοιμασία. Τα δείγματα, σύμφωνα με τη μελέτη στη παρούσα εργασία παρουσιάζονται στο πίνακα 2.

Πίνακας 2: πειραματικά δεδομένα σύμφωνα με τη μελέτη.

Δείγματα	Διάλυμα χιτοζάνης	Διάλυμα SDS	Γαλάκτωμα SDS- “μεγάλες” σταγόνες	Γαλάκτωμα SDS- “μικρές” σταγόνες
A	30g	-	-	-
B	20g	10g	-	-
C	20g	-	10g	-
D	20g	-	-	10g

Τα δείγματα κατασκευάστηκαν μέσω της ανάμιξης σε τριβλίο Petri α) υδατικού διαλύματος χιτοζάνης, β) υδατικού διαλύματος χιτοζάνης με 2.5% SDS, γ) υδατικού διαλύματος χιτοζάνης με γαλακτώματα είτε με μικρά , είτε με μεγάλα σταγονίδια. Όλα τα υδατικά συστήματα περιλαμβάνουν 5% οξικό οξύ. Τα δείγματα στο τριβλίο Petri αναμίχθηκαν με μια γυάλινη ράβδο και στη συνέχεια καταψύχθηκαν και λυοφιλιώθηκαν. Το ηλιέλαιο αφαιρέθηκε από τα γαλακτώματα της χιτοζάνης με τη μέθοδο Soxhlet (7 επαναφορές). Τα δείγματα στέγνωσαν για 12 ώρες και στη συνέχεια σφραγίστηκαν και αποθηκεύτηκαν. Σε μια παρόμοια διαδικασία, τα διαλύματα (όχι των γαλακτωμάτων), που περιείχαν SDS σε 5% οξικό οξύ, ήταν αναμιγμένα με τα διαλύματα χιτοζάνης και τα προκύπτοντα λυοφιλομόνα υλικά σφραγίστηκαν και αποθηκεύτηκαν. (το στάδιο της εκχύλισης Soxhlet δεν εφαρμόστηκε, καθώς τα δείγματα αυτά δεν περιείχαν ηλιέλαιο).

Το σχήμα 4 είναι μια αναπαράσταση της πορογεννητικής διαδικασίας. Τα σταγονίδια είναι παγιδευμένα σε μήτρα χιτοζάνης και στη συνέχεια απομακρύνθηκαν με τη μέθοδο Soxhlet, αφήνοντας κενούς πόρους στη θέση τους.



Σχήμα 4: Αναπαράσταση της πορογενετικής διαδικασίας.

5. ΣΥΣΚΕΥΕΣ

5.1 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ FOURIER FT-IR (FOURIER TRANSFORM INFARED)

Ο βαθμός αποκετυλίωσης της χιτοζάνης και τα χαρακτηριστικά της σύστασης της χιτοζάνης και των συμπλόκων SDS, μελετήθηκαν με τη βοήθεια του φασματόμετρου μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο Nicolet 380 FT-IR με ένα συναρμολογημένο διαμάντι έξυπνης τροχιάς ATR (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA).

5.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)/ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΗ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ X (EDS)

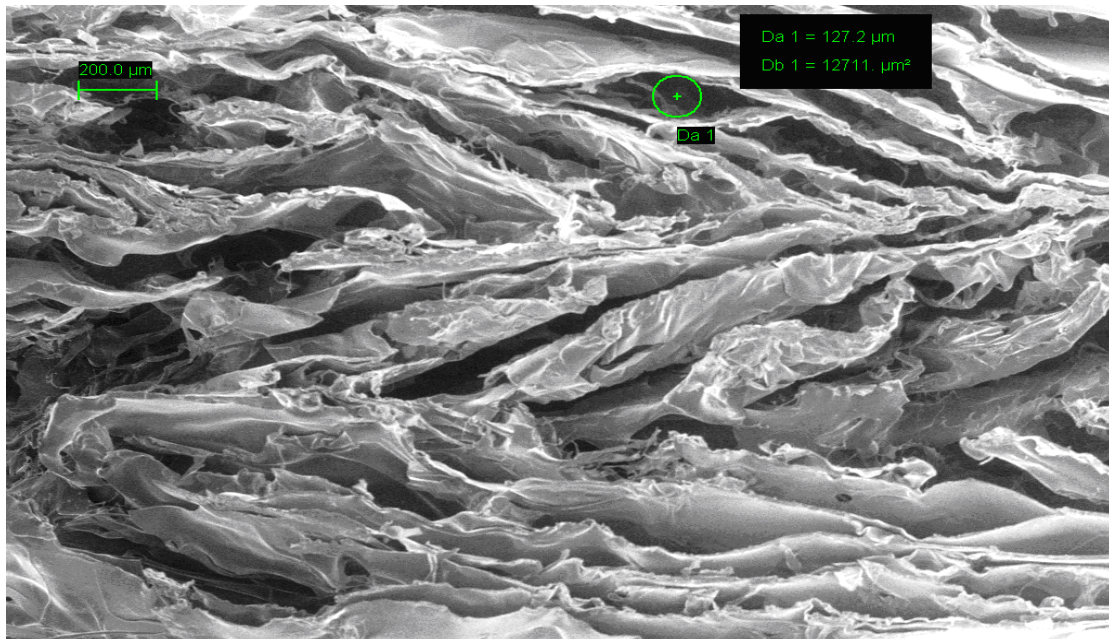
Η μικροδομή των δειγμάτων καταγράφηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της εταιρίας Carl Zeiss, Model EVO 50 XVP, εξοπλισμένο με λυχνία πυρακτώσεως W και λειτούργησε με μεταβλητή πίεση 30Pa , λειτουργική τάση 7kV και απόσταση εργασίας 11-13mm. Η στοιχειακή μικροανάλυση πραγματοποιήθηκε από την στοιχειακή μικροανάλυση ακτίνων X συστήματος EDS της εταιρίας Bruker AXS, model Quantax 200 με έναν ανιχνευτή λάμπης X 4010 (129 eV) υπό τις ίδιες παραμέτρους λειτουργίας, όπως για την απεικόνιση. Τα στοιχεία που μετρήθηκαν ήταν τόσο ποιοτικά αλλά και τόσο ποσοτικά.

5.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (XRD)

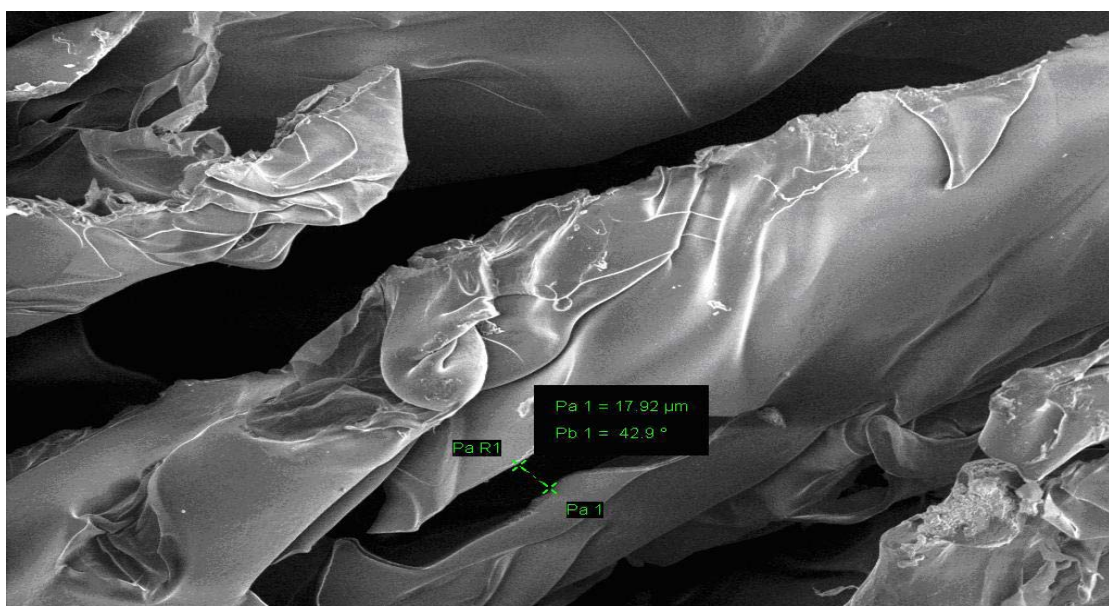
Η κρυσταλλική δομή της χιτοζάνης μελετήθηκε με την περίθλαση ακτίνων X, με ένα διαθλασίμετρο σκόνης της εταιρείας Panalytical , model XPert Pro MPD (Almelo, Ολλανδία), με ακτινοβολία Cu Ka ($\lambda=0.154\text{nm}$) σε 40kV και 55mA. Η περιοχή σάρωσης των $^{\circ}2\theta$ ήταν 6° - 36° και η ταχύτητα σάρωσης ήταν 0.008, το μέγεθος του βήματος ήταν 0.08 και ο χρόνος ανά βήμα ήταν 10.0.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ

Το σχήμα 3 απεικονίζει τα μικρογραφήματα που λήφθηκαν για ένα υλικό φτιαγμένο από καθαρή χιτοζάνη. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5α, η χιτοζάνη οργανώνεται σε μεγάλης κλίμακας παράλληλα φύλλα κατά προσέγγιση 100 μm στο πλάτος, με ένα διαχωρισμό στη σειρά των εκατοντάδων των νανομέτρων ανάμεσα σε κάθε φύλλο χιτοζάνης. Στη μεγέθυνση στο σχήμα 5β, τα φύλλα φαίνονται ομοιογενή και συμπαγή.

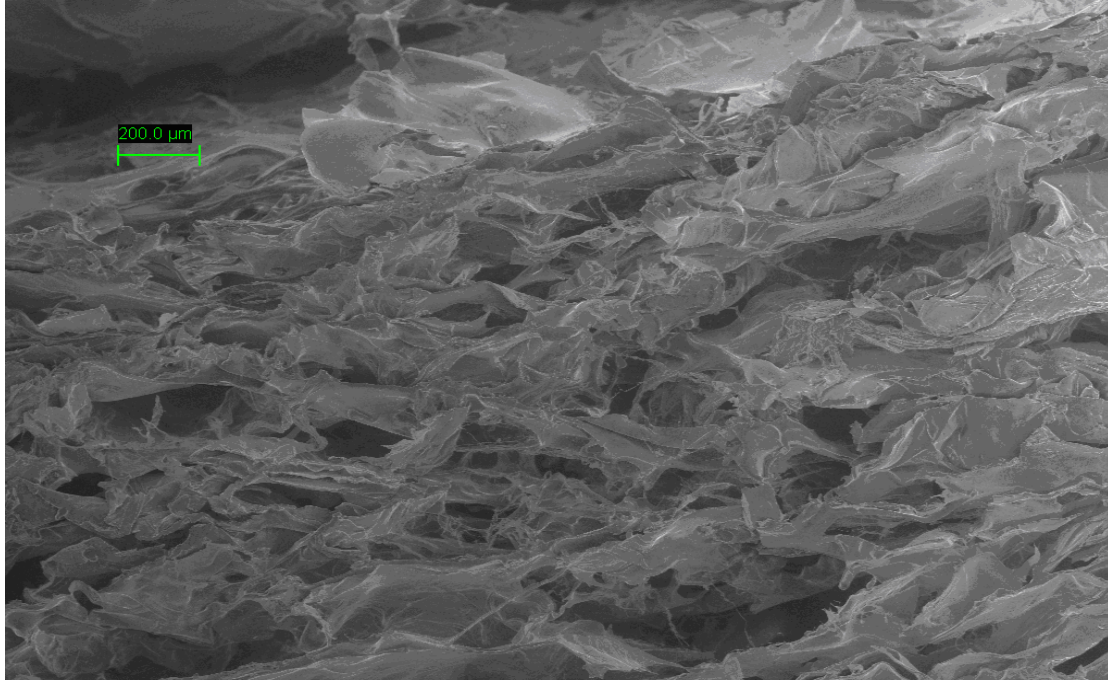


Σχήμα 5α

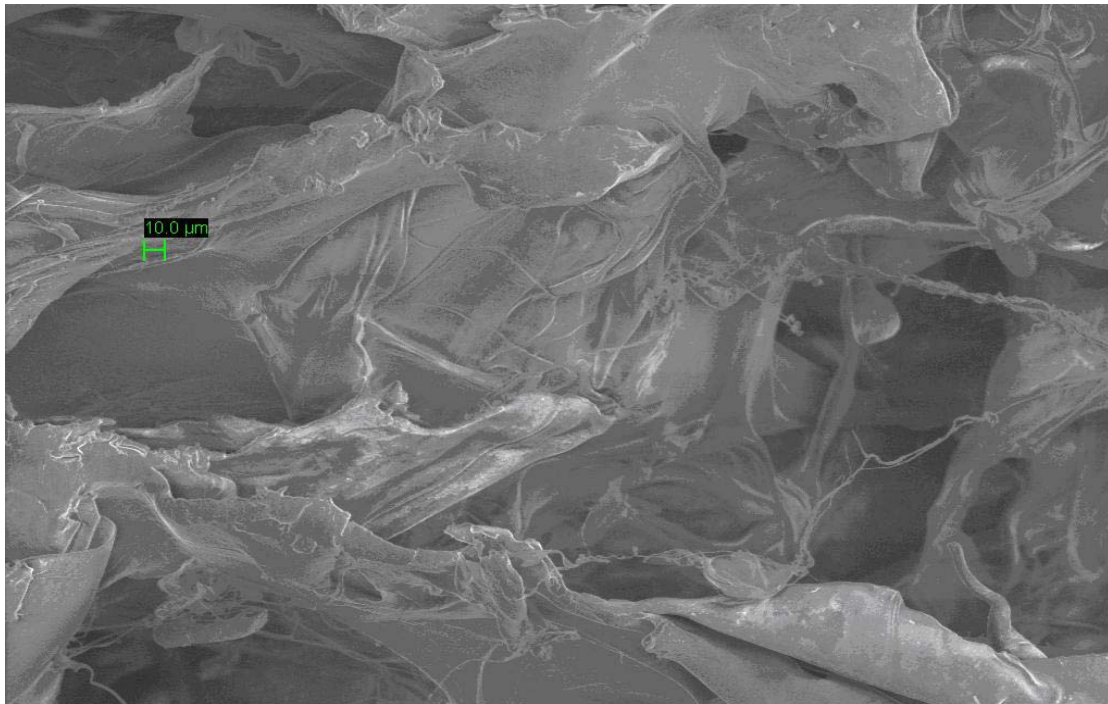


Σχήμα 5β

Η ενσωμάτωση του SDS (σχήμα 6α) οδηγεί σε μια πιο ανώμαλη μορφή με πόρους στο μέγεθος μερικών εκατοντάδων μικρών. Κανένα δομικό χαρακτηριστικό γνώρισμα δεν είναι ορατό κάτω από 10 μm (Σχήμα 6β).



Σχήμα 6α

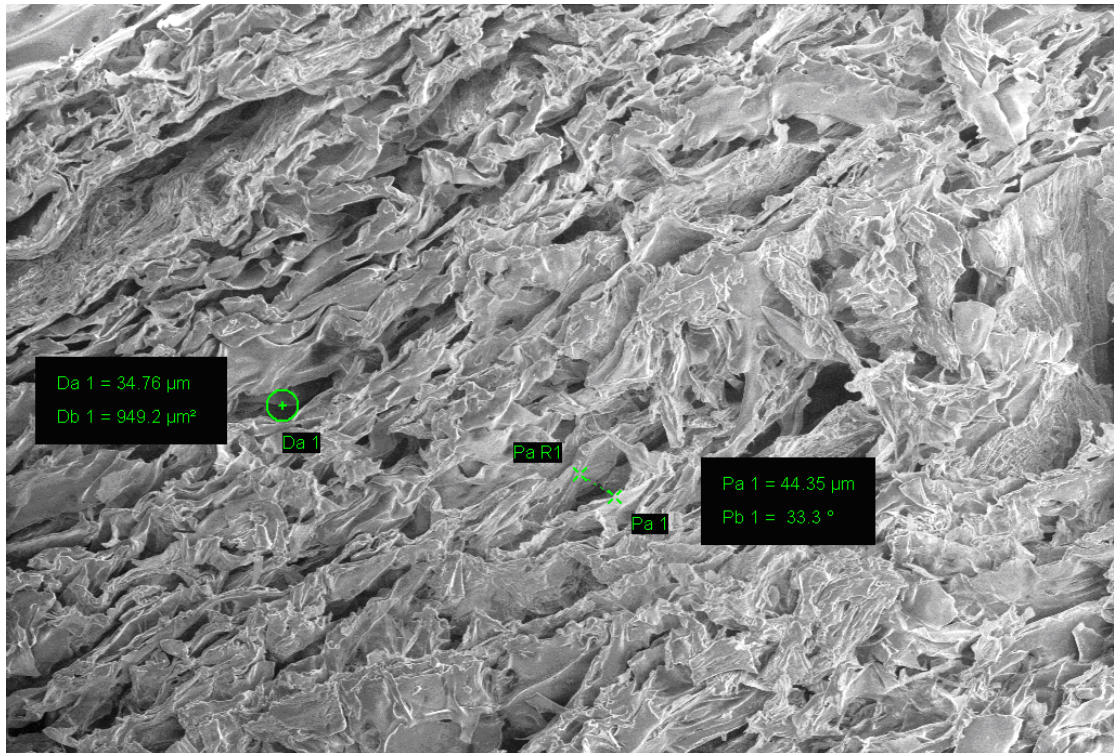


Σχήμα 6β

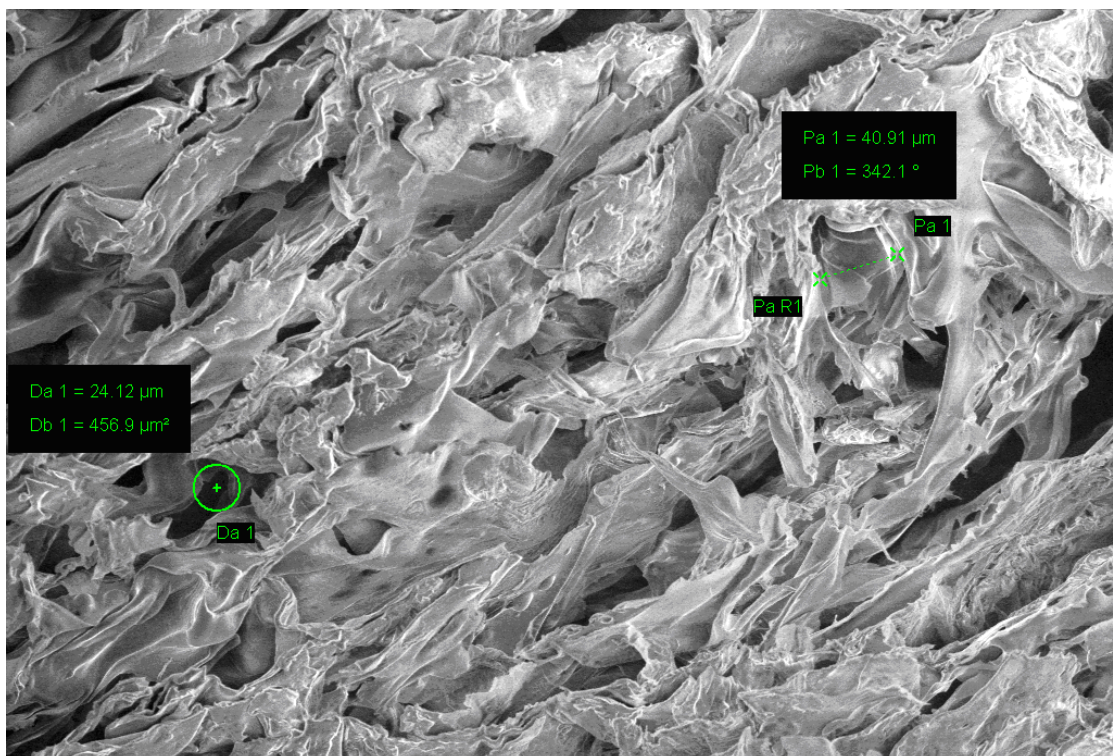
Αναφορικά με τις μεθόδους, γαλακτώματα καλά-χαρακτηρισμένου μεγέθους σταγονιδίων διανομής ενσωματώθηκαν στο υλικό και στη συνέχεια διαχωρίστηκαν με εκχύλιση μετά από τη στερεοποίηση του συστατικού (βλ σχήμα 4 για την περιγραφή της διαδικασίας). Δύο σύνολα γαλακτωμάτων χρησιμοποιήθηκαν, ένα από διανομή σταγονιδίων μεγέθους γύρω στα 35 μm (γαλάκτωμα «μεγάλων» σταγονιδίων, που χρησιμοποιούνται στο σχηματισμό του δείγματος Γ), και ένα από διανομή σταγονιδίων μεγέθους γύρω στο 1 μm (γαλάκτωμα «μικρών» σταγονιδίων, που χρησιμοποιούνται στο σχηματισμό του δείγματος Δ).

Τα μικρογραφήματα που φαίνονται στο Σχήμα 7 αναπαριστούν τα υλικά που παρασκευάστηκαν με την ενσωμάτωση μεγάλων σταγονιδίων σε χιτοζάνη και κατόπιν την προσρόφηση τους από το ενοποιημένο υλικό. Τα προϊόντα φαίνονται αποφλοιωμένα με έναν ποιοτικό τρόπο όμοιο με αυτά που παρήχθησαν χωρίς γαλακτώματα (δείγματα Α και Β). Ενδιαφέρον ωστόσο είναι ότι τα αποφλοιωμένα κομμάτια διαχωρίζονται από διαστήματα πόρων/κενών μεταξύ των 30 μm και 40 μm σε μέγεθος, ακριβώς δηλαδή το μέγεθος των σταγονιδίων που ενσωματώθηκαν αρχικά και εμφανώς μικρότερα σε μέγεθος από τους πόρους μερικών εκατοντάδων μm που παρατηρήθηκαν σε απουσία των σταγονιδίων (Σχήματα 5 κ 6).

Μια σύγκριση μεταξύ των μικρογραφημάτων του σχήματος 7 και του διαγράμματος διανομής του μεγέθους των σταγονιδίων για το δείγμα Γ («μεγάλα σταγονίδια») στο σχήμα 3 υποδηλώνει ότι το πορώδες πρέπει να σχετίζεται με την ενσωμάτωση των λιπαρών σταγονιδίων και τη σχηματοποίησή τους στις μήτρες της χιτοζάνης.



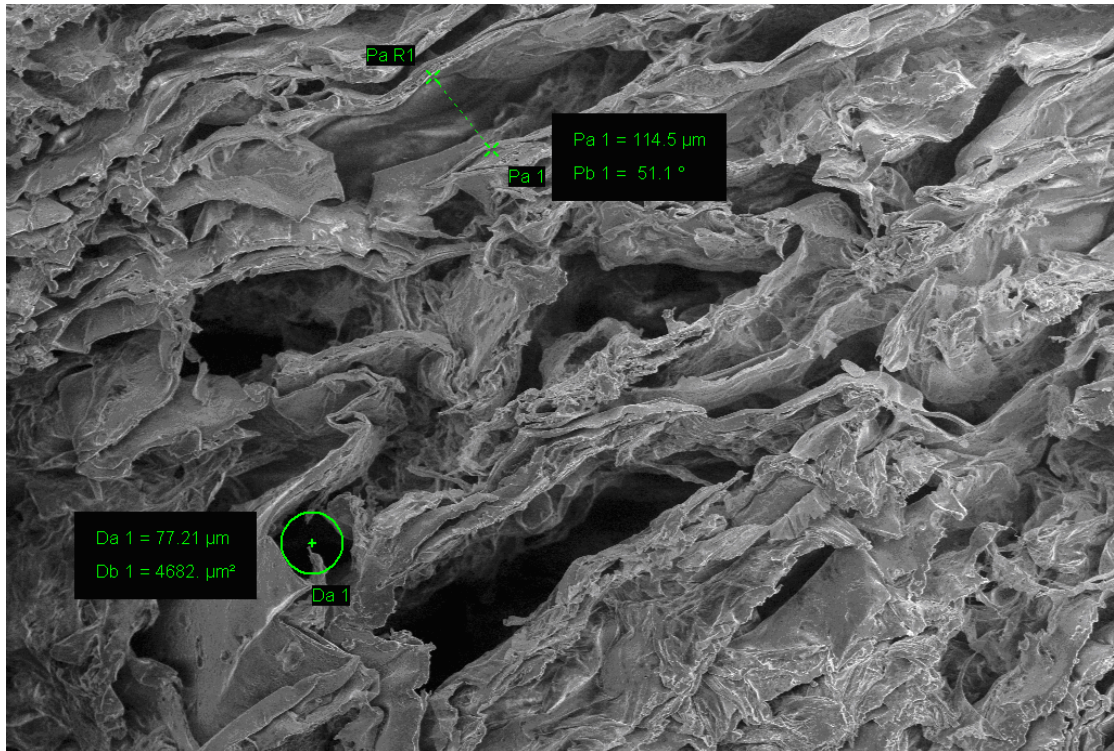
Σχήμα 7α



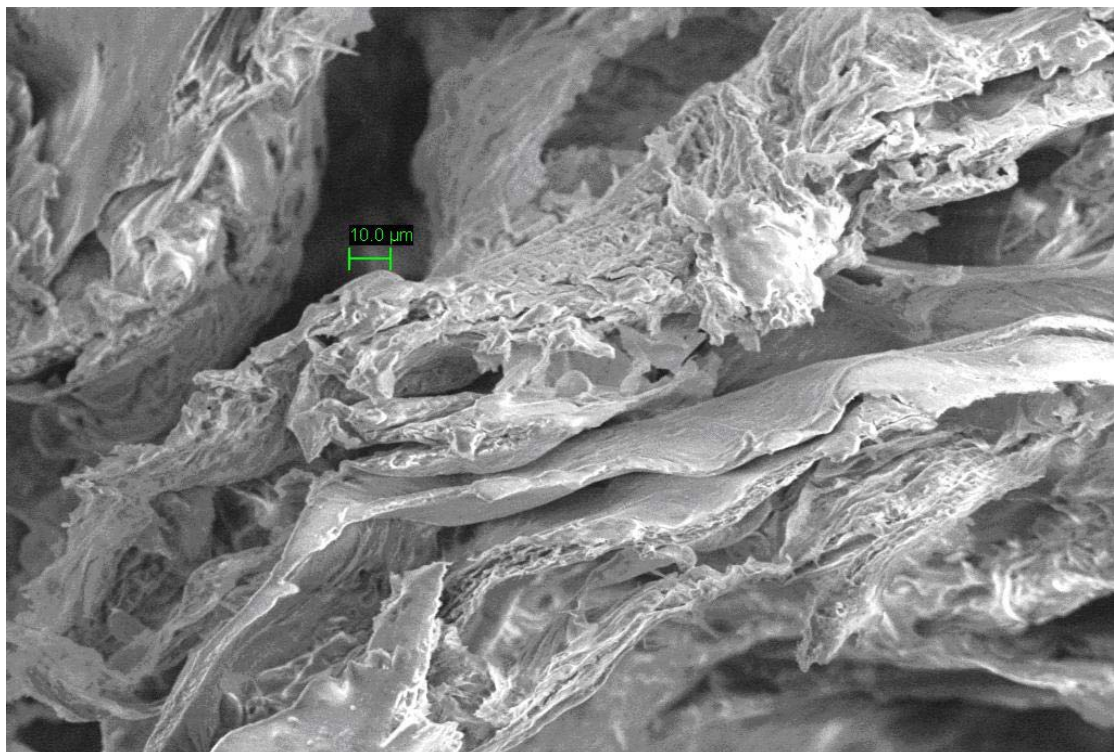
Σχήμα 7β

Η χρήση γαλακτώματος ακόμα μικρότερων σταγονιδίων (δείγμα Δ), αυτή τη φορά με μέγεθος σταγονιδίου γύρω στο 1 μm, έχει ως αποτέλεσμα το υλικό που απεικονίζεται στο Σχήμα 8. Αυτό το υλικό φαίνεται αποφλοιωμένο με τα φύλλα να χωρίζονται από πόρους/ κενά διαστήματα παρόμοια με εκείνα των δειγμάτων Α και Β. Εντούτοις, τα ίδια τα φύλλα είναι τώρα πορώδη, ένα αποτέλεσμα που δεν παρατηρείται στα άλλα δείγματα. Πιο συγκεκριμένα αυτοί οι πόροι είναι της τάξης του μεγέθους ενός ή λίγων μικρών, δηλαδή του ίδιου μεγέθους με τα λιπαρά σταγονίδια που χρησιμοποιήθηκαν στα πορογενετικά πρότυπα. Οι πόροι διακρίνονται εμφανώς σε όλα τα φύλλα σχεδόν και μια μεγαλύτερη μεγέθυνση (Σχήμα 8γ) συλλαμβάνει κάποιες από τις δομικές τους λεπτομέρειες. Οι πόροι είναι πολύ κοντά στο σχήμα με τα πορογεννητικά σωματίδια (Σχήμα 3) με τρόπο όμοιο με αυτόν που παρατηρείται στους πόρους που προκλήθηκαν από σταγονίδια στα σύνθετα υλικά υδροξυαπατίτη-καζεϊνικών (Ritzoulis et al., 2004, Ritzoulis et al., 2005).

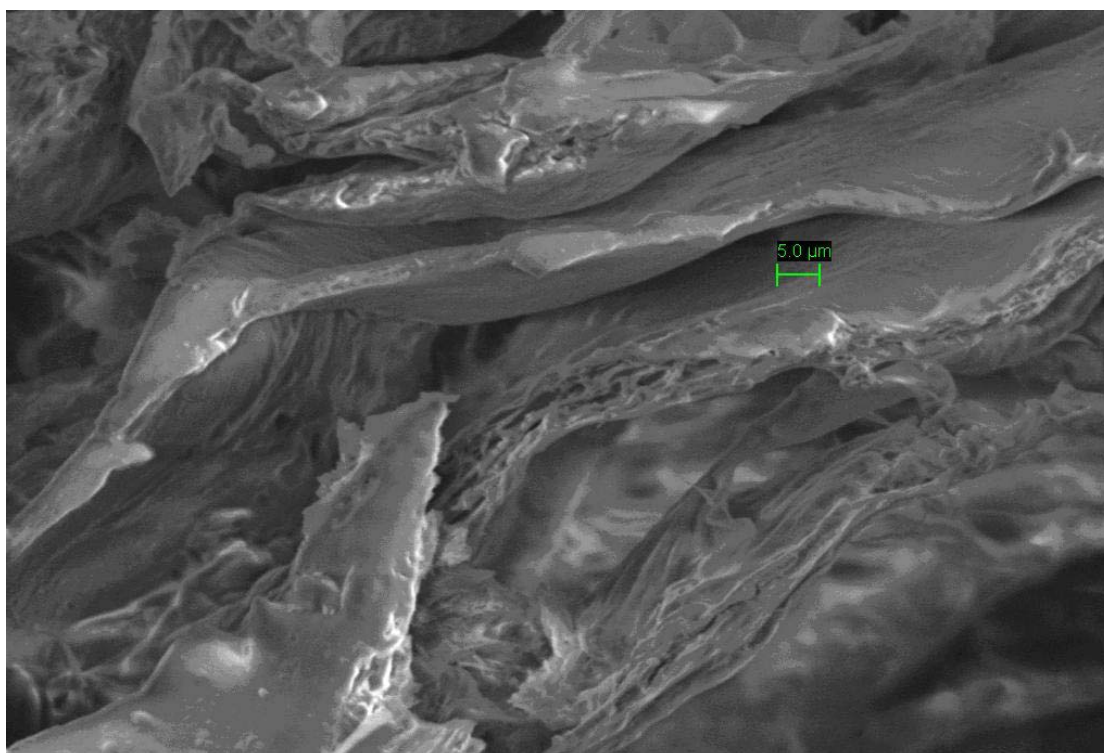
Οι πόροι φαίνονται κατά κάποιο τρόπο επιμηκυμένοι. Υποθετικά αυτό οφείλεται στην ανισοτροπία των πιέσεων που προκλήθηκαν από το φύλλο της χιτοζάνης. Η μελέτη αυτών των ανισοτροπιών στο τοπικό πεδίο των πιέσεων κατά το σχηματισμό των πόρων, είναι ένα πολύ πολύπλοκο θέμα που θα μπορούσε να απασχολήσει μελλοντική έρευνα.



Σχήμα 8α



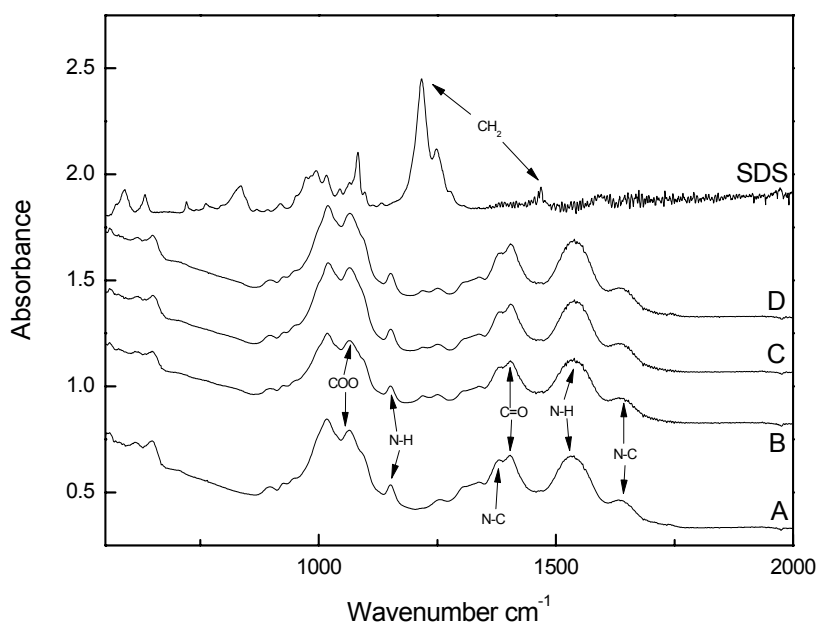
Σχήμα 8β



Σχήμα 8γ

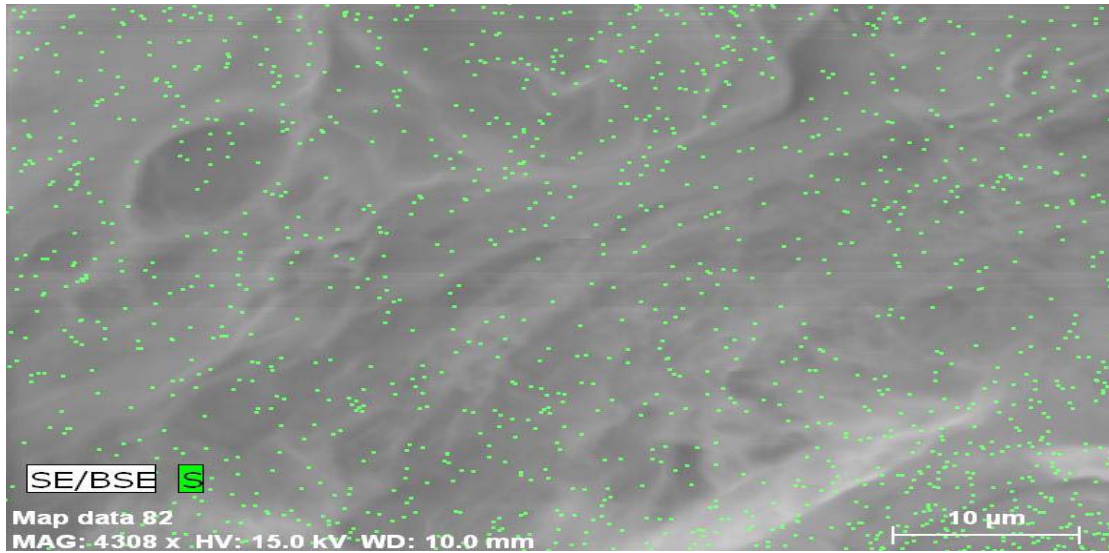
Με χημικούς όρους, η προσκόλληση των αρνητικά φορτισμένων SDS-σταθεροποιημένων σταγονιδίων στις θετικά φορτισμένες μήτρες χιτοζάνης πρέπει προφανώς να αποδοθεί στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Το ερώτημα που προκύπτει αφορά στην κατανομή και την τοπολογία των μορίων του SDS που είτε παραμένουν προσκολλημένα στις μήτρες της χιτοζάνης (δένοντας έτσι το υλικό σε αληθινό σύνθετο) ή προσροφούνται με το ηλιέλαιο. Το σχήμα 9 παρουσιάζει υπέρυθρα φάσματα για τα υπό μελέτη δείγματα, σε σύγκριση με αυτό του καθαρού SDS. Το ίδιο το μέσο επιπολής απορροφά έντονα στα 1218 cm^{-1} and 1467 cm^{-1} , και επίσης 1251 cm^{-1} . Οι πρώτες δύο κορυφές πρέπει να αποδοθούν στις δονήσεις των ομάδων μεθυλενίου της υδροφοβικής αλυσίδας SDS. Η μέγιστη αντιστοιχία στη δόνηση του CH_2 στα 1218 cm^{-1} , παρατηρείται επίσης ισχνά για τα δείγματα Β, Γ, και Δ, αλλά όχι στο δείγμα Α. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα Β, Γ, και Δ ενσωματώνουν ποσότητες του SDS στη

διαμόρφωσή τους, σε αντίθεση με το δείγμα Α, το οποίο περιλαμβάνει μόνο χιτοζάνη και οξικό οξύ. Το SDS που δεσμεύεται στις μήτρες χιτοζάνης βρίσκεται σε συμφωνία με την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Εντούτοις, οι λιγότερο προεξέχουσες κορυφές SDS 1251 cm^{-1} και 1467 cm^{-1} δεν εμφανίζονται στα δείγματα Β, Γ, ή Δ. Ομοίως, οι αδύνατες ταλαντεύουσες δονήσεις CH που προσδιορίζουν τη χιτοζάνη 2782 cm^{-1} , 2916 cm^{-1} , και 2956 cm^{-1} εντείνονται μόνο ελαφρώς με την παρουσία του SDS (στοιχεία που δεν παρουσιάζονται), αν και το ίδιο το SDS απορροφά πολύ έντονα σε αυτά τα κύματα των αριθμών. Τα ανωτέρω υπονοούν ότι ένα ποσό του SDS παραμένει στην πορώδη δομή, αν και η ποσότητά της πρέπει να είναι σχετικά μικρή.

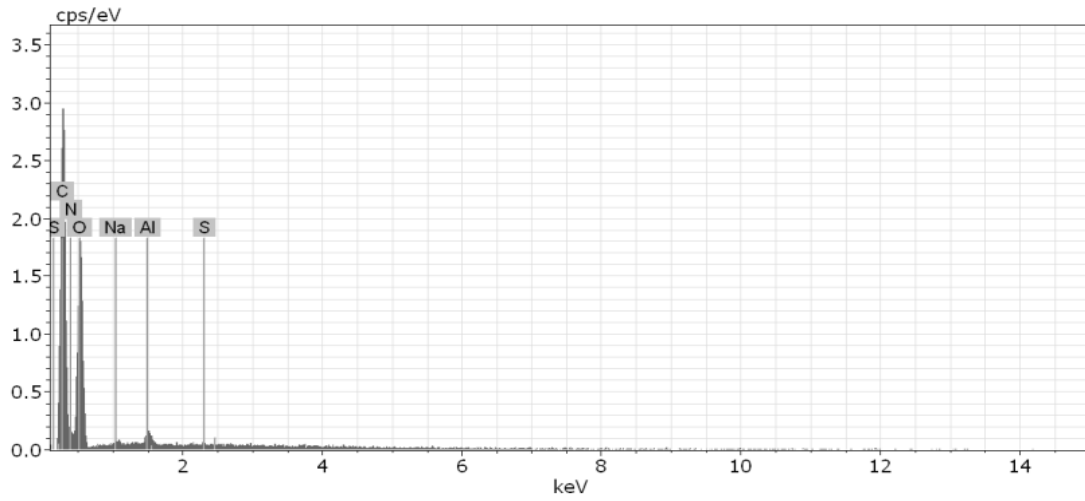


Σχήμα 9

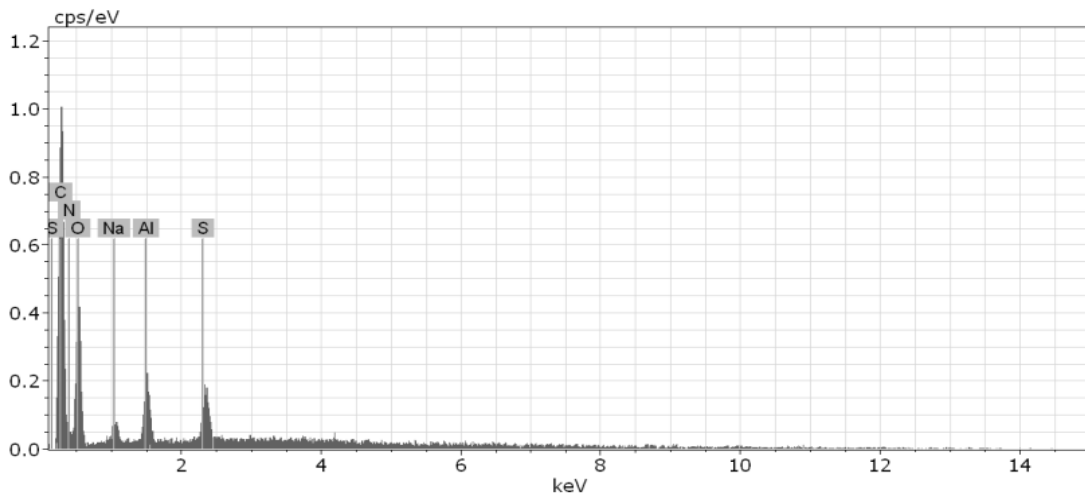
Προκειμένου να ερευνηθεί περαιτέρω η τοπολογία του SDS σε σχέση με τη χιτοζάνη στα πορώδη μόρια, φάσματα EDS συλλέχθηκαν για τις επιφάνειες των δειγμάτων. Το σχήμα 10α αντιπροσωπεύει έναν χάρτη SEM-EDS του θείου του πορώδους δείγματος, ενώ τα σχήματα 10β και 10γ είναι χαρακτηριστικά φάσματα EDS για το δείγμα Α (χιτοζάνη) και το δείγμα Δ (χιτοζάνη +SDS, πορώδες). Η χαρτογράφηση στο σχήμα 10α δηλώνει ότι το θείο (ενδεικτικό της παρουσίας του SDS) διανέμεται μάλλον ομοιόμορφα στην πορώδη επιφάνεια. Αυτό συμφωνεί με τη λογική ότι το SDS προσροφήθηκε αρχικά στη διεπιφάνεια λαδιού-νερού, και, μετά από την προσρόφηση του ηλιέλαιου, παραμένει προσκολλημένο στο όριο ανάμεσα στο στερεό και τον αέρα. Μια τέτοια ερμηνεία θα υπονοούσε ότι το SDS είναι προσανατολισμένο στην επιφάνεια των πόρων με τις υδροφοβικές ουρές να είναι στραμμένες προς τον πόρο/κενό, ενώ η υδρόφιλη ομάδα του θειικού άλατος πρέπει να είναι στραμμένη προς τη στερεή χιτοζάνη.



Σχήμα 10α



Σχήμα 10β

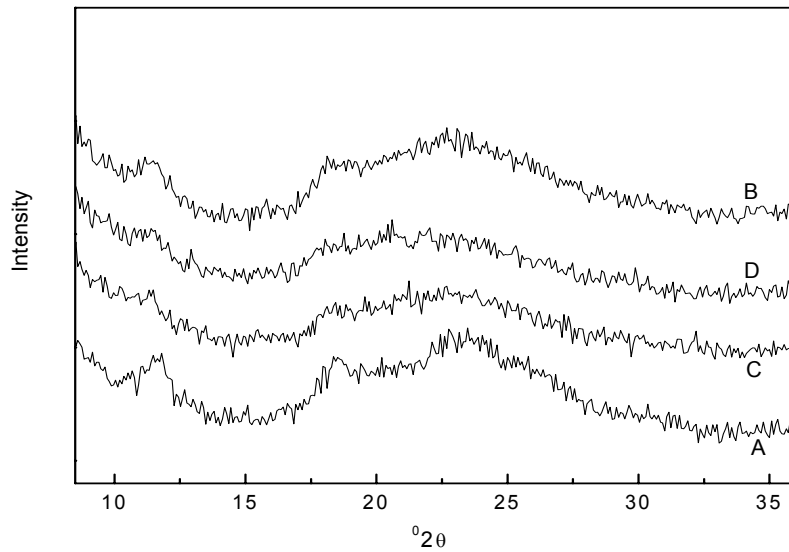


Σχήμα 10γ

Προκειμένου να συγκεντρωθούν επιπλέον πληροφορίες για την ανωτέρω υπόθεση, πραγματοποιήθηκε διάθλαση ακτίνας X (XRD) στα υπό μελέτη δείγματα. Το σχήμα 11 παρουσιάζει τα γραφήματα διάθλασης για τα δείγματα το Α ως Δ. Το δείγμα Α παρουσιάζει ένα χαρακτηριστικό γράφημα διάθλασης για τη χιτοζάνη, το οποίο είναι σύμφωνο με την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Οι αιχμές που παρατηρούνται για τη χιτοζάνη (δείγμα Α) περιλαμβάνουν δύο μικρές αλλά αιχμηρές κορυφές στις 11.6° και στις 18.6° , και μια ευρεία κορυφή με ένα μέγιστο στις 23.7° . Η ενσωμάτωση SDS στη δομή (δείγμα Β) οδηγεί σε μια μικρή αλλά σαφή μετατόπιση της πρώτης κορυφής στις 11.3° , υποδηλώνοντας το άνοιγμα της δομής της χιτοζάνης, ίσως λόγω της παρεμβολής των μορίων SDS. Τέτοια φαινόμενα είναι συνηθισμένα για τα σύνθετα της χιτοζάνης με άλλα πολικά υλικά. Τα ανωτέρω δηλώνουν ότι η φορτισμένη ομάδα θειικού άλατος του SDS θα μπορούσε να σχετίζεται με τέτοιες αλληλεπιδράσεις, ίσως με τα φορτισμένα κατιόντα της μήτρας της χιτοζάνης.

Τα ιόντα οξικού άλατος θα μπορούσαν επίσης να συμβάλουν σε τέτοιες αλληλεπιδράσεις, όπως προτείνεται για τα συστήματα που περιέχουν χιτοζάνη, οξική ενίσχυση και τα ανόργανα στερεά. Η ευρεία κορυφή που κεντροθετείται στις 23.7° παραμένει άθικτη, παρουσία του SDS (δείγμα Β), δηλώνοντας ελάχιστη ή καμία αλλαγή στη διαύγεια της χιτοζάνης κατά την αλληλεπίδραση με μαζικό SDS. Εντούτοις, η ίδια κορυφή μειώνει σε ένταση στα πορώδη δείγματα Γ και Δ. Αυτό δηλώνει ότι η χιτοζάνη χάνει μέρη της δομής της στην αλληλεπίδραση με το επιφανειακά-προσανατολισμένο SDS. Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των αμινών του θειικού άλατος και της χιτοζάνης θα μπορούσαν να αναγκάσουν τον πολυσακχαρίτη να χάσει τα μέρη της δομής του, προκειμένου τα μακρομόρια να προσαρμοστούν στους σχηματισμούς που υπαγορεύονται από τις νέες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Αυτό

είναι σύμφωνο με την υπόθεση ότι το μόριο στη διεπαφή ηλιέλαιου-νερού προσανατολίζει τις ανιονικές ομάδες του (η ομάδα θειικού άλατος) προς την κατιονική χιτοζάνη, και παραμένει έτσι μετά από την εκλεκτική προσρόφηση του ηλιέλαιου.



Σχήμα 11

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μικροπορώδη υλικά με βάση τη χιτοζάνη, με ελεγχόμενη κατανομή μεγέθους πόρων, παρήχθησαν και χαρακτηρίστηκαν επιτυχώς. Ένας καλός συσχετισμός μπορεί να καθιερωθεί μεταξύ των πορογεννητικών σταγονιδίων του ηλιέλαιου.

Συνολικά, τα στοιχεία που παρουσιάζονται υποδηλώνουν ότι κάποια ποσότητα SDS παραμένει στην επιφάνεια των πόρων, ενώ εμφανίζεται να υπεισέρχεται στη μήτρα της χιτοζάνης. Τα στοιχεία δείχνουν ότι τα μόρια SDS που παραμένουν στη διεπιφάνεια διατηρούν την αρχική τους τοπολογία και τον προσανατολισμό τους, ακόμα και μετά από την απομάκρυνση του ελαίου και τη δημιουργία των πόρων.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans, Keisuke Kurita, Department of Materials and Life Science, Seikei University, Musashino-shi, Tokyo 180-8633, Japan
2. Aider M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. *LWT - Food Science and Technology* 43 (2010) 837–842.
3. Wu F.-C., Tseng R.-L., Juang R.-S. A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. *Journal of Environmental Management* 91 (2010) 798–806.
4. Martins A.M., Alves C.M., Kurtis Kasper F., Mikos A.G., Reis R.L. Responsive and in situ-forming chitosan scaffolds for bone tissue engineering applications: An overview of the last decade. *Journal of Materials Chemistry* 20(2010) 1638–1645.
5. Bhattarai N., Gunn J., Zhang M. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* 62 (2010) 83–99.
6. Park, J.H., Saravanakumar, G., Kim, K., Kwon, I.C. Targeted delivery of low molecular drugs using chitosan and its derivatives. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 6(2010) 28–41.
7. Rani M., Agarwal A., Negi Y.S. Review: Chitosan based hydrogel polymeric beads as drug delivery system. *Bioresources* 5 (2010) 1–43.
8. Muzzarelli R.A.A., Muzzarelli C 297 . Chitosan Chemistry: Relevance to the Biomedical Sciences. *Advances in Polymer Science* 186 (2005) 151–209.
9. Risbud M.V., Hardikar A.A., Bhat S.V., Bhonde R.R.J pH-sensitive freeze-dried chitosan-polyvinyl pyrrolidone hydrogels as controlled release system for antibiotic delivery. *Journal of Controlled Release* 68 (2000) 23–30.

10. Torres-Giner S., Ocio M.J., Lagaron J.M. Development of Active Antimicrobial Fiber Based Chitosan Polysaccharide Nanostructures using Electrospinning. *MEngineering in Life Sciences* 8 (2008) 303–314.
11. Chang W., Ma G., Yang D. Electrospun ultrafine composite fibers from organic soluble chitosan and poly(ethylene oxide). *Journal of Applied Polymer Science* 117 (2010) 2113–2120.
12. Tsiptsias C., Panayiotou C. Foaming of chitin hydrogels processed by critical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids* 47 (2008) 302–308.
13. Zeng M., Ruckenstein E. Control of pore sizes in macroporous chitosan and chitin membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 35 (1996) 4169–4175.
14. Zeng M., Fang Z., Xu C. Novel Method of Preparing Microporous Membrane by Selective Dissolution of Chitosan/Polyethylene Glycol Blend Membrane. *Journal of Applied Polymer Science* 91 (2004) 2840–2847.
15. Kresge, C.T., Leonowicz M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., and Beck, J.C. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid crystals templating mechanisms. *Nature* 359 (1992) 710–712.
16. Imhof A. and Pine D. Ordered macroporous materials by emulsion templating. *Nature* 389 (1997) 948–951.
17. Imhof A. and Pine D. Uniform Macroporous Ceramics and Plastics by Emulsion Templating. *Advanced Materials* 10 (1998) 697–700.
18. Ritzoulis C., Scoutaris N., Papademetriou K., Stavroulias S., Panayiotou C. Milk Protein-Based Emulsion Gels for Bone Tissue Engineering. *Food Hydrocolloids* 19 (2004a) 575–581.
19. Ritzoulis C., Scoutaris N., Demetriou E., Papademetriou K., Kokkou S., Stavroulias S., Panayiotou C. Formation of Hydroxyapatite/Biopolymer Biomaterials. I. Microporous composites from solidified emulsions. *Journal of Biomedical Materials Research A* 71A (2004b) 675–684.

20. Chen V.J. and Ma P.X. Nano-fibrous poly(l-lactic acid) scaffolds with interconnected spherical macropores. *Biomaterials* 25 (2004) 2065–2073.
21. Liu, Y., Tang, J., Chen, X., Xin, J.H. A templating route to nanoporous chitosan materials. *Carbohydrate Research* 340 (2005) 2816–2820.
22. Cameron N.R. High internal phase 347 emulsion templating as a route to well defined porous polymers. *Polymer* 46 (2005) 1439–1449.
23. Barbetta, A., Dentini, M., Leandri, L., Ferraris, G., Coletta, A., Bernabei, M. Synthesis and characterization of porous glycidylmethacrylate-divinylbenzene monoliths using the high internal phase emulsion approach. *Reactive and Functional Polymers* 69 (2009) 724–736.
24. Lumelsky, Y., Silverstein, M.S. Biodegradable porous polymers through emulsion templating. *Macromolecules* 42 (2009) 1627–1633.
25. Strobl M., Treimer W., Ritzoulis C., Wagh A. G., Abbas S., Mankeb I. The new V12 USANS and Tomography Instrument at HMI Berlin. *Journal of Applied Crystallography* 40 (2007) s1–3.
26. Ritzoulis C., Strobl M., Beckmann F., Vasiliadou C., Vasilakos V., Tsiptsias C., Choinka G., Herten J., Donath T.: Novel Biocompatible Caseinate – Hydroxyapatite Composite Materials for Bone Tissue Engineering: Ultra-Small Angle Neutron Scattering and X-Ray Tomography Examination. *Materials Chemistry and Physics* 123 (2010) 77–82.
27. Duarte M.L., Ferreira M.C., Marvão M.R., Rocha J. An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy. *International Journal of Biological Macromolecules* 31 (2002) 1–8.
28. Chatterjee S., Chatterjee T., Woo S 372 .H. A new type of chitosan hydrogel sorbent generated by anionic surfactant gelation. *Bioresource Technology* 101 (2010) 3853–3858.
29. Zhang Y., Xue C., Li Z., Zhang Y., Fu X. Preparation of half-deacetylated chitosan by forced penetration and its properties. *Carbohydrate Polymers* 65 (2006) 229–234.

30. Feng F., Liu Y., Hu K. Influence of alkali-freezing treatment on the solid state structure of chitin. *Carbohydrate Research* 339 (2004) 2321–2324.
31. Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E., Chitosan–clay nanocomposites: application as electrochemical sensors. *Applied Clay Science* 28 (2005) 199– 208.
32. Katti K.S., Katti D.R., Dash R. Synthesis and characterization of a novel chitosan/montmorillonite/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering. *Biomedical Materials* 3 (2008) 1–12.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. www.3dchem.com
2. www.essortment.com
3. www.vanderbuilt.com
4. www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/okuyama/Research/chem1.gif