



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**“ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ”**

**ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΓΗΣ ΜΕ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ  
ΤΕΧΝΙΚΕΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΚΑΠΠΑΣ**

Διπλωματούχος Αρχιτέκτονας Μηχανικός Ε.Μ.Π

Επιβλέποντες : **Ε.Χριστοφόρου**, Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2017





# **ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)**

**“ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ”**

## **ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΓΗΣ ΜΕ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ ΚΑΠΠΑΣ**

Διπλωματούχος Αρχιτέκτονας Μηχανικός Ε.Μ.Π

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Ε.Χριστοφόρου, Καθηγητής Ε.Μ.Π

Κ.Χαριτίδης, Καθηγητής Ε.Μ.Π

Δ.Μανωλάκος, Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2017



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο ηλεκτρονικών αισθητηριών του ΕΜΠ υπό την επίβλεψη του κυρίου καθηγητή Ευάγγελου Χριστοφόρου τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο αντικείμενο καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Η διεξαγωγή και η ολοκλήρωση της εργασίας δεν θα ήταν εφικτή χωρίς τις πολύτιμες υποδείξεις και την καθοδήγηση των συνεπιβλεπόντων, του κυρίου Angelo Ferraro και του υποψήφιου διδάκτορα κο.Γεώργιο Μπάνη, στους οποίους εκφράζονται ειλικρινείς ευχαριστίες.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου για την έμπρακτη βοήθειά τους καθόλη τη διάρκεια της ερευνητικής εργασίας αλλά και για τη συνολική στήριξή τους.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζονται μέθοδοι αναπαραγωγής άλγης με μαγνητικές τεχνικές. Η μελέτη επικεντρώνεται στη διερεύνηση ενός αποτελεσματικού τρόπου ακινητοποίησης κυττάρων άλγης σε περιβάλλον συνεχούς ροής, καθώς και στο σχεδιασμό μαγνητικού φωτοβιοαντιδραστήρα (mPBR). Σκοπός της έρευνας είναι να παρέχει πρωτοποριακές λύσεις για την παραγωγή και τη συγκομιδή άλγης, καθώς και στη κλιμάκωση των συστημάτων αναπαραγωγής προκειμένου να παραχθούν νέες τεχνολογίες για ολοκληρωμένα βιοδιυλιστήρια (Integrated Biorefineries) θαλάσσιας βιομάζας.

Εισάγοντας υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου στο πρωτόπλασμα των κυττάρων της άλγης, αυτά αποκτούν μαγνητικές ιδιότητες και έχουν τη δυνατότητα να ακινητοποιηθούν πάνω σε μαγνητικές επιφάνειες, οι οποίες καλύπτονται από ένα λεπτό στρώμα συνεχούς ροής νερού. Με την έκθεση της παραπάνω διάταξης στο ηλιακό φως, μέσω ενός κλειστού συστήματος θερμοκηπίου, επιτυγχάνεται ο έλεγχος των βέλτιστων συνθηκών καλλιέργειας. Αποτέλεσμα είναι η δραματική μείωση της αναγκαίας ποσότητας νερού, καθώς και η γρήγορη και φθηνή συγκομιδή της βιομάζας. Οι παραπάνω καινοτομίες επιτρέπουν τη βέλτιστη καλλιέργεια, την αύξηση της παραγωγικότητας της βιομάζας καθώς και τη δραματική μείωση του κόστους παραγωγής της.

Συγκεκριμένα η μελέτη επικεντρώνεται:

- α) Στην διερεύνηση κατάλληλου μαγνητικού πεδίου, μέσω του οποίου θα επιτευχθεί ο έλεγχος της συγκράτησης-ακινητοποίησης των μαγνητικών νανοσωματιδίων σε περιβάλλον συνεχούς ροής, καθώς και στην προτιμώμενη κατανομή τους πάνω στη μαγνητική επιφάνεια.
- β) Στο σχεδιασμό της μαγνητικής επιφάνειας, με τις βέλτιστες συνθήκες αναπαραγωγής άλγης, αλλά και στη δυνατότητα κλιμάκωσης του συστήματος mPBR.

Αρχικά, αναπτύσσονται έννοιες απαραίτητες για την κατανόηση της φύσης της άλγης, τις υφιστάμενες μεθόδους αναπαραγωγής της, καθώς και τους παράγοντες που την επηρεάζουν. Στη συνέχεια, γίνεται εκτενής αναφορά σε θεμελιώδεις αρχές της Θεωρίας Μαγνητισμού και της Ρευστοδυναμικής, οι οποίες αποτελούν τη βάση για το πειραματικό μέρος της μελέτης. Έπειτα, περιγράφεται μία σειρά πειραμάτων και δοκιμών, καθώς και οι αντίστοιχες προσομοιώσεις τους, που διεξήχθησαν με την κατασκευή διαφόρων διατάξεων στο εργαστήριο Ηλεκτρονικών Αισθητήριων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η έρευνα καταλήγει σε μια σειρά από σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με την ένταση και την απαιτούμενη μορφή του πεδίου, η οποία είναι ικανή για τη συγκράτηση των μαγνητικών νανοσωματιδίων ενάντια στη δυναμική ροή του ρευστού, καθώς και στην προτιμώμενη κατανομή τους πάνω στην επιφάνεια. Τέλος προτείνονται μελλοντικές εφαρμογές και σχεδιαστικές λύσεις για τη μείωση της απαιτούμενης ενέργειας για τη λειτουργία του mPBR.

**Λέξεις-κλειδιά:** Κύτταρα, Άλγη, Υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου, Μαγνητική Επιφάνεια, Μαγνητικό πεδίο, Βάθμωση πεδίου, Ρευστοδυναμική.

## ABSTRACT

This thesis focuses on different magnetic cultivations methods of algae. The research focuses on developing an efficient way of immobilization of algae cells in a continuous flow environment, as well as in the designing of a Magnetic Photo Bio Reactor (mPBR). The purpose of this research, is to provide innovative solutions, for the production and harvesting of algae cells, as well as the scaling up of their reproduction systems, in order to achieve economic viability of microalgae biomass.

Production and harvesting objectives are achieved with the use of magnetic nanotechnology. Essentially, superparamagnetic nanoparticles of iron oxides (SPIONs) are introduced into the protoplasm of algae cells, in order to give them magnetic properties. The magnetic microalgae cells will have the ability to be immobilized on magnetic surfaces, covered with a thin layer of continuously circulating water. By exposing the above arrangement to sunlight, using a closed greenhouse system, it is possible to control the optimal cultivation conditions. As a result, the quantity of water is minimized and harvesting will be fast and inexpensive. The above innovations, allow optimal cultivation, enhance biomass productivity and dramatically lower costs of biomass production.

Specifically, the research focuses:

- a) At the investigation of the appropriate magnetic field, through which magnetic nanoparticles will be controlled and immobilized in a continuous flow apparatus, as well as their distribution, on the magnetic surface.
- b) In designing the magnetic surface, which will have the optimal cultivation conditions of algae, in a large scale marine biomass integrated Biorefinery.

Initially, the study analyses fundamental principles of algae's nature, in order to understand its reproduction methods and the factors which affect it. An extensive reference is given on the principles of the Theory of Magnetism and Fluid Dynamics, which form the basis of the experimental part of the study. A series of experiments, and their simulations are described, which took place with the formation of different experimental arrangements at the Electronic Sensor Laboratory of the National Technical University of Athens. The research concludes with significant results, regarding the required intensity and form of the field, which is capable of retaining the magnetic nanoparticles (algae cells) against the dynamic flow of the fluid. Finally, future applications and design solutions are proposed for the reduction of the required net energy.

**Key-Words:** Algae, Cells, Super-Paramagnetic Iron Oxides Nanoparticles (SPIONs), Magnetic Field, Magnetic Intensity, Field Gradient, Fluid Dynamics.





## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	1
<b>2. ΑΛΓΗ</b>	
2.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	4
2.2 ΒΑΣΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΥΤΤΑΡΟΥ ΑΛΓΗΣ.....	5
2.3 ΥΠΕΡΟΧΗ ΤΗΣ ΒΙΟ-ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΑΛΓΗ.....	8
2.4 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΑΖΙΚΗΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΜΙΚΡΟΑΛΓΗΣ ΓΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ.....	9
2.5 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ	
2.5.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	9
2.5.2 ΑΝΟΙΧΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	10
2.5.3 ΚΛΕΙΣΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	11
2.5.3.1 ΣΩΛΗΝΟΕΙΔΕΙΣ ΦΩΤΟΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ.....	12
2.5.3.2 ΕΠΙΠΕΔΟΙ ΦΩΤΟΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ.....	13
2.6 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ.....	14
<b>3. ΘΕΩΡΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΥ</b>	
3.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	15
3.2 ΝΟΜΟΣ Biot – Savart.....	15
3.3 ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ.....	16
3.3.1 ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ Faraday-Henry.....	16
3.3.2 ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ Gauss.....	17
3.3.3 ΝΟΜΟΣ Ampere-Maxwell.....	18
3.4 ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ	
3.4.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	18
3.4.2 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΡΟΠΗ $m$ .....	18
3.4.3 ΜΑΓΝΗΤΙΣΗ ΟΓΚΟΥ $M$ , ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΗΣ ΡΟΗΣ $B$ , ΕΝΤΑΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ $H$ .....	19
3.4.4 ΒΡΟΧΟΣ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ.....	21
3.4.5 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	23
3.4.5.1 ΔΙΑΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ.....	23
3.4.5.2 ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ.....	23
3.4.5.3 ΣΙΔΗΡΟΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ.....	24
3.4.5.4 ΥΠΕΡΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ.....	25
3.4.6 ΦΡΑΓΜΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	28
3.4.7 ΘΕΜΕΛΙΩΔΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΜΗΚΗ.....	29
<b>4. ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΑ</b>	
4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	30
4.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΜΕΓΕΘΟΣ.....	32

4.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	
4.3.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	33
4.3.2 ΥΛΙΚΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΠΥΡΗΝΑ.....	33
4.3.2.1 ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ.....	34
4.3.2.2 ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ.....	34
4.3.3 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΗ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ.....	36
4.4 ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΣΤΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....	37
<b>5. ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΤΡΗΣΗ - ΗΛΕΚΤΡΟΠΟΡΩΣΗ</b>	
5.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	39
5.2 ΗΛΕΚΤΡΟΠΟΡΩΣΗ ΣΕ ΚΥΤΤΑΡΑ ΑΛΓΗΣ.....	40
<b>6. ΥΔΡΟΔΥΝΑΜΙΚΗ</b>	
6.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	42
6.2 ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ ΣΤΟΚΕ.....	43
<b>B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	
<b>1. ΓΕΝΙΚΑ.....</b>	<b>45</b>
<b>2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ.....</b>	<b>46</b>
<b>3. ΠΕΙΡΑΜΑ 1</b>	
3.1 ΒΗΜΑ 1: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ.....	49
3.2 ΒΗΜΑ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	54
3.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	56
<b>4. ΠΕΙΡΑΜΑ 2</b>	
4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	57
4.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	62
<b>5. ΠΕΙΡΑΜΑ 3.....</b>	<b>63</b>
<b>6. ΕΠΟΜΕΝΟ ΒΗΜΑ.....</b>	<b>69</b>
<b>Γ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ</b>	
<b>1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>75</b>
<b>2. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ.....</b>	<b>77</b>
<b>Δ. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>79</b>

## **A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## 1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ενέργεια είναι ένα από τα σημαντικότερα δομικά στοιχεία της κοινωνίας και είναι απαραίτητη για τη δημιουργία αγαθών από φυσικούς πόρους. Η ανάπτυξη της παγκόσμιας οικονομίας και η βελτίωση των ενεργειακών προδιαγραφών είναι πολύπλοκες διαδικασίες που έχουν κοινό παρονομαστή, τη διαθεσιμότητα επαρκούς και αξιόπιστης παροχής καθαρής ενέργειας. Εκτιμάται ότι μέχρι το 2050 ο παγκόσμιος πληθυσμός θα ξεπεράσει τα 9 δισεκατομμύρια ανθρώπων από τα σημερινά 7 δισεκατομμύρια [1]. Αυτή η αύξηση του πληθυσμού αυξάνει τη ζήτηση, μεταξύ άλλων ανθρώπινων αναγκών για την ενέργεια, τα τρόφιμα καθώς και το νερό. Ως αποτέλεσμα, καταβάλλονται σημαντικές προσπάθειες παγκοσμίως για την αναζήτηση εναλλακτικών λύσεων των παραπάνω απαιτήσεων που θα είναι βιώσιμες, ασφαλείς και θα σέβονται το περιβάλλον του πλανήτη. Τα καύσιμα με βάση το πετρέλαιο είναι οι κύριες πηγές ατμοσφαιρικών ρύπων, όπως τα οξειδία του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ), το μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ) και το αέριο του θερμοκηπίου ( $\text{GHG}$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ). Η μετάβαση στα ενεργειακά συστήματα με βάση τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας φαίνεται ολοένα και πιο πιθανή καθώς το κόστος τους μειώνεται, ενώ η τιμή του πετρελαίου και του φυσικού αερίου εξακολουθεί να παρουσιάζει διακυμάνσεις. Στην πραγματικότητα, οι τιμές των ορυκτών καυσίμων και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας καθώς και το κοινωνικό και περιβαλλοντικό κόστος κατευθύνονται προς αντίθετες πορείες και οι οικονομικοί και πολιτικοί μηχανισμοί που απαιτούνται για τη στήριξη μιας ευρείας διάδοσης βιώσιμων αγορών για συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας εξελίσσονται ταχύτατα. Κατά την δεκαετία 2001-2011, η κατανάλωση σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) αυξήθηκε κατά 69%, ενώ μειώθηκε η κατανάλωση όλων των υπολοίπων καυσίμων. Η υψηλότερη πτώση παρατηρήθηκε στην κατανάλωση πετρελαίου (-12%), στα στερεά καύσιμα (-11%), στην πυρηνική ενέργεια (-7%) και το αέριο (-2%) [Eurostat, 2013]. Μεταξύ 2010 και 2011, η υψηλότερη πτώση παρατηρήθηκε στην κατανάλωση αερίου (-10%). Το 2011 η κατανάλωση πετρελαίου έχει παραμείνει σε υψηλά επίπεδα, αποτελώντας το 35% του συνόλου, ακολουθούμενη από το αέριο (23%), τα στερεά καύσιμα (17%), την πυρηνική (14%) και τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (10%). [Eurostat, 2013].

Η αγορά και οι έρευνες επικεντρώνεται στις λεγόμενες «νέες» Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) όπως η αιολική ενέργεια, η 'μοντέρνα' βιομάζα και η ηλιακή (φωτοβολταϊκά). Το δυναμικό των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι τεράστιο, καθώς μπορεί κατ 'αρχήν να καλύψει την παγκόσμια ζήτηση ενέργειας. Οι ΑΠΕ όπως η βιομάζα, η αιολική, η ηλιακή, η υδροηλεκτρική και η γεωθερμική ενέργεια μπορούν να παρέχουν βιώσιμες ενεργειακές υπηρεσίες, βασισμένες στη χρήση των εγχώριων πόρων. Η σημερινή παγκόσμια αγορά ενέργειας θέτει πολλές απαιτήσεις στην τεχνολογία παραγωγής ενέργειας, ιδίως όσον αφορά την υψηλή απόδοση, το χαμηλό κόστος, την ταχεία εγκατάσταση, την αξιοπιστία, την περιβαλλοντική συμμόρφωση και την ευελιξία λειτουργίας.

Συγκεκριμένα ο ανανεώσιμος άνθρακας παράγεται βασικά σε δύο συστήματα - χερσαία και υδάτινα. Και τα δύο συλλαμβάνουν την ηλιακή ενέργεια και το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του άνθρακα ως μέρος του φυσικού κύκλου άνθρακα. Η παραγωγή της χερσαίας βιομάζας είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη και αποτελεί σημαντικό συστατικό της τροφικής μας αλυσίδας. Σημαντικές ποσότητες χερσαίας βιομάζας, όπως τα δασικά

προϊόντα, τα γεωργικά υπολείμματα και τα φυτικά προϊόντα μπορούν να διατεθούν για μεταποίηση σε καύσιμα και χημικά προϊόντα. Οι ποσότητες της χερσαίας βιομάζας που μπορούν να εξοικονομηθούν για αυτές τις δραστηριότητες είναι μεγάλες αλλά περιορισμένες και αυτές μπορούν να υποστηρίξουν μόνο ένα κλάσμα ανανεώσιμων αναγκών άνθρακα. Η παραγωγή υδάτινης βιομάζας, από την άλλη πλευρά, είναι λιγότερο ανεπτυγμένη αλλά έχει τεράστιες δυνατότητες για την παροχή ανανεώσιμης ενέργειας.

Μεταξύ των τεχνολογιών που εξετάζονται για την παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων από υδάτινη βιομάζα, τα μικροφύκη θεωρούνται τόσο από την επιστημονική κοινότητα όσο και από τις βιομηχανίες να έχουν από τις μεγαλύτερες δυνατότητες να γίνουν οικονομικά βιώσιμα. Στην πραγματικότητα, τα προβλήματα που προαναφέρθηκαν (ζήτηση για καθαρή ανανεώσιμη ενέργεια, μείωση των τροφίμων, νερό και μείωση των αερίων θερμοκηπίου) μπορούν να έχουν μια μοναδική λύση: μεγάλης κλίμακας ταχεία παραγωγή βιομάζας. Τα μικροφύκη είναι ικανά να παράγουν βιομάζα μεγαλύτερη από 50.000 kg / στρέμμα / έτος [2]. Επίσης, φαίνεται να προσφέρουν τις περισσότερες δυνατότητες δέσμευσης της ηλιακής ενέργειας και του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα και την παροχή επαρκών ποσοτήτων βιομάζας / λιπιδίων που μπορούν να αντισταθμίσουν με αξιοπρεπή τρόπο την απαραιτή χημική χρήση άνθρακα χωρίς να επηρεάσουν δυσμενώς την προσφορά τροφίμων. Συνεπώς, βρίσκονται σε εξέλιξη σοβαρές προσπάθειες που στοχεύουν στην καλλιέργεια φωτοσυνθετικών αυτοτροφικών μικροοργανισμών για την παραγωγή βιομάζας. Ωστόσο, απαιτούνται αρκετές τεχνολογικές και πολιτικές προόδους ώστε να μπορέσουν να αξιοποιηθούν πλήρως οι δυνατότητες της άλγης. Αυτές περιλαμβάνουν τον εντοπισμό στρατηγικών προστασίας των καλλιεργειών, τη βελτίωση της διαδικασίας συγκομιδής και εξαγωγής των λιπιδίων και την αύξηση της παραγωγικότητας της βιομάζας. Όλες αυτές οι προκλήσεις μπορούν να επηρεαστούν από σύνθετες βιολογικές τεχνικές και όλες αυτές οι τεχνολογίες να αναπτυχθούν για να καταστήσουν τα βιοκαύσιμα των φυκών ανταγωνιστικά οικονομικά σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα[3].

Τα τελευταία χρόνια η χρήση μαγνητικών μικρο- και νανοσωματιδίων με βιο-λειτουργικές επικαλύψεις βρίσκουν αυξανόμενη χρήση σε τομείς όπως η μικροβιολογία, η βιοϊατρική και η βιοτεχνολογία όπου χρησιμοποιούνται για την επισήμανση, τη μεταφορά και τη διάσπαση βιολογικών, για την παράδοση θεραπευτικών φαρμάκων σε κατάλληλο στόχο, σε βιοισθητήρες, στην παραγωγή βιοκαυσίμων, στις νανο-συσκευές κ.α. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια όταν έχουν επικαλυφθεί με κατάλληλες ουσίες καθίστανται μη τοξικά για το κύτταρο και επομένως βρίσκουν χρήσιμες βιοτεχνολογικές εφαρμογές. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μια προσπάθεια για μοντελοποίηση μιας καινοτόμου εφαρμογής της μαγνητικής νανο-τεχνολογίας με απώτερο στόχο τη βελτίωση της διαδικασίας αναπαραγωγής και της συγκομιδής της βιομάζας από άλγη. Ουσιαστικά, συνίσταται στη χρήση υπερπαραμαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίων σιδήρου (Super Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles: SPIONs) για την παγίδευση και ακινητοποίηση των κυττάρων σε σύστημα συνεχούς ροής. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια με τις κατάλληλες επικαλύψεις εισάγονται στο πρωτόπλασμα των κυττάρων άλγης προκειμένου να τους προσδώσουν μαγνητικές ιδιότητες. Τα μαγνητικά πλέον κύτταρα ακινητοποιούνται στη μαγνητική επιφάνεια, όπου καλύπτονται από ένα λεπτό στρώμα νερού συνεχούς ροής.

Εξετάστηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες της επιφάνειας και των νανοσωματιδίων σε σχέση με την ταχύτητα του υγρού που απαιτείται για να αποφευχθεί η απομάκρυνση των νανοσωματιδίων από τη ροή του διαλύματος. Η εφαρμογή του παραπάνω σχεδίου επικεντρώνεται σε πολλούς τομείς, όπως στην εμπορική χρήση της άλγης (τρόφιμα, καλλυντικά προϊόντα, καθαρισμό υδάτων, δέσμευση CO<sub>2</sub>, βιοκαύσιμα κ.α.) αλλά δίνει και σημαντικές λύσεις στο βιομαγνητικό διαχωρισμό.

## 2. ΑΛΓΗ

### 2.1 Γενικά

Τα φύκη έχουν παραχθεί εμπορικά σε διάφορα μέρη του κόσμου και οι ετήσιες πωλήσεις τους το 1997 ξεπέρασαν ήδη τα 30 δισεκατομμύρια δολάρια [4]. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος αυτής της παραγωγής ήταν για καρυκεύματα και την υδατοκαλλιέργεια. Τα μικροφύκη, σαν φωτοσυνθετικοί μικροοργανισμοί, μπορούν να χρησιμοποιήσουν και κατά συνέπεια να απομακρύνουν το άζωτο, τον φώσφορο στα λύματα, να απομονώσουν το CO<sub>2</sub> στον αέρα, και να συνθέσουν λιπίδια που μπορούν να μετατραπούν σε βιοντίζελ. Τα φύκη είναι μια πολυποίκιλη ομάδα υδρόβιων, φωτοσυνθετικών οργανισμών, που γενικά κατηγοριοποιούνται είτε ως **μικροάλη**, τα οποία, τυπικά, είναι μονοκύτταροι οργανισμοί με μέγεθος των 5-10μm, συμπεριλαμβανομένων των διατόμων και των κυανοβακτηρίων, είτε ως **μακροάλη**, πολυπλοκότεροι οργανισμοί και μεγαλύτεροι σε μέγεθος, όπως τα φύκια. Τα **μικροφύκη** μπορούν να βρεθούν σε μονήρη κύτταρα ή σε ομάδες μεμονωμένων κυττάρων που συνδέονται μεταξύ τους. Ως υδρόβιοι συγγενείς των φυτών, τα μικροφύκη ευδοκίμουν σε αεριζόμενες, υγρές καλλιέργειες όπου τα κύτταρα έχουν επαρκή πρόσβαση στο φως, το διοξείδιο του άνθρακα και άλλα θρεπτικά συστατικά. Το φυσικό τους περιβάλλον είναι συνήθως το γλυκό νερό και τα θαλάσσια συστήματα. Τα μικροφύκη παράγουν περίπου το ήμισυ του οξυγόνου που παράγεται στη γη ενώ ταυτόχρονα καταναλώνουν διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης. Τα φύκια αναπτύσσονται κυρίως φωτοαυτοτροφικά. Ωστόσο, ορισμένα είδη ετεροτροφικά είναι σε θέση να επιβιώσουν ετερότροφα με υποβαθμισμένες οργανικές ουσίες όπως τα σάκχαρα [5].

Μεταξύ των ευκαρυωτικών, πράσινων μικροφυκών της κατηγορίας Chlorophyceae, οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες για τρέχουσες εμπορικές εφαρμογές ανήκουν στα γένη Chlamydomonas, Chlorella, Haematococcus, Arthrospira και Dunaliella. Αυτά χρησιμοποιούνται για την περιεκτικότητά τους σε πρωτεΐνες και τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα που είναι τυπικά προϊόντα υψηλής αξίας. Όσον αφορά τη γενετική μηχανική, αυτά τα είδη είναι επιδεκτικά, πρώτον, για πυρηνικό μετασχηματισμό, απαραίτητο για μεταβολικό έλεγχο, δεύτερον, για χλωροπλαστικό μετασχηματισμό, για υψηλά επίπεδα πρωτεϊνικής έκφρασης, και τρίτον, για πιο απλές προσεγγίσεις στη γενετική τροποποίηση σε σύγκριση με τα ανώτερα φυτά [5].

Τα τελευταία χρόνια, τα μικροφύκη έχουν συγκεντρώσει ενδιαφέρον για την παραγωγή πολύτιμων μορίων που κυμαίνονται από θεραπευτικές πρωτεΐνες έως και βιοκαύσιμα. Οι διατροφικές και ιατρικές εφαρμογές είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για αυτούς τους οργανισμούς επειδή πολλά βιομόρια που προέρχονται από τα μικροφύκη θεωρούνται γενικά ασφαλή για ανθρώπινη κατανάλωση [6, 7]. Αν και πολυάριθμα είδη παράγουν χρήσιμες ενώσεις με φυσικό τρόπο, αυτοί οι μονοκύτταροι οργανισμοί είναι επίσης κατάλληλοι για γενετικό χειρισμό. Επιπλέον, τα μικροφύκη είναι μοναδικά, επειδή συνδυάζουν την ικανότητα συλλογής ανανεώσιμης ενέργειας (φωτοσύνθεση) με τις υψηλές αποδόσεις ελεγχόμενης καλλιέργειας, καθιστώντας τους δυνητικά πολύτιμους οργανισμούς για διαδικασίες βιομηχανικής παραγωγής. Παρόλο που οι δυνατότητες και τα πλεονεκτήματα του βιοντίζελ με βάση τα μικροφύκη έναντι του συμβατικού βιοντίζελ έχουν αναγνωριστεί, η ευρεία εμπορευματοποίηση του βιοντίζελ μικροαλγών δεν έχει ακόμη πραγματοποιηθεί, κυρίως λόγω των



τεχνοοικονομικών περιορισμών, ιδίως στους τομείς της μαζικής καλλιέργειας και της μεταγενέστερης επεξεργασίας [3].

## 2.2 ΒΑΣΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΥΤΤΑΡΟΥ ΑΛΓΗΣ

Η άλγη είναι μονοκύτταρος οργανισμός, του οποίου ο κύκλος ανάπτυξης γίνεται μέσα σε μερικές ώρες ή μέρες σε κανονικές συνθήκες. Υπάρχουν διάφοροι τύποι καθώς και διαφορετικές συνθήκες για την ανάπτυξη τους. Όλα τα ευκαρυωτικά φύκη μοιράζονται μερικές βασικές δομές και κυτταρικά συστατικά.

**α. Κυτταρικό τοίχωμα:** Το κυτταρικό τοίχωμα των περισσότερων φυκών είναι κυτταρινικό. Περιέχει επίσης ημικυτταρίνη, βλεννώδη, πηκτίνη και άλλες ουσίες όπως το αλγινικό οξύ, η φουκοϊδίνη, η φουκίνη, το ανθρακικό ασβέστιο, το διοξείδιο του πυριτίου κ.α. σε διαφορετικούς συνδυασμούς και σε διαφορετικές ομάδες αλγών. Μελέτες με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποκαλύπτουν ότι το κυτταρινικό τοίχωμα αποτελείται από μικροϊνίδια κυτταρίνης ποικίλου πάχους που παραμένουν διαφορετικά προσανατολισμένα σε μία κοκκώδη μήτρα.

**β. Μαστίγια:** Τα κινητά φυτικά ή αναπαραγωγικά κύτταρα είναι παρόντα σε όλες τις ομάδες φυκών, εκτός από τα Cyanophyceae και Rhodophyceae. Η κίνηση επιτυγχάνεται με τη δράση χτυπήματος μικρών νηματοειδών που ονομάζονται μαστίγια. Διαφέρουν σε αριθμό, μήκος και θέση. Ο αριθμός ποικίλει από ένα έως τέσσερα ή και περισσότερα.

**γ. Πρωτοπλάστης:** Το πρωτοπλασμικό περιεχόμενο ενός κυττάρου ονομάζεται πρωτοπλάστης. Ο πρωτοπλάστης των ευκαρυωτικών φυκών περιβάλλεται από ένα εξωτερικό λιποπρωτεϊνικό όριο, που ονομάζεται κυτταρική μεμβράνη και αποτελείται από έναν ή περισσότερους συνήθως σφαιρικούς ή ελλειψοειδείς πυρήνες και το κυτταρόπλασμα. Η κυτταρική μεμβράνη αποτελείται από λιπίδια και πρωτεΐνες. Είναι πολύ λεπτή και ελαστική και επιλεκτικά διαπερατή. Ελέγχει τη διέλευση των υλικών μέσα και έξω από τα κύτταρα. Στα ευκαρυωτικά κύτταρα των φυκών υπάρχουν οργανίδια που συνδέονται με τη μεμβράνη όπως:

- **Πυρήνας:** Σε όλα τα ευκαρυωτικά φύκη (Chlorophyceae κλπ.), ο πυρήνας είναι ένα καλά οργανωμένο σφαιρικό ή ελλειπτικό σώμα. Περιβάλλεται από μια ξεχωριστή μεμβράνη. Η εσωτερική πλευρά καταλαμβάνεται από ένα δίκτυο χρωματίνης ενσωματωμένο σε μια μήτρα. Η πυρηνική μεμβράνη έχει διπλή στρώση. Η εξωτερική μεμβράνη είναι συνεχής με το ενδοπλασματικό δίκτυο. Κάθε πυρήνας περιέχει έναν ή περισσότερους **πυρηνίσκους**. Ο αριθμός των πυρηνίσκων ποικίλει σε διαφορετικά φύκη. Ο αριθμός των χρωμοσωμάτων (DNA) επίσης διαφέρει από είδος σε είδος, ο μικρότερος αριθμός είναι  $n = 2$  (π.χ. *Porphyra linearis*), ενώ ο υψηλότερος είναι  $n = 592$  (*Netrium digitali*).
- **Χλωροπλάστες:** Οι χλωροπλάστες είναι το κυρίαρχο χαρακτηριστικό των κυττάρων των φυκών και περιέχουν όλα τα ένζυμα που απαιτούνται για τις διεργασίες της φωτοσύνθεσης. Πρόκειται για δομή διπλής μεμβράνης και οι διαστάσεις τους κυμαίνονται σε μερικά μικρόμετρα. Διάφορες μορφές χλωροπλάστων είναι γνωστό ότι εμφανίζονται σε διαφορετικούς τύπους φυκών, από τους οποίους συνήθως αναγνωρίζονται οκτώ κύριοι τύποι: σχήμα κυπέλλου (π.χ. *Chlamydomonas* και *Volvox*), δισκοειδής (π.χ. *Chara*, *Vaucheria* και

κεντρικές διατομές), βρεγματικές (π.χ. Chaetophorales, Phaeophyceae, Rhodophyceae, πολλά Chrysophyceae και πτερυγμένα διάτομα), στριφωτά (π.χ. Oedogonium, Hydrodictyon και Cladophora) και με ραβδώσεις (π.χ., Volvocales). Η βασική δομή του χλωροπλάστη είναι σχεδόν παρόμοια σε όλο το φυτικό βασίλειο.

Υπάρχουν τρεις κύριες δομικές περιοχές στον χλωροπλάστη:

1. Μια διπέταλη μεμβράνη με εγκλεισμένο κενό χώρο ανάμεσα στα δυο πέταλα.
2. Το κινητό στρώμα που περιέχει τα διαλυτά ένζυμα για το μεταβολισμό, τη σύνθεση των πρωτεϊνών και την αποθήκευση αμύλου.
3. Οι εξαιρετικά οργανωμένες εσωτερικές ελασματοειδείς μεμβράνες που περιέχουν χρωστικές και εμπλέκονται στη δέσμευση ενέργειας και τη μεταγωγή.

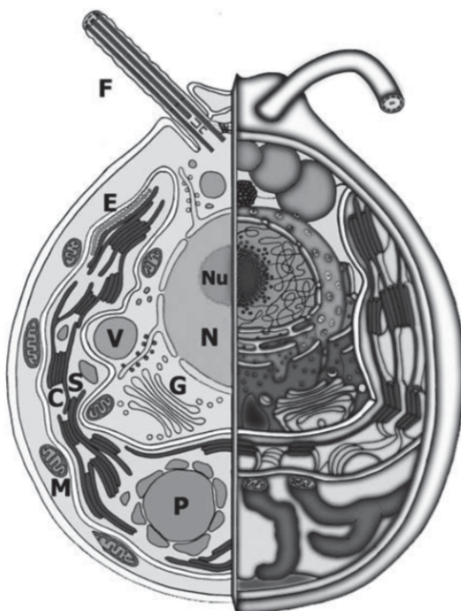
Το εσωτερικό ελασματοειδές σύστημα σχηματίζει δίσκους οι οποίοι στοιβάζονται μαζί σαν σωρούς για να σχηματίσουν κόκκους. Κάθε δίσκος ονομάζεται θυλακοειδής. Το θυλακοειδές σύστημα αποτελεί μια ενιαία, πολύπλοκη κοιλότητα, που διαχωρίζεται από το στρώμα με την θυλακοειδή μεμβράνη. Ενσωματωμένα στις θυλακοειδείς μεμβράνες είναι χρωστικά συστήματα και φορείς ηλεκτρονίων, τα οποία εκτελούν τη φάση της φωτοσύνθεσης.

Στα Cyanophyceae, τα θυλακοειδή δεν περικλείονται σε δεσμευμένες στη μεμβράνη ομάδες αλλά βρίσκονται ελεύθερα στο κυτταρόπλασμα, για να σχηματίσουν χλωροπλάστες. Στα θυλακοειδή εμφανίζεται η χλωροφύλλη α και οι βοηθητικές χρωστικές με τη μορφή μικρών κυστιδίων που ονομάζονται φυκοειδισώματα.

- **Πυρενοειδές σωματίο:** Τα πυρενοειδή είναι πρωτεϊνούχα σώματα που υπάρχουν στους χλωροπλάστες. Συσχετίζονται συνήθως με τη σύνθεση και την αποθήκευση του αμύλου. Τα Bacillariophyceae συσσωρεύουν λιπίδια. Ο αριθμός πυρενοειδών μπορεί να είναι ένας (π.χ., Chlamydomonas) ή περισσότεροι από ένα (π.χ., Oedogonium) ανά χλωροπλάστη.
- **Μιτοχόνδρια:** Τα μιτοχόνδρια βρίσκονται σε όλα τα φυτά των φυκών εκτός από τα Cyanophyceae. Κάθε μιτοχόνδριο περιβάλλεται από μια διπλή μεμβράνη. Συναντώνται σε σχήμα συνήθως πεταλοειδές, δισκοειδές ή σωληνοειδές. Συνήθως υπάρχουν περισσότερα από ένα μιτοχόνδρια ανά κύτταρο, αλλά στα Micromonas (Chlorophyceae) κάθε κύτταρο περιέχει ένα μόνο μιτοχόνδριο. Τα κύτταρα των μπλε πράσινων φυκών στερούνται μιτοχονδρίων.
- **Ενδοπλασματικό δίκτυο (Ε/Δ):** Ηλεκτρονικές μικροσκοπικές μελέτες υποδεικνύουν ότι τα κύτταρα των φυκών περιέχουν ένα εκτεταμένο δίκτυο μεμβρανών από αλληλοσυνδεδεμένα σωληνάρια και δεξαμενές (πεπλατυσμένος σάκος), που ονομάζεται ενδοπλασματικό δίκτυο. Οι μεμβράνες του Ε/Δ διασχίζουν ολόκληρο το κυτταρόπλασμα.
- **Δικτυόσωμα ή συσκευή Golgi:** Τα δικτυόσωμα ή σώματα Golgi βρίσκονται σε όλα τα κύτταρα των φυκών εκτός από τα μπλε-πράσινα φύκια και μπορούν να παρατηρηθούν κάτω από το ηλεκτρονικό

μικροσκόπιο. Η συσκευή Golgi είναι ένα συστατικό του ενδομεμβρανικού συστήματος του κυττάρου και φαίνεται να χρησιμεύει ως ένα ενδιάμεσο μεταξύ του ενδοπλασματικού δικτυώματος και της μεμβράνης του πλάσματος. Τα σωμάτια Golgi μπορούν να βρεθούν στην περιοχή του πυρήνα (π.χ. *Chlamydomonas*), κοντά σε πλαστίδια (π.χ. διάτομο και *Bulbochaete*) ή μπορεί να βρεθούν οπουδήποτε στο κύτταρο. Τα σώματα Golgi αποτελούνται από 2-20 επίπεδα κυστίδια που είναι διατεταγμένα σε στοίβες. Κάθε στοίβα ονομάζεται δικτυόσωμα. Όλα τα δικτυόσωμα σχηματίζουν συλλογικά τη συσκευή Golgi. Η βασική του λειτουργία είναι στο πακετάρισμα των υλικών για την εξαγωγή τους στο εξωτερικό του κυττάρου. Είναι επίσης υπεύθυνα για το σχηματισμό νέας μεμβράνης πλάσματος για υποστήριξη της ανάπτυξης ή την αντικατάσταση της χαμένης.

- **Eye Spot ή Στίγμα:** Τα κινητήρια φυτικά και αναπαραγωγικά κύτταρα των φυκών έχουν χρωστικές κηλίδες στο πρόσθιο, μεσαίο ή οπίσθιο τμήμα του κυττάρου, γνωστά ως σημεία οφθαλμού ή στίγμα. Μετέχει άμεσα ή έμμεσα στην αντίληψη του φωτός.
- **Κενοτόπια:** Σχεδόν όλα τα κύτταρα των φυκών, εκτός από τα μέλη των Cyanophyceae, διαθέτουν ένα ή περισσότερα κενοτόπια. Κάθε κενοτόπιο περιορίζεται από μια διακριτή μεμβράνη που ονομάζεται τονοπλάστης.



Εικόνα 2.1: Η κυτταρική δομή του *Chlamydomonas reinhardtii*, που δείχνει τον κεντρικό πυρήνα (N) με τον πυρηνίσκο (Nu), τα δυο ισόμορφα μαστίγια (F), τον κπελλοειδή χλωροπλάστη (C) με το στίγμα (E) το πυρενοειδές σωμάτιο (P) και τα μιτοχόνδρια (M). Επιπλέον, μπορεί κανείς να διακρίνει το κυστίδιο Golgi (G), τους κόκκους αμύλου (S) και τα κενοτόπια (V).[8]

### 2.3 ΥΠΕΡΟΧΗ ΤΗΣ ΒΙΟ-ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΑΛΓΗ

Ως εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας, τα μικροφύκη έχουν τα παρακάτω πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών καλλιεργειών:

1. Τα μικροφύκη έχουν απλές δομές, αλλά υψηλή φωτοσυνθετική απόδοση με χρόνο διπλασιασμού της ανάπτυξης τόσο μικρό όσο 24 ώρες. Επιπρόσθετα, τα μικροφύκη μπορούν να αναπαράγονται καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου. Μερικά στοιχεία στον Πίνακα 2.1 δείχνουν ότι τα μικροφύκη είναι ιδανική πηγή ενέργειας που έχει τη δυνατότητα να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα.
2. Η αφθονία των ειδών και η βιοποικιλότητα των μικροφυκών σε ένα ευρύ φάσμα κλίματος και γεωγραφικών περιοχών καθιστούν τους γεωγραφικούς και εποχιακούς περιορισμούς πολύ λιγότερο ανησυχητικούς σε σύγκριση με άλλες λιπιδικές πρώτες ύλες. Τα μικροφύκη μπορούν να καλλιεργηθούν σε λίμνες γλυκού και αλμυρού νερού με ευτροφισμό, ωκεανούς, περιθωριακά εδάφη, ερήμους κ.α.
3. Τα Μικροφύκη μπορούν να αφαιρέσουν αποτελεσματικά θρεπτικά συστατικά όπως το άζωτο, ο φώσφορος και βαρέα μέταλλα από τα λύματα.
4. Τα μικροφύκη έχουν τη δυνατότητα να απομονώνουν μεγάλες ποσότητες CO<sub>2</sub> μέσω της φωτοσύνθεσης
5. Η αξιοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα από τους θερμοηλεκτρικούς σταθμούς με εγκαταστάσεις παραγωγής μικροφυκών μεγάλης κλίμακας μπορεί να μειώσει τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου που ευθύνονται για την υπερθέρμανση του πλανήτη.
6. Η παραγωγή και χρήση βιοντίζελ από μικροφύκη έχει σχεδόν μηδενικούς ρύπους όσον αφορά το CO<sub>2</sub> και θείο.
7. Τα μικροφύκη μπορούν να παράγουν μια σειρά από πολύτιμα προϊόντα, όπως πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, χρωστικές, ζωοτροφές, λιπάσματα, καλλυντικά, φαρμακευτικά προϊόντα κ.ο.κ.

Εν ολίγοις, τα μικροφύκη αποτελούν μια αναξιοποίητη αλλά πολλά υποσχόμενη πηγή βιομάζας για την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας.

Crop	Oil yield (L·ha <sup>-1</sup> )
Corn	172
Soybean	446
Canola	1,190
Jatropha	1,892
Coconut	2,689
Oil palm	5,950
Microalgae (70% oil in biomass)	136,900
Microalgae (30% oil in biomass)	58,700

Πίνακας 2.1: Σύγκριση ορισμένων πηγών για βιοντίζελ.[9]

## **2.4 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΑΖΙΚΗΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΜΙΚΡΟΑΛΓΗΣ ΓΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ**

Τα μικροφύκη έχουν τη δυνατότητα να φέρουν την επανάσταση στη βιοτεχνολογία σε διάφορους τομείς, όπως η διατροφή, η υδατοκαλλιέργεια, τα φαρμακευτικά προϊόντα και τα βιοκαύσιμα. Ως απλοί φωτοσυνθετικοί οργανισμοί, τα μικροφύκη μπορούν να απομονώσουν το CO<sub>2</sub> και να συνθέσουν οργανικές ενώσεις όπως λιπίδια, πρωτεΐνες και υδατάνθρακες σε μεγάλες ποσότητες σε σύντομες χρονικές περιόδους. Μια επιτυχημένη επιχείρηση βιο-διυλιστηρίου απαιτεί όχι μόνο ένα σύνολο αποδοτικών και παραγωγικών τεχνολογιών επεξεργασίας, απαιτεί επίσης ένα αποτελεσματικό σύστημα συλλογής και μεταφοράς πρώτων υλών, οικονομική ανάλυση ολοκληρωμένων συστημάτων για τον καθορισμό των βέλτιστων μεγεθών των εγκαταστάσεων με βάση τις τοπικές συνθήκες, τη δημόσια εκπαίδευση, και ευνοϊκό περιβάλλον πολιτικής [9].

Οι παραδοσιακές μέθοδοι καλλιέργειας μικροφυκών που βασίζονται σε φωτοαυτοτροφική λειτουργία παρουσιάζουν πολλές ανεπάρκειες, μεταξύ των οποίων η χαμηλή κυτταρική πυκνότητα (σημαντικό ζήτημα που προκαλεί χαμηλή παραγωγικότητα), δυσκολία συγκομιδής, υψηλό κόστος και συνεπώς χαμηλή τεχνο-οικονομική απόδοση. Ως εκ τούτου, σημαντικές προσπάθειες για την εμπορευματοποίηση της παραγωγής βιομάζας μικροφυκών είναι η ανάπτυξη διεργασιών καλλιέργειας υψηλής πυκνότητας. Δύο προσεγγίσεις διερευνούνται και αναπτύσσονται ενεργά:

- (1) Έλεγχος γενετικών και μεταβολικών μηχανισμών
- (2) Σχεδιασμός του συστήματος καλλιέργειας

## **2.5 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ**

### **2.5.1 ΓΕΝΙΚΑ**

Προκειμένου να επιτευχθεί η μαζική παραγωγή βιομάζας από μικροφύκη, ένα οικονομικά αποδοτικό σύστημα καλλιέργειας έχει μεγάλη σημασία. Η καλλιέργεια μικροφυκών απαιτεί συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως το εύρος των θερμοκρασιών, της εντάσης του φωτός, των συνθηκών ανάμειξης, των θρεπτικών συστατικών και της ανταλλαγής αερίων. Τα συστήματα καλλιέργειας αλγών διαφέρουν σημαντικά αναλόγως του είδους των αλγών (μικροάλγη και μακροάλγη) που χρησιμοποιούνται. Εξαιτίας του μικρού τους μεγέθους (μm) τα μικροφύκη θα πρέπει να καλλιεργούνται σε συστήματα που έχουν σχεδιαστεί αποκλειστικά για το σκοπό αυτό. Τα συστήματα αυτά εγκαθίστανται στην ξηρά ή ως επιπλέοντα στο νερό. Σε ότι αφορά τα μικροφύκη, η ανάπτυξη των συστημάτων καλλιέργειάς τους άρχισε μόλις το 1950 στο πλαίσιο ερευνών για την αξιοποίηση των αλγών ως εναλλακτική πηγή πρωτεΐνης, η οποία δύναται να υποστηρίξει διατροφικά τη συνεχή αύξηση του πληθυσμού. Η ενεργειακή κρίση στη δεκαετία του 1970 έδωσε το έναυσμα για την έναρξη της ερευνητικής δραστηριότητας της ενεργειακής αξιοποίησης της άλγης.

Η φωτοτροπική καλλιέργεια των φυκών διεξάγεται σε διάφορα συστήματα καλλιέργειας που κυμαίνονται από υπαίθριες ανοικτές δεξαμενές χρησιμοποιώντας το φυσικό φως του ήλιου έως εσωτερικούς φωτοβιοαντιδραστήρες με φυσικά ή τεχνητά φώτα.

## 2.5.2 ΑΝΟΙΧΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

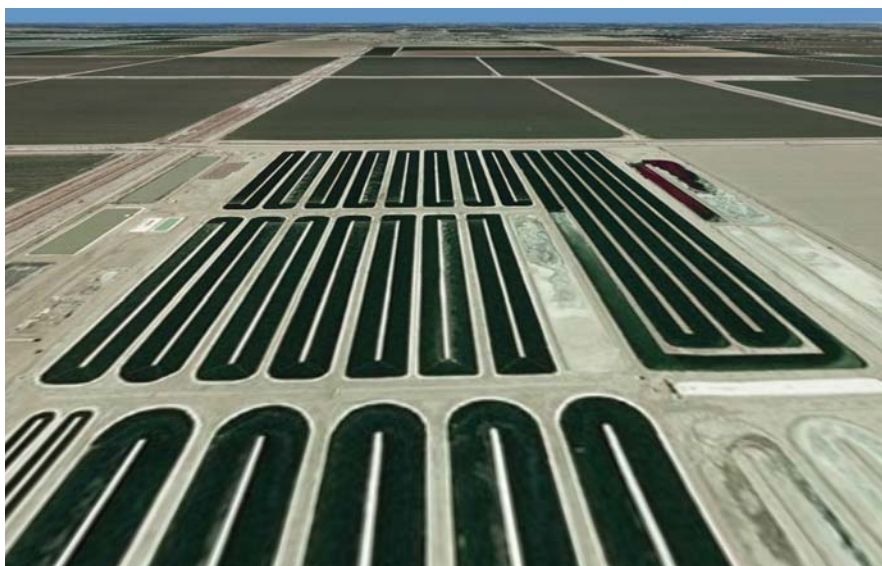
Τα **ανοιχτά συστήματα**, αποτελούνται από ανοιχτές δεξαμενές φυσικών υδάτων (λίμνες, λιμνοθάλασσες) και τεχνητές δεξαμενές, που προσομοιώνουν το περιβάλλον ανάπτυξης των φυσικών λιμνών. Οι ανοιχτές δεξαμενές χαρακτηρίζονται από απλή και χαμηλού κόστους δομή και λειτουργίες, χαμηλή συγκέντρωση βιομάζας (μεταξύ 0,1-1,5 g \* L<sup>-1</sup>) και κακή σταθερότητα του συστήματος.

Τα ανοιχτά συστήματα καλλιέργειας χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- **Ελλειψοειδής δεξαμενές**, με συνεχόμενη ανάδευση, προκαλούμενη από μετακινούμενα μηχανικά συστήματα στη βάση αυτών.
- **Κυκλικές δεξαμενές**, με συνεχόμενη ανάδευση.
- **Επικλινείς δεξαμενές**, στις οποίες η ανάδευση επιτυγχάνεται μέσω της άντλησης και στη συνέχεια της βαρύτητας.

Οι ανοικτές δεξαμενές είναι το παλαιότερο σύστημα μαζικής καλλιέργειας μικροφυκών. Αποτελούνται από δεξαμενές μικρού βάθους, λόγω της εξασθένησης του φωτός σε υγρά μέσα, και μήκος αρκετές φορές μεγαλύτερο από εκείνο του πλάτους. Το πιο συνηθισμένο σύστημα καλλιέργειας τύπου ανοιχτών δεξαμενών αποτελείται από δεξαμενές με τη μορφή διαδρόμων (raceway ponds) με το υγρό να κυκλοφορεί στη λίμνη μέσω μηχανικών αναδευτήρων “τροχών” (εικόνα 1.1). Οι δεξαμενές τύπου διαδρόμων είναι συνήθως κατασκευασμένες από σκυρόδεμα επενδεδυμένο με πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) με διαστάσεις που κυμαίνονται από 10-100 μέτρα μήκος, 1-10 μέτρα πλάτος και 10-50 cm με βάθος. Πρόσφατες εξελίξεις στους ανοικτούς υπαίθριους σχεδιασμούς φωτοβιοαντιδραστήρων έχουν λάβει χώρα στην παροχή διοξειδίου του άνθρακα στα κύτταρα, στην ανάμιξη κυττάρων και στον έλεγχο των μολυσματικών ουσιών. Εφόσον το μέσο βάθος της καλλιέργειας είναι περιορισμένο (περίπου 30-50 cm), σημαντική ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα θα διαφύγει στην ατμόσφαιρα εκτός εάν σχεδιαστεί και χρησιμοποιηθεί ένα κατάλληλο σύστημα παροχής, όπως πχ ένας πλωτός εγχυτήρας CO<sub>2</sub>.

Συνοπτικά τα κύρια μειονεκτήματα αυτών των ανοιχτών συστημάτων αποτελούν η απαίτηση μεγάλων εκτάσεων γης, η μόλυνση από άλλα φύκια, βακτήρια ή / και άλλους μικροοργανισμούς, ανάγκη για μεγάλες ποσότητες νερού (λόγω εξάτμισης), αδυναμία ελέγχου της θερμοκρασίας, σπατάλη ενέργειας για τη συνεχή ανάμιξη των καλλιεργειών, λόγω της επίπλευσης των νεκρών κυττάρων και καθίζηση των ζωντανών αλγών, με αποτέλεσμα τον περιορισμό της διαθέσιμης ηλιακής ακτινοβολίας, και χαμηλή κυτταρική πυκνότητα.



Εικόνα 2.2: Σύστημα ανοιχτών δεξαμενών[10]

### 2.5.3 ΚΛΕΙΣΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Τα *κλειστά συστήματα* καλλιέργειας αποτελούνται από κλειστές δεξαμενές και από τους φωτοβιοαντιδραστήρες. Σε σύγκριση με τα ανοικτά συστήματα καλλιέργειών, τα κλειστά συστήματα είναι συνήθως πιο σταθερά επειδή είναι ευκολότερο να ελέγχονται οι συνθήκες της διαδικασίας για να διατηρείται η καλλιέργεια και να επιτρέπεται η αύξηση της πυκνότητας των κυττάρων, αλλά έχουν υψηλότερο κόστος κεφαλαίου και λειτουργίας.

Τα κλειστά συστήματα δεξαμενών είναι σαν θερμοκήπια από πλεξίγκλας όπου μπορούν να καλλιεργηθούν περισσότερα είδη και να υπάρχει μεγαλύτερη περίοδος καλλιέργειας έως και ετήσια. Επιπρόσθετα υπάρχει έλεγχος διοχέτευσης ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα.

Οι φωτοβιοαντιδραστήρες (PBR) έχουν διάφορα σχήματα. Υπάρχουν PBR με σωληνοειδές σχήμα, επίπεδοι και κάθετοι καθώς και στην πιο απλή μορφή τους, αποτελούνται από σάκους ή επιμήκη περιβλήματα πολυαιθυλενίου. Οι φωτοβιοαντιδραστήρες κλειστού τύπου χρησιμοποιούνται συνήθως για την καλλιέργεια φυκών για εμπορεύματα υψηλής αξίας ή για πειραματική εργασία σε μικρή κλίμακα.

Οι PBRs παρέχουν πολύ υψηλά ποσοστά παραγωγικότητας σε σύγκριση με τα ανοικτά συστήματα καλλιέργειας. Ο λόγος για τον οποίο όμως οι PBRs δεν έχουν γίνει ευρέως διαδεδομένοι οφείλεται στο ενεργειακό και οικονομικό κόστος παραγωγής και λειτουργίας. Οι PBRs απαιτούν πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια για το αιώρημα της άλγης σε σύγκριση με την εναλλακτική υποδομή. Απαιτούνται λοιπόν πολύ μεγαλύτερες ποσότητες υλικών οι οποίες απαιτούν με τη σειρά τους υψηλότερη απόδοση κεφαλαίου και αυξάνουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Πολλές έρευνες έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι τα υπαίθρια ανοικτά συστήματα είναι πιο οικονομικά για καλλιεργητικούς σκοπούς και ότι αυτό παραμένει μέχρι και σήμερα (Greenwell et al., 2010), παρόλο που έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος όσον αφορά την κατανόηση των μεταβολικών διεργασιών στα φύκια και βελτίωση των συνθηκών καλλιέργειας “καθαρών” φυκών σε κλειστούς

φωτοβιοαντιδραστήρες. Έχει καταγραφεί αναλογία καθαρής ενέργειας (παραγόμενη ενέργεια/κατανάλωση ενέργειας) της τάξης των 8.34 για τις δεξαμενές τύπου διαδρόμων σε σύγκριση με αναλογία καθαρής ενέργειας 4,51 και 0,20 για επίπεδους και σωληνωτούς φωτοβιοαντιδραστήρες, αντίστοιχα [11]. Επίσης προβλήματα που αντιμετωπίζουν είναι η υπερθέρμανση, η συσσώρευση του οξυγόνου, η δυσκολία καθαρισμού, η καταστροφή λόγω αυξημένης πίεσης κ.α.

Οι τεχνολογίες των φυκών είναι υπερβολικά δαπανηρές για την παραγωγή χημικών προϊόντων όπως τα καύσιμα. Δυστυχώς, οι περισσότερες οικονομικές αναλύσεις εξακολουθούν να καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι τα βιοκαύσιμα που παράγονται με τη χρήση φωτοαυτοτροφικών φυκών δεν μπορούν να ανταγωνιστούν τα καύσιμα που προέρχονται από το πετρέλαιο, παρά την άνοδο των τιμών του πετρελαίου την τελευταία δεκαετία.

### 2.5.3.1 ΣΩΛΗΝΟΕΙΔΕΙΣ ΦΩΤΟΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο PBR είναι σωληνοειδούς κατασκευής, το οποίο έχει ένα πεπερασμένο αριθμό διαυγών-διαφανών σωλήνων, αποτελούμενο είτε από γυαλί είτε από πλαστικό (PMMA). Η καλλιέργεια κυκλοφορεί είτε με αντλία είτε με σύστημα αερισμού. Μεγάλο τους μειονέκτημα είναι η μεταφορά μάζας αερίου-υγρού, που απαιτεί υψηλότερες κεφαλαιακές επενδύσεις σε σχέση με τα ανοιχτά συστήματα και έχει προβλήματα στη δυνατότητα κλιμάκωσης του. Επίσης έχει αυξημένη πιθανότητα εναπόθεσης βρωμιάς στα τοιχώματα, με δυσμενείς συνέπειες για την ανάπτυξη των μικροαλγών, καθώς και αυξημένη συγκέντρωση οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα μέσα τους.

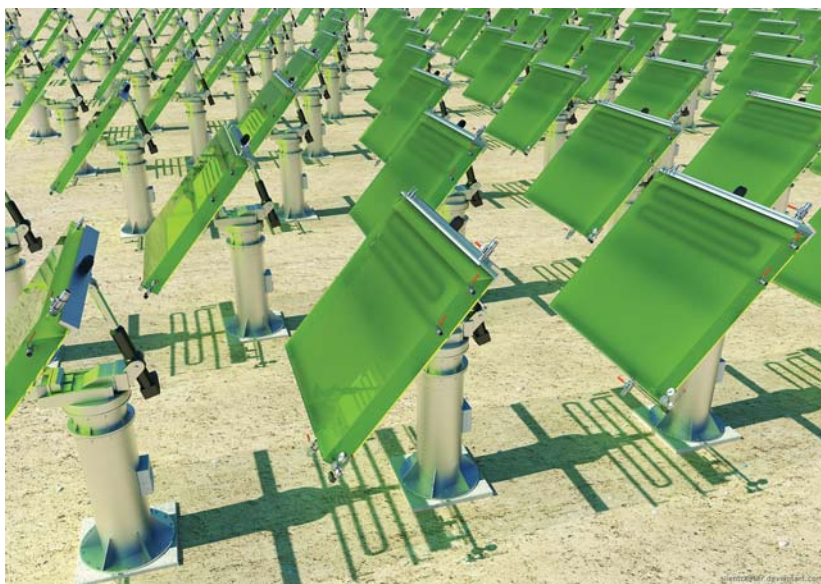


Εικόνα 2.3: Σύστημα σωληνοειδών φωτοβιοαντιδραστήρων σε κάθετη διάταξη [12]



### 2.5.3.2 ΕΠΙΠΕΔΟΙ ΦΩΤΟΒΙΟΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

Οι φωτοβιοαντιδραστήρες αυτού του τύπου (flat panel PBRs) είναι φτιαγμένοι από διαφανή υλικά για την μέγιστη απορρόφηση της ηλιακής ενέργειας. Τα πλεονεκτήματά τους είναι ότι είναι σταθεροί, εύκολοι στο χειρισμό, η μεγάλη ποσότητα φωτός που δέχονται στην επιφάνειά τους, η καλή μεταφορά αερίου-υγρού και το σχετικά χαμηλό κόστος τους. Ο αέρας διοχετεύεται από τον πυθμένα, ο οποίος παρέχει επαρκή ανάμιξη και μεταφορά αερίου. Λόγω του αυξημένου εμβαδού επιφάνειας για το φως που φθάνει τα κύτταρα, τα flat panel PBRs μπορούν να έχουν σημαντικά υψηλότερη παραγωγικότητα από ότι ένα σύστημα ανοιχτών λιμνών. Για παράδειγμα, οι πυκνότητες των κυττάρων συγκρίθηκαν μεταξύ ενός επίπεδου πίνακα PBR και ενός ανοικτού διαλύματος των φυκών *S. platensis*. Το επίπεδο φύλλο PBR παρήγαγε  $2,15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  και υπό παρόμοιες συνθήκες σε ανοικτή λίμνη παρήγαγε  $0,15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ .



Εικόνα 2.4: Σύστημα επίπεδων φωτοβιοαντιδραστήρων [13]

## 2.6 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ

Οι συνθήκες οι οποίες επηρεάζουν τη καλλιέργεια είναι το φως, η θερμοκρασία, τα θρεπτικά συστατικά (άζωτο, φώσφορος, κάλιο, διοξείδιο του πυριτίου και του σιδήρου καθώς και λοιπά ιχνοστοιχεία), η αλατότητα, το pH (7-9 pH είναι ιδανικό για καλή αναλογία ανάπτυξης), οι συνθήκες CO<sub>2</sub>, ο αερισμός, και η ανάμιξη. Επομένως, κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας, οι συνθήκες διεργασίας πρέπει να παρακολουθούνται στενά και / ή να προσαρμόζονται κατάλληλα για βέλτιστη παραγωγικότητα λιπιδίων.

Σε αμφότερα τα ανοικτά και τα κλειστά συστήματα καλλιέργειας μικροφυκών, η φωτεινή πηγή και η ένταση του φωτός είναι κρίσιμες για την απόδοση της φωτοτροφικής ανάπτυξης των μικροφυκών. Η

θερμοκρασία ποικίλει ανάλογα με το είδος της άλγης. Η κατάλληλη θερμοκρασία για την καλλιέργεια μικροφυκών κυμαίνεται στους 20-30 °C . Ο ρυθμός ανάπτυξης των μικροφυκών αυξάνεται γενικά εκθετικά με τις αυξανόμενες θερμοκρασίες μέχρι να φτάσει στο βέλτιστο επίπεδο. Μόλις επιτευχθεί αυτό το επίπεδο, ο ρυθμός ανάπτυξης μειώνεται με περαιτέρω αυξήσεις της θερμοκρασίας. Γενικά, οι θερμοκρασίες κάτω από το βέλτιστο εύρος δεν θα σκοτώσουν τα φύκια μέχρι να παγώσει το νερό. Ωστόσο, οι θερμοκρασίες πάνω από το βέλτιστο μπορούν να σκοτώσουν τα κύτταρα της άλγης. Επιπλέον, η μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού είναι ένας άλλος κρίσιμος παράγοντας που επηρεάζει τη χρήση του CO<sub>2</sub> και συνεπώς την φωτοτροπική ανάπτυξη.

## **2.7 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΣΥΓΚΟΜΙΔΗΣ ΚΑΙ ΕΞΟΡΥΞΗΣ ΜΙΚΡΟΑΛΓΗΣ**

Τα κύτταρα της άλγης είναι μικρά (τυπικά στην περιοχή 2-70 μm) και η πυκνότητα των κυττάρων της στο διάλυμα της καλλιέργειας είναι χαμηλή (συνήθως στην περιοχή 0,3-5 g · L<sup>-1</sup>). Μόλις η πυκνότητα της άλγης φτάσει σε συγκεκριμένα επίπεδα , περίπου 1,5 γρ αν λιτρο, τότε ξεκινά η συγκομιδή. Η συγκομιδή είναι μια διαδικασία απαγωγής του υγρού μέρους διαλύματος μέσα στο οποίο αναπαράγονται. Η συγκομιδή της άλγης από το διάλυμα της καλλιέργειας είναι διαδικασία που απαιτεί ενέργεια και ως εκ τούτου ένα σημαντικό εμπόδιο στην παραγωγή και επεξεργασία των μικροφυκών για εμπορική χρήση. Πολλές τεχνολογίες συγκομιδής, όπως η φυγοκέντρωση, η κροκίδωση, η διήθηση, η καθίζηση με βαρύτητα, η επίπλευση και η ηλεκτροφόρηση έχουν δοκιμαστεί. Η επιλογή της τεχνικής συγκομιδής εξαρτάται, εν μέρει, από τα χαρακτηριστικά των μικροφυκών (όπως το μέγεθος και την πυκνότητα τους) και τα επιθυμητά τελικά προϊόντα.

### 3. ΘΕΩΡΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΥ

#### 3.1 ΓΕΝΙΚΑ

**Μαγνήτης** ονομάζεται οποιοδήποτε τεμάχιο υλικού ή σώμα, συνήθως μεταλλικό, που δημιουργεί μαγνητικό πεδίο στον περιβάλλοντα χώρο. Στην πράξη, το μαγνητικό πεδίο εντοπίζεται από την αλληλεπίδραση του μαγνήτη με άλλα σώματα, όπως τη δυνατότητα να έλκει μικρά τεμάχια σιδήρου ή να προσανατολίζεται παράλληλα με τις δυναμικές γραμμές του γήινου μαγνητικού πεδίου [14].

Οι μαγνήτες διακρίνονται σε **φυσικούς** και **τεχνητούς**. Οι τεχνητοί διακρίνονται με τη σειρά τους σε μόνιμους και παροδικούς. Οι φυσικοί μαγνήτες αποτελούν τεμάχια του ορυκτού μαγνητίτη, ενώ αντίθετα οι τεχνητοί μαγνήτες συνήθως είναι χαλύβδινοι μαγνήτες ή και μαγνητικά κράματα που αποκτούν μαγνητικές ιδιότητες μετά από εξωτερική επίδραση. Τέλος, μπορεί να εμφανιστεί μαγνητισμός και με τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από πηνίο οι οποίοι ονομάζονται ηλεκτρομαγνήτες. Συνήθως στο εσωτερικό του πηνίου τοποθετείται σιδερένιος πυρήνας για την ενίσχυση του πεδίου.

Οι μαγνήτες αποτελούνται από δυο πόλους - το βόρειο και το νότιο - μεταξύ των οποίων δημιουργείται μαγνητικό πεδίο. Αυτό το πεδίο προσδιορίζεται διανυσματικά στο χώρο, με βάση την **ένταση**  $H$  ( ampere / m ) και την **κατεύθυνση** του και απεικονίζεται μέσω των λεγόμενων **μαγνητικών γραμμών**. Μαγνητική (δυναμική) γραμμή είναι η νοητή γραμμή σε κάθε σημείο της οποίας η ένταση του μαγνητικού πεδίου εφάπτεται σε αυτή. Οι μαγνητικές γραμμές είναι προσανατολισμένες και απεικονίζουν τη φορά της έντασης του μαγνητικού πεδίου, ξεκινώντας από το βόρειο και καταλήγοντας στο νότιο πόλο του μαγνήτη. Η πυκνότητα των μαγνητικών γραμμών είναι ανάλογη της έντασης του πεδίου.

Σαν ένταση μαγνητικού πεδίου ορίζεται η ένταση εκείνη που παράγεται από ένα σωληνοειδές απείρου μήκους που αποτελείται από  $n$  σπείρες ανά μέτρο και που διαρρέεται από ρεύμα έντασης  $1/n$  ampere. Τα ρεύματα που προκύπτουν λόγω της κίνησης των φορτίων είναι η πηγή των μαγνητικών πεδίων.

#### 3.2 Νόμος Biot – Savart

Η ένταση του μαγνητικού πεδίου που παράγεται από έναν ρευματοφόρο αγωγό υπολογίζεται από το θεμελιώδη νόμο Biot – Savart. Όταν τα φορτία κινούνται σε ένα αγωγίμο σύρμα και παράγουν ρεύμα  $I$ , το μαγνητικό πεδίο σε κάθε σημείο  $P$  λόγω του ρεύματος μπορεί να υπολογιστεί προσθέτοντας τη συνεισφορά του μαγνητικού πεδίου,  $dB$ , από κάθε μικρό τμήμα του καλωδίου  $ds$ . Είναι μια δήλωση πειραματικής παρατήρησης και όχι μια θεωρητική πρόβλεψη.

$$dB = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Idl \times \hat{r}}{r^2} \quad 3.1$$

$I$ : Ρεύμα (Ampere)

$dl$ : διαφορικό διάνυσμα μήκους του στοιχείου ρεύματος

$\hat{r}$ : το διάνυσμα από ένα στοιχείο του αγωγού απειροστού μήκους σε κάποιο σημείο

$$K_M = \frac{\mu_0}{4\pi}, \mu_0 \text{ μαγνητική σταθερά}$$

$r$ : είναι η απόσταση από το στοιχείο ρεύματος στο σημείο του πεδίου  $B$

Για την εύρεση, λοιπόν, του ολικού μαγνητικού πεδίου αρκεί να ολοκληρωθεί η προηγούμενη σχέση σε όλα τα τμήματα  $dl$  που διαρρέονται από ρεύμα:

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{Idl \times \mathbf{r}}{r^2} \quad 3.2$$

Όταν το σύρμα που διαρρέεται από ρεύμα σχηματίζει σπείρες τοποθετημένες συνεκτικά, δημιουργείται ένα πηνίο που παράγει μαγνητικό πεδίο. Ο αριθμός σπειρών καθορίζει την ένταση του πεδίου και δίνεται από τον τύπο:

$$B_\chi = \frac{\mu_0 NI}{2a} \quad 3.3$$

όπου  $a$ : ακτίνα πηνίου

Αυτός ο τύπος δίνει τη μέγιστη τιμή πεδίου η οποία συναντάται στο κέντρο του βρόχου του πηνίου. Σε οποιοδήποτε άλλο σημείο, η ένταση του πεδίου είναι μικρότερη.

### 3.3 ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

Η μαγνητική δύναμη που ασκείται σε ένα σωματίδιο διέπεται από το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και τις εξισώσεις συνέχειας. Οι τέσσερις εξισώσεις του Maxwell συνοψίζουν τους νόμους του ηλεκτρομαγνητισμού και περιγράφουν την ύπαρξη ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων που διαδίδονται με την ταχύτητα του φωτός και αποτελούνται από το νόμο του Faraday, το νόμο του Gauss, μία γενίκευση του νόμου του Ampere, και την υπόθεση μη ύπαρξης μαγνητικών μονόπολων.

#### 3.3.1 Νόμος του Faraday-Henry

Σύμφωνα με το νόμο του Faraday μία χρονικά μεταβαλλόμενη μαγνητική ροή επάγει μία ηλεκτρεγερτική δύναμη κατά μήκος μιας αυθαίρετης κλειστής διαδρομής τέτοια ώστε να ισούται με τον αρνητικό ρυθμό μεταβολής της μαγνητικής ροής μέσα από μια επιφάνεια που ορίζει η διαδρομή αυτή.

$$\oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = \int_s \left( \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) d\vec{S} \quad 3.4$$

$$\nabla \times E = - \left( \frac{\partial B}{\partial t} \right) \quad 3.5$$

όπου S είναι η επιφάνεια που οριοθετείται από μία κλειστή καμπύλη C, E είναι το ηλεκτρικό πεδίο, B είναι το μαγνητικό πεδίο, dl είναι στοιχειώδες διανυσματικό στοιχείο της καμπύλης C, dS δηλώνει ένα διαφορικό διανυσματικής περιοχής στοιχείο του  $\partial\Omega$  ή  $\Sigma$ , παράλληλο προς την κανονική επιφάνεια

Η φυσική ερμηνεία αυτής της εξίσωσης είναι ότι ένα μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο δημιουργεί μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο [15, 16].

### 3.3.2 Νόμος του Gauss

Ο νόμος του Gauss βασίζεται στο νόμο του Coulomb και την πειραματική παρατήρηση ότι τα ηλεκτρικά φορτία ελκούν ή απωθούν το ένα το άλλο με μία δύναμη αντιστρόφως ανάλογη του τετραγώνου της μεταξύ τους απόστασης. Σύμφωνα με το νόμο η ηλεκτρική ροή μέσα από κλειστή επιφάνεια είναι ανάλογη με το συνολικό φορτίο  $Q_{in}$  που περικλείει η επιφάνεια:

$$\Phi = \oint \vec{E} d\vec{S} = \frac{Q_{in}}{\epsilon_0} \quad 3.6$$

$$\nabla \cdot E = \frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_0} \quad 3.7$$

όπου S είναι η επιφάνεια που περικλείει τον όγκο V,  $\rho$  η πυκνότητα φορτίου ανά μονάδα όγκου, dS είναι ένα στοιχειώδες διανυσματικό στοιχείο της επιφάνειας S,  $Q_{in}$  το συνολικό φορτίο που περικλείει η επιφάνεια, E το ηλεκτρικό πεδίο,  $\epsilon_0$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

Ο νόμος του Gauss για το μαγνητικό πεδίο βασίζεται στην υπόθεση ότι δεν υπάρχουν μαγνητικά μονόπολα και ότι όλες οι δυναμικές γραμμές του μαγνητικού διανυσματικού πεδίου πάντοτε κάνουν βρόχους (είναι κλειστές) συνεπώς η μαγνητική ροή που διέρχεται μέσα από την κλειστή επιφάνεια είναι πάντα μηδέν[17].

$$\oint \vec{B} d\vec{S} = 0 \quad 3.8$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad 3.9$$

### 3.3.3 Νόμος Ampere-Maxwell

Ο νόμος του Ampere με την προσθήκη του Maxwell δηλώνει ότι τα μαγνητικά πεδία μπορούν να δημιουργηθούν με δύο τρόπους: με ηλεκτρικό ρεύμα (αρχικός νόμος του Ampere) και με μεταβαλλόμενα ηλεκτρικά πεδία (προσθήκη του Maxwell). Ο νόμος του Ampere με την προσθήκη του Maxwell συσχετίζει το μαγνητικό πεδίο  $B$  με το ηλεκτρικό πεδίο  $E$  και την πυκνότητα ρεύματος  $J$  σε ένα σημείο του χώρου και μας δείχνει ότι ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο συνεισφέρει σε ένα μαγνητικό πεδίο [17].

$$\oint B dl = \mu_0 I_{in} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{d\left(\int_s E dS\right)}{dt} \quad 3.10$$

$$\nabla \times B = \mu_0 \left( J + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad 3.11$$

## 3.4 ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ

### 3.4.1 Γενικά

Σε κάθε περιοχή του χώρου η οποία παρουσιάζει επίδραση σε ένα μαγνήτη μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει μαγνητικό πεδίο. Η πηγή ενός μαγνητικού πεδίου προέρχεται από την παρουσία ηλεκτρικού ρεύματος. Στην περίπτωση των ηλεκτρομαγνητών, τα ρεύματα είναι εκείνα που κυκλοφορούν στα πηνία. Στη περίπτωση των μαγνητικών υλικών ο μαγνητισμός προκύπτει από την τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα και το σπιν των ηλεκτρονίων. Κάθε ηλεκτρόνιο έχει μαγνητική ροπή η οποία είναι διανυσματικό μέγεθος της έντασης του μαγνητικού πεδίου λόγω της κίνησης του (γύρω από τον πυρήνα και από τον άξονα του). Στα περισσότερα μαγνητικά υλικά, η μαγνητική διπολική ροπή οφείλεται στο σπιν. Ο μαγνητισμός, και η σχετική ποσότητα της μαγνητικής διπολικής ροπής, είναι χρήσιμα στην κατανόηση της απόκρισης τέτοιων υλικών σε μαγνητικά πεδία.

### 3.4.2 Μαγνητική Ροπή $\mu$

Η μαγνητική ροπή  $\mu$  ορίζεται ως το ρεύμα  $I$  που διαρρέει ένα βρόχο επί την επιφάνεια  $S$  του βρόχου και εκφράζεται από τη σχέση:

$$\mu = I \cdot S \quad 3.12$$

Στο κλασσικό πρότυπο του ατόμου, τα ηλεκτρόνια κινούνται σε κυκλικές τροχιές γύρω από έναν πυρήνα. Συνεπώς η τροχιακή κίνηση ενός φορτισμένου αρνητικά ηλεκτρονίου  $e$  ταχύτητας  $v$  γύρω από τον πυρήνα ακτίνας  $r$  μπορεί να συσχετιστεί με ένα βρόχο ρεύματος.

### 3.4.3 Μαγνήτιση όγκου $M$ , πυκνότητα μαγνητικής ροής $B$ , Ένταση Μαγνητικού Πεδίου $H$

Η *ένταση μαγνητικού πεδίου  $H$*  που δημιουργείται από ένα ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί να υπολογιστεί από τον νόμο των Biot-Savart ή από τον νόμο του Ampere. Στο σύστημα μονάδων SI η ένταση του μαγνητικού πεδίου,  $H$ , έχει μονάδα μέτρησης Ampere ανά μέτρο (A/m) το οποίο δείχνει τη σχέση της ποσότητας αυτής με το ηλεκτρικό ρεύμα.

*$H$  πυκνότητα μαγνητικής ροής,  $B$* , εκφράζει την απόκριση ενός μέσου σε ένα μαγνητικό πεδίο. Μπορεί να κατανοηθεί ως η πυκνότητα των δυναμικών γραμμών του μαγνητικού πεδίου που διέρχεται από μία συγκεκριμένη περιοχή. Η κίνηση ενός μαγνητικού δίπολου οφείλεται εμφανώς στην ροπή που του ασκείται. Το μέτρο αυτής της ροπής καθορίζεται αντίστροφα από το μέτρο της μαγνητικής επαγωγής,  $B$ . Έτσι μπορεί να σημειωθεί ότι η  $B$  και όχι η  $H$  είναι η φυσική ποσότητα που κάνει αντιληπτό το φαινόμενο του μαγνητισμού, με τον ίδιο τρόπο που η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου κάνει αντιληπτό το φαινόμενο του ηλεκτρισμού στην ηλεκτροστατική. Στο σύστημα SI η  $B$  έχει μονάδα μέτρησης το Weber ανά τετραγωνικό μέτρο ( $\text{Wb/m}^2$ ) και είναι ισοδύναμο με μαγνητική επαγωγή ενός Tesla (T).

Στον κενό χώρο η σχέση μαγνητικού πεδίου και πυκνότητας μαγνητικής ροής εκφράζεται από την παρακάτω σχέση  $B = \mu_0 H$ , όπου  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$  η μαγνητική διαπερατότητα του κενού.

Η διαπερατότητα  $\mu$  αποτελεί την ένδειξη της μαγνητικής επαγωγής, που αναπτύσσεται λόγω της ύπαρξης ενός εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Παρότι η διαπερατότητα του κενού είναι σταθερή, γενικά η διαπερατότητα των μαγνητικών υλικών δεν είναι σταθερή αλλά εξαρτάται από τη τιμή της πυκνότητας μαγνητικής ροής. Συνεπώς για διαφορετικά μέσα η πυκνότητα μαγνητικής ροής μπορεί να εκφραστεί από τον γενικό τύπο  $B = \mu H$ , όπου όπου η  $\mu$  δεν είναι μία σταθερά και επιπλέον μπορεί να πάρει πολλές τιμές.

Μαγνήτιση  $M$  ορίζεται η μαγνητική ροπή  $m$  ανά μονάδα όγκου  $V$  ή ανά μονάδα μάζας ενός υλικού, δηλαδή  $M = dm/dV$  και εξαρτάται από τις επιμέρους μαγνητικές διπολικές ροπές των ατόμων στο υλικό και από τις αλληλεπιδράσεις αυτών των διπόλων μεταξύ τους, και εκφράζεται από τη σχέση:

$$M = n \cdot \mu \quad (A/m) \quad 3.13$$

Η μαγνήτιση μεταβάλλεται ομαλά μέσα στο υλικό και θεωρείται παντού συνεχής εκτός από τα σύνορα του υλικού.

**Μαγνητική επαγωγή (πυκνότητα μαγνητικής ροής)  $B$**  ενός υλικού εκφράζει την απόκριση ενός μέσου σε ένα **μαγνητικό πεδίο  $H$** . Σε ένα μαγνητικό υλικό ισχύει η σχέση:

$$B = \mu_0(H + M), \quad 3.14$$

όπου B είναι σε Tesla (T) , H και M (μαγνήτιση του υλικού) είναι σε ampere ανά μέτρο (A/m). Η απόκριση των υλικών εξαρτάται από την ατομική τους δομή, την θερμοκρασία και το πεδίο. Με επιβολή μαγνητικού πεδίου οι μαγνητικές ροπές των ατόμων τείνουν να προσανατολιστούν παράλληλα με το πεδίο, αλλά οι θερμικές κινήσεις αντιτίθενται σε αυτή τη μεταβολή.

Όταν τα μαγνητικά πεδία μέσα στα υλικά υπολογίζονται με τη χρήση του νόμου Ampere ή του νόμου Biot-Savart, τότε το  $\mu_0$  σε αυτές τις εξισώσεις αντικαθίσταται τυπικά από  $\mu$  με τον ορισμό

$$\mu = K_m \mu_0 \quad 3.15$$

όπου το  $K_m$  ονομάζεται σχετική διαπερατότητα. Εάν το υλικό δεν αποκρίνεται στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο παράγοντας οποιαδήποτε μαγνήτιση, τότε  $K_m = 1$ .

Μία σχετική ποσότητα, η σχετική διαπερατότητα, που συμβολίζεται με  $\mu_r$ , που χρησιμοποιείται επίσης στο σύστημα SI ορίζεται ως :

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad 3.16$$

Η μαγνητική επιδεκτικότητα η οποία συμβολίζεται με  $\chi$ , σχετίζεται με την σχετική διαπερατότητα μέσω της σχέσης  $\chi = \mu_r - 1$ , και με τις ποσότητες M και H μέσω της σχέσης  $M = \chi H$ .

Η **μαγνητική επιδεκτικότητα**  $\chi$  (magnetic susceptibility) ενός υλικού εκφράζει πως ένα υλικό αποκρίνεται σε ένα εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο και ορίζεται ως ο λόγος της μαγνητισης του υλικού M προς το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, H, νόμος Curie-Weiss [18].

$$\chi = M/H$$

Πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ , τη θερμοκρασία Curie, όλα τα σιδηρομαγνητικά υλικά γίνονται παραμαγνητικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η θερμική ενέργεια είναι αρκετά μεγάλη για να ξεπεράσει εκείνη των μαγνητικών ροπών. Συνεπώς η μαγνητική επιδεκτικότητα  $\chi$  εκφράζεται απο την παρακάτω εξίσωση

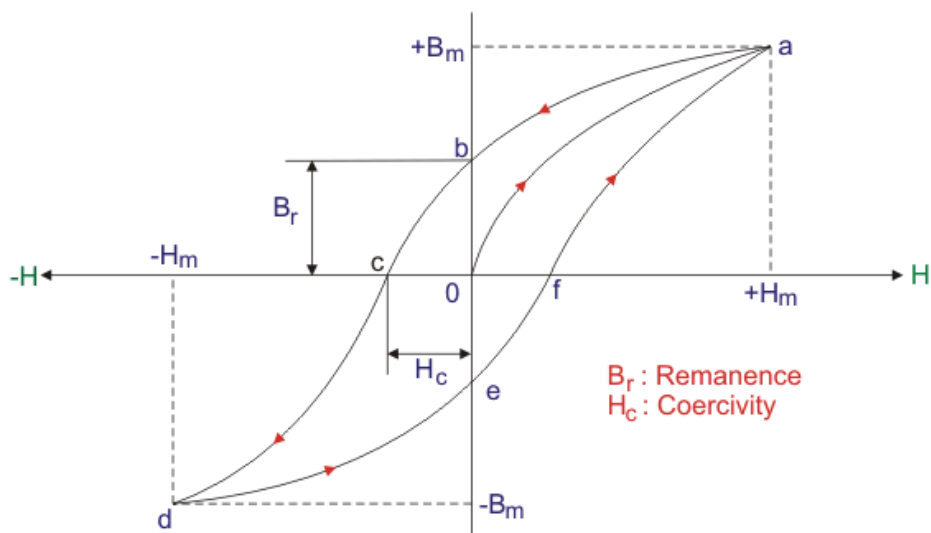
$$\chi = \frac{C}{T - T_c} = \frac{M}{H} \quad \text{όπου C σταθερά.} \quad 3.17$$



### 3.4.4 ΒΡΟΧΟΣ ΥΣΤΕΡΗΣΗΣ

Οι μαγνητικές ιδιότητες των σιδηρομαγνητικών υλικών αναπαριστώνται συνήθως σε μία καμπύλη  $B - H$  η οποία είναι μία γραφική παράσταση της πυκνότητας μαγνητικής ροής,  $B$ , ως προς το μαγνητικό πεδίο,  $H$ . Το ουσιωδώς πρακτικό χαρακτηριστικό κάθε σιδηρομαγνητικού υλικού είναι η μη αντιστρεπτή, μη γραμμική απόκριση της μαγνήτισης  $M$  σε ένα επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο  $H$ . Η επιτομή αυτής της απόκρισης είναι ο βρόχος υστέρησης. Τα σκληρά μαγνητικά υλικά έχουν φαρδύ, τετραγωνικό βρόχο υστέρησης,  $M(H)$  και είναι κατάλληλα για μόνιμους μαγνήτες, καθώς, όταν μαγνητιστούν μία φορά με την εφαρμογή πεδίου  $H > M_s$ , που επαρκεί για να έρθει η μαγνήτιση στον κόρο, παραμένουν στη μαγνητισμένη κατάσταση όταν το πεδίο απομακρύνεται. Τα μαλακά μαγνητικά υλικά έχουν πολύ στενούς βρόχους. Είναι προσωρινοί μαγνήτες, που χάνουν εύκολα την μαγνήτισή τους μόλις απομακρυνθεί το πεδίο. Ο βρόχος συνδυάζει πληροφορία για μια ενδογενή μαγνητική ιδιότητα, την αυτόματη μαγνήτιση  $M_s$ , που υπάρχει μέσα σε μια περιοχή του σιδηρομαγνήτη, και για δύο εξωγενείς ιδιότητες, την παραμένουσα μαγνήτιση  $M_r$  και το συνεκτικό πεδίο  $H_c$ , που εξαρτώνται από ένα πλήθος εξωτερικών παραγόντων συμπεριλαμβανομένων της επιφανειακής τραχύτητας, μικροσκοπικών ατελειών και της θερμικής προϊστορίας, καθώς και τον ρυθμό με τον οποίο σαρώνεται το πεδίο με σκοπό την χάραξη του βρόχου [19].

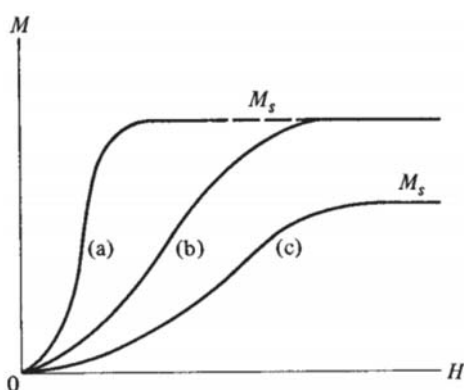
Συγκεκριμένα, σε ένα φερρομαγνητικό υλικό που μαγνητίζεται για πρώτη φορά, με εφαρμογή εξωτερικού πεδίου  $H$ , αυξάνεται η μαγνητική επαγωγή  $B$  προς τη διεύθυνση του πεδίου. Με αύξηση του πεδίου  $H$  τα σύνορα των περιοχών μετατοπίζονται και η μαγνήτιση μεγαλώνει. Φτάνοντας στο σημείο  $a$ , με επιπλέον αύξηση του μαγνητικού πεδίου η επαγωγή  $B$  επηρεάζεται ελάχιστα, καθώς και η μαγνητική επαγωγή. Στο σημείο  $a$  η επαγωγή είναι  $B_s$  (επαγωγή κόρου), η μαγνήτιση είναι  $M_s$  (μαγνήτιση κόρου) και οι μαγνητικές ροπές έχουν ευθυγραμμιστεί παράλληλα με το εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο  $H$  και άρα με αύξηση του πεδίου δεν επηρεάζεται η μαγνήτιση, όπως και η μαγνητική επαγωγή. Στη συνέχεια, όσο το  $H$  ελαττώνεται, η καμπύλη μετακινείται προς το  $b$  όπου το  $H$  είναι μηδέν, αλλά η επαγωγή έχει τιμή  $B_r$ . Το υλικό σε αυτό το σημείο θεωρείται μόνιμος μαγνήτης γιατί υπάρχει παραμένουσα μαγνήτιση  $M_r$  χωρίς εξωτερικό πεδίο  $H$ . Η μαγνητική επαγωγή είναι κι αυτή παραμένουσα  $B_r$ . Με επιβολή πεδίου που αυξάνεται με αντίστροφη πολικότητα η μαγνητική επαγωγή ελαττώνεται μέχρι το σημείο  $c$  όπου μηδενίζεται ( $B=0$ ) και άρα το υλικό απομαγνητίζεται. Το πεδίο είναι  $-H_c$  και ονομάζεται συνεκτικό. Με αρνητική αύξηση του πεδίου το υλικό φτάνει σε μαγνήτιση κόρου προς την αντίθετη φορά στο σημείο  $d$ . Στη συνέχεια, με ελάττωση του εξωτερικού πεδίου η καμπύλη διέρχεται απ' το σημείο  $e$  όπου η παραμένουσα μαγνητική επαγωγή είναι  $-B_r$ . Τέλος, με αύξηση του  $H$ , η καμπύλη του βρόχου περνάει από το  $f$  όπου έχουμε συνεκτικό πεδίο  $H_c$ . Το εμβαδόν που περικλείεται απ' τις γραμμές του βρόχου υστέρησης ισούται με την ενέργεια που αποθηκεύεται ανά μονάδα όγκου στο υλικό.



Σχήμα 3.1: Βρόχος υστέρησης [20]

Με βάση το συνεκτικό πεδίο, τα φερρομαγνητικά υλικά χωρίζονται σε μαλακά και σκληρά. Ένα υλικό λέγεται ότι είναι μαγνητικά μαλακό όταν ένα μικρό εφαρμοσμένο πεδίο αρκεί για να παράγει κορεσμό (Σχήμα 1.14, καμπύλη a). Τα μαλακά μαγνητικά υλικά έχουν στενούς βρόχους υστέρησης και άρα το συνεκτικό τους πεδίο είναι μικρό. Άρα, μαγνητίζονται και απομαγνητίζονται εύκολα και χρειάζεται να εφαρμοστεί μικρό πεδίο. Ένα μαγνητικά σκληρό υλικό, το οποίο γενικά έχει διαφορετική τιμή  $M_s$ , μπορεί να απαιτεί πολύ μεγάλα πεδία, όπως φαίνεται στην καμπύλη (c) για να φτάσει σε κορεσμό. Στα σκληρά μαγνητικά υλικά οι βρόχοι είναι ευρείς και άρα το συνεκτικό πεδίο μεγάλο. Αυτό έχει σαν συνέπεια να μαγνητίζονται και να απομαγνητίζονται δύσκολα και άρα χρειάζεται να εφαρμοστούν μεγάλα πεδία. Συνήθως χρησιμοποιούνται ως μόνιμοι μαγνήτες. Μερικές φορές το ίδιο υλικό μπορεί να είναι μαγνητικά είτε μαλακό είτε σκληρό, ανάλογα με τη φυσική του κατάσταση.

Τα παραπάνω ισχύουν σε θερμοκρασίες κατώτερες μιας κρίσιμης τιμής (της θερμοκρασίας Curie). Μετά από αυτή τη θερμοκρασία το υλικό γίνεται παραμαγνητικό.



Σχήμα 3.2 : Καμπύλες μαγνήτισης διαφορετικών υλικών [21]

### 3.4.5 ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η μαγνητική συμπεριφορά των υλικών, σχετίζεται με τον προσανατολισμό των μαγνητικών ροπών, ο οποίος οφείλεται κυρίως στην κίνηση των ηλεκτρονίων των ατόμων. Η μαγνητική επιδεκτικότητα ενός υλικού μπορεί να είναι θετική ή αρνητική (αντίθετα με τις ηλεκτρικά ανάλογες επιδεκτικότητες). Οι βασικές κατηγορίες μαγνητικών υλικών ταξινομούνται σε διαμαγνητικά υλικά, παραμαγνητικά υλικά και σιδηρομαγνητικά υλικά σύμφωνα με τη μαγνητική επιδεκτικότητα κάθε υλικού.

#### 3.4.5.1 ΔΙΑΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ

Ο διαμαγνητισμός είναι μια ιδιότητα που εμφανίζεται σε όλα τα υλικά. Ωστόσο, το φαινόμενο του διαμαγνητισμού υφίσταται μόνο όταν δεν υπάρχει άλλο μαγνητικό φαινόμενο, διότι εάν υπάρχει οποιοσδήποτε άλλος τύπου μαγνητισμός, τότε ο διαμαγνητισμός, ο οποίος είναι αδύναμος, υπερκαλύπτεται από τα ισχυρότερα αποτελέσματα των άλλων φαινομένων. Όπως προαναφέρθηκε, η τροχιακή κίνηση των ηλεκτρονίων δημιουργεί μικροσκοπικούς βρόχους ρεύματος, οι οποίοι παράγουν μαγνητικά πεδία. Όταν ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται σε ένα υλικό, αυτοί οι βρόχοι ρεύματος τείνουν να ευθυγραμμίζονται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να αντιτίθενται στο εφαρμοζόμενο πεδίο. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως μια ατομική εκδοχή του νόμου του Lenz: τα επαγόμενα μαγνητικά πεδία τείνουν να αντισταθούν στην αλλαγή που τα δημιούργησε. Τα υλικά στα οποία αυτό το αποτέλεσμα είναι η μόνη μαγνητική απόκριση καλούνται διαμαγνητικά. Τα υλικά αυτά έχουν μικρές και αρνητικές τιμές επιδεκτικότητας ( $\chi < 0$ ) λόγω της αντίθετης φύσης της μαγνήτισης,  $M$ , ως προς το εφαρμοζόμενο πεδίο  $H$  και άρα η μαγνητική διαπερατότητα τους είναι μικρότερη από  $\mu_0$ , την διαπερατότητα του κενού. Παραδείγματα διαμαγνητών είναι χαλκός, άργυρος, χρυσός, βισμούθιο και βερίλιο. Οι υπεραγωγοί σχηματίζουν μια άλλη ομάδα διαμαγνητών για την οποία  $\chi \sim -1$ .

#### 3.4.5.2 ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ

Παραμαγνητισμός είναι το φαινόμενο που παρουσιάζουν τα μαγνητικά υλικά των οποίων η μαγνητική διαπερατότητα είναι λίγο μεγαλύτερη της μονάδας και η μαγνητική επιδεκτικότητα θετική και πολύ μικρή. Όταν δεν υπάρχει κάποιο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, οι μόνιμες μαγνητικές ροπές ενός υλικού είναι τυχαία προσανατολισμένες, με αποτέλεσμα η συνολική μαγνήτιση να μηδενίζεται. Υπό την επίδραση ενός μαγνητικού πεδίου, οι μαγνητικές ροπές τείνουν να προσανατολιστούν και δημιουργούν κάποια μαγνήτιση. Με την απομάκρυνση του μαγνητικού πεδίου, η μαγνήτιση αναιρείται. Η ιδιότητα αυτή ονομάζεται παραμαγνητισμός.

Τα παραμαγνητικά υλικά έλκονται ελαφρά από μόνιμο μαγνήτη. Τα υλικά που εμφανίζουν παραμαγνητισμό είναι συνήθως άτομα και μόρια με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να υπάρχει μια μη συζευγμένη περιστροφή ηλεκτρονίων, δημιουργώντας μια καθαρή μαγνητική ροπή. Αυτά περιλαμβάνουν άτομα και ιόντα

με μερικώς γεμάτα εσωτερικά κελύφη, όπως στοιχεία μετάπτωσης. Επίσης μερικά στοιχεία με ζυγό αριθμό ηλεκτρονίων είναι παραμαγνητικά.

Παραδείγματα παραμαγνητικών υλικών είναι η πλατίνα, το αργίλιο, το οξυγόνο, διάφορα άλατα μεταβατικών μετάλλων όπως χλωρίδια, θειικά άλατα και ανθρακικά άλατα μαγγανίου, χρωμίου, σιδήρου και χαλκού, όπου οι παραμαγνητικές ροπές βρίσκονται στα  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  και  $\text{Cu}^{2+}$ , καθώς και τα ένυδρα άλατα, τα άλατα αυτά υπακούουν στον νόμο του Curie, σύμφωνα με τον οποίο η επιδεκτικότητα  $\chi$  είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας  $T$ , επειδή οι μαγνητικές ροπές εντοπίζονται στα μεταλλικά ιόντα, ενώ η παρουσία των μορίων ύδατος στα ενυδατωμένα άλατα εξασφαλίζει ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών των ηλεκτρονίων σε γειτονικά μεταλλικά ιόντα είναι ασθενείς.

### 3.4.5.3 ΣΙΔΗΡΟΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ

Φερρομαγνητισμός, είναι το φυσικό φαινόμενο στο οποίο ορισμένα ηλεκτρικά αφόρτιστα υλικά προσελκύουν έντονα κάποια άλλα. Σε αντίθεση με άλλα υλικά, τα σιδηρομαγνητικά υλικά μαγνητίζονται εύκολα. Σε ισχυρά μαγνητικά πεδία ο μαγνητισμός προσεγγίζει ένα καθορισμένο όριο που ονομάζεται μαγνήτιση κόρου. Όταν ένα πεδίο εφαρμοστεί και αφαιρεθεί, η μαγνήτιση δεν επιστρέφει στην αρχική του τιμή - το φαινόμενο αυτό αναφέρεται ως υστέρηση. Όταν θερμαίνονται σε μια ορισμένη θερμοκρασία (Curie), η οποία είναι διαφορετική για κάθε ουσία, τα σιδηρομαγνητικά υλικά χάνουν τις χαρακτηριστικές τους ιδιότητες και παύουν να είναι μαγνητικά. Ωστόσο, κατά την ψύξη γίνονται και πάλι σιδηρομαγνητικά. Συνεπώς ένα σύστημα μπορεί να παρουσιάζει μαγνήτιση χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Τα άτομα στα σιδηρομαγνητικά υλικά υπό κανονικές συνθήκες έχουν ισχυρές μαγνητικές ροπές λόγω ασύζευκτων ηλεκτρονιακών spin στα 3d τροχιακά. Αυτές οι ροπές συνδυάζονται και σχηματίζουν μαγνητικές περιοχές με ομόρροπα spin. Τα όρια αυτών των περιοχών που καλούνται Weiss ονομάζονται τοιχώματα Bloch, όπου πραγματοποιείται σταδιακή μεταβολή στη διεύθυνση των μαγνητικών ροπών. Όταν οι μαγνητικές ροπές τείνουν να προσανατολίζονται στην ίδια κατεύθυνση, ονομάζεται σιδηρομαγνητικό (ferromagnetic). Εάν οι μαγνητικές ροπές σε γειτονικές θέσεις τείνουν να δείχνουν σε αντίθετες κατευθύνσεις, το σύστημα ονομάζεται αντισιδηρομαγνητικό (antiferromagnetic) και όταν οι μαγνητικές ροπές τείνουν να είναι παράλληλες αλλά να μην είναι απαραίτητα ίσες σε γειτονικά σημεία ονομάζεται σιδηρομαγνητικό (ferrimagnetic). Το μαγνητικό πεδίο σε συνάρτηση με τη μαγνήτιση σχηματίζουν ένα βρόχο υστέρησης. Σήμερα, τα σιδηρομαγνητικά υλικά χρησιμοποιούνται σε μια μεγάλη ποικιλία συσκευών που είναι απαραίτητες για την καθημερινή ζωή - π.χ. ηλεκτροκινητήρες και γεννήτριες, μετασχηματιστές, τηλέφωνα και μεγάφωνα.

### 3.4.5.4 ΥΠΕΡΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ

Ο υπερπαραμαγνητισμός (SPM) είναι ένας τύπος μαγνητισμού που εμφανίζεται σε μικρά σιδηρομαγνητικά ή φερριμαγνητικά νανοσωματίδια. Αυτό συνεπάγεται μεγέθη γύρω από μερικά νανόμετρα έως μερικά δέκατα των νανομέτρων, ανάλογα με το υλικό. Επιπλέον, αυτά τα νανοσωματίδια είναι σωματίδια μονού τομέα. Σε μια απλή προσέγγιση, η συνολική μαγνητική ροπή του νανοσωματιδίου μπορεί να θεωρηθεί ως μία γιγαντιαία μαγνητική ροπή, που αποτελείται από όλες τις μεμονωμένες μαγνητικές ροπές των ατόμων του νανοσωματιδίου.

Σε ένα υλικό, ένα σύνολο ιδιοπεριστροφών με ίδια κατεύθυνση μαγνητικών ροπών που αντιδρούν με τον ίδιο τρόπο σε μαγνήτιση, καλείται τομέας. Οι τομείς χωρίζονται μεταξύ τους από τοιχώματα (τα οποία αποτελούν εμπόδιο στη μαγνήτιση) συγκεκριμένου πάχους και ενέργειας που είναι χαρακτηριστικά του κάθε υλικού. Σε ένα μεγάλο σωματίδιο η δομή αποτελείται από πολλά τοιχώματα και άρα πολλούς τομείς. Όσο μειώνεται όμως το μέγεθος των σωματιδίων και τείνει προς μια κρίσιμη διάμετρο  $D_c$  τα τοιχώματα από ενεργειακή άποψη είναι δυσμενή ως προς την ύπαρξή τους. Δομές που αποτελούνται από μόνο έναν τομέα καλούνται σωματίδια μονού τομέα. Τέτοια σωματίδια έχουν μεγάλο συνεκτικό πεδίο. Ενδεικτικά, για το Σίδηρο (Fe) η κρίσιμη διάμετρος είναι 14nm για το  $Fe_3O_4$  128nm και για το  $\gamma-Fe_2O_3$  166nm.

Σε διαμέτρους ακόμα πιο μικρές από την κρίσιμη, οι θερμικές διακυμάνσεις επηρεάζουν τα spin και παρουσιάζουν υπερπαραμαγνητισμό. Συγκεκριμένα, όταν το μέγεθος του σωματιδίου γίνεται πολύ μικρό, το  $H_c$  τείνει να μηδενιστεί γιατί οι θερμικές διακυμάνσεις δεν επιτρέπουν τη σταθεροποίηση της μαγνήτισης [22].

Ένα υλικό είναι υπερπαραμαγνητικό αν είναι κατασκευασμένο από πολύ μικρούς μη αλληλεπιδρώντες μαγνητικούς κόκκους διασπαρμένους σε κάποιο μη μαγνητικό μέσο. Δεδομένου ότι οι ιδιότητες των υπερπαραμαγνητικών υλικών εξαρτώνται κυρίως από την αυθόρμητη μαγνητική ροπή των μαγνητικών κόκκων, είναι κατανοητό ότι η θερμοκρασία είναι κάτω από τη θερμοκρασία Curie ή Neel των μαγνητικών κόκκων.

Πάνω από τη θερμοκρασία αποκλεισμού  $T_B$ , η οποία είναι εξαρτώμενη από υλικό, το υπερπαραμαγνητικό υλικό μπορεί να περιγραφεί με τις ίδιες εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για το συνηθισμένο παραμαγνητικό υλικό, με τη μόνη διαφορά ότι οι μαγνητικές ροπές των μεμονωμένων σωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερες στην περίπτωση του υπερπαραμαγνητικού υλικού (στη μια περίπτωση έχουμε μερικά άτομα έναντι των κόκκων αποτελούμενων από χιλιάδες άτομα). Επομένως η καμπύλη μαγνητισμού  $M(H)$  ενός υπερπαραμαγνητικού υλικού είναι παρόμοια με εκείνη ενός παραμαγνητικού υλικού, αλλά πολύ πιο στενή (υψηλότερη ευαισθησία). Κάτω από την θερμοκρασία  $T_B$  η καμπύλη μαγνήτισης του υπερπαραμαγνητικού υλικού έχει υστέρηση και επομένως είναι περισσότερο όμοια με την καμπύλη μαγνήτισης του σιδηρομαγνήτη. Σε πειραματικές ενδείξεις του υπερπαραμαγνητισμού φένεται να μην υπάρχει υστέρηση στην καμπύλη μαγνήτισης και ότι σε διάφορες θερμοκρασίες οι καμπύλες μαγνήτισης υπερκαλύπτονται σε γραφήματα συναρτήσεων του  $H/T$ .

Πολύ συχνά, τα νανοσωματίδια δείχνουν κάποια προτίμηση προς κάποια κατεύθυνση με την οποία ευθυγραμμίζεται η μαγνήτιση τους. Αυτά τα νανοσωματίδια λέγεται ότι έχουν μια ανισοτροπία προς αυτές τις

κατευθύνσεις. Εάν πρόκειται κυρίως για μία προτιμώμενη κατεύθυνση, τότε μιλάμε για μονοαξονική ανισοτροπία. Οι μαγνητικές ανισοτροπίες υποδηλώνουν μια κατευθυντική εξάρτηση της μαγνητικής συμπεριφοράς του υλικού. Μπορούν να διακριθούν οι ακόλουθες ανισοτροπίες:

**Μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία:** Προτίμηση κατά την κατεύθυνση από την ατομική δομή του κρυστάλλου.

**Ανισοτροπία σχήματος:** Προκύπτει από το γεγονός ότι τα σωματίδια μπορεί να μην είναι τέλεια σφαιρικά.

**Μαγνητοελαστική ανισοτροπία:** Προέρχεται από εντάσεις μέσα στο νανοσωματίδιο.

**Ανισοτροπία ανταλλαγής:** Προέρχεται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ αντισιδηρομαγνητικών και σιδηρομαγνητικών υλικών.

Τα νανοσωματίδια με μονοαξονική ανισοτροπία αλλάζουν τυχαία την κατεύθυνση της μαγνητικής ροπής τους. Αυτή η επίδραση προκαλείται από τη θερμική ενέργεια. Ο μέσος χρόνος για να εκτελεστεί μια τέτοια αλλαγή δίνεται από το χρόνο χαλάρωσης [23]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{K_B T}\right) \quad 3.18$$

όπου  $\tau_0$  : το μήκος χρόνου ενός υλικού με μέγεθος συνήθως  $10^{10}$ - $10^{12}$ s

$\Delta E$ : ο ενεργειακός φραγμός στη μεταβολή της μαγνητικής ροπής

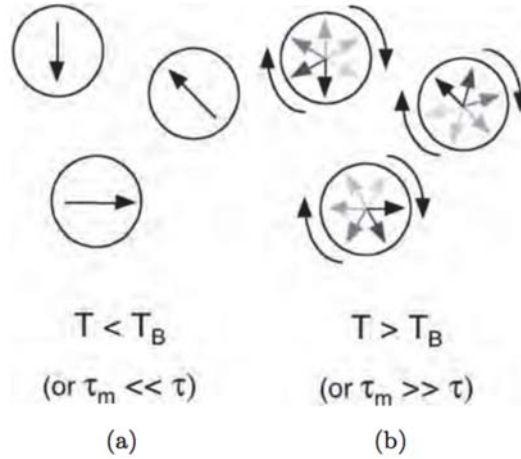
$K_B$ : σταθερά Boltzmann

T: η θερμοκρασία

Η παρατήρηση των νανοσωματιδίων σε υπερπαραμαγνητική κατάσταση δεν εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία T και το ενεργειακό φράγμα  $\Delta E$ . Κάθε πειραματική τεχνική έρχεται με το δικό της χρόνο μέτρησης  $\tau_m$ . Ανάλογα με τον χρόνο μέτρησης, μπορεί να παρουσιαστούν τα ακόλουθα δύο σενάρια:

- $\tau_m \ll \tau$  : Ο μέσος χρόνος μεταξύ των περιστροφών είναι πολύ μεγαλύτερος από τον χρόνο μέτρησης. Αυτό θέτει τα σωματίδια σε μια καλά καθορισμένη κατάσταση και συνήθως αναφέρεται ως η μπλοκαρισμένη κατάσταση του συστήματος
- $\tau_m \gg \tau$  : Ο μέσος χρόνος μεταξύ των περιστροφών μπορεί να είναι πολύ μικρότερος από τον χρόνο μέτρησης.

Αυτό υποδηλώνει ότι η μέτρηση παρατηρεί μια κυμαινόμενη κατάσταση με διαφορετικές κατευθύνσεις περιστροφής που δεν έχουν διευκρινιστεί. Εφόσον δεν εφαρμόζεται εξωτερικό πεδίο, μετριέται μια μέση τιμή μηδενικού χρόνου. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται υπερπαραμαγνητική κατάσταση ενός συστήματος.



Εικόνα 3.1: a) Ο χρόνος μέτρησης  $\tau_m$  είναι πολύ μικρότερος από το χρόνο χαλάρωσης. Μπορεί να παρατηρηθεί μια καλά καθορισμένη κατάσταση (blocked state). b) Ο χρόνος μέτρησης  $\tau_m$  είναι πολύ μεγαλύτερος από το χρόνο χαλάρωσης. Λόγω της μεταβαλλόμενης κατάστασης της μαγνήτισης, ένας μέσος όρος καθαρής μηδενικής μαγνητικής ροπής παρατηρείται. (υπερπαραμαγνητική κατάσταση) [24]

Εάν εφαρμοστεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο στα υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια οι μαγνητικές ροπές τους αρχίζουν να ευθυγραμμίζονται κατά μήκος του εφαρμοσμένου πεδίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια καθαρή μαγνήτιση η οποία είναι σε αντίθεση με τη μηδενική καθαρή μαγνήτιση σε μια υπερπαραμαγνητική κατάσταση χωρίς εξωτερικό πεδίο. Ανάλογα με τη θερμοκρασία και με όλα τα σωματίδια, η καθαρή μαγνήτιση ενός νανοσωματιδίου δίνεται από τις ακόλουθες δύο εξισώσεις, ανάλογα με την κατάσταση:

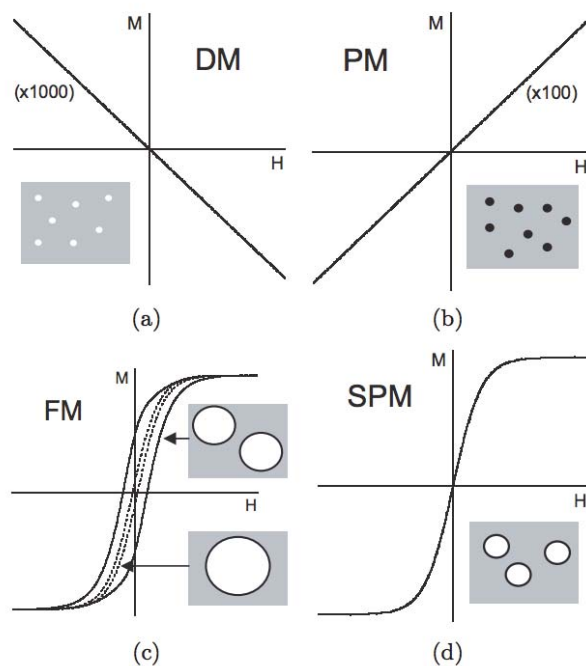
$T_B < T < KV/10K_B$  : Όλοι οι εύκολοι άξονες θα προσανατολιστούν παράλληλα με το εξωτερικό πεδίο. Η μαγνήτιση  $M$  και η επιδεκτικότητα  $\chi$  δίνονται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$M(H) = nm \tanh\left(\frac{\mu_0 H m}{k_b T}\right) \quad \chi = \frac{n\mu_0 m^2}{K_b T} \quad 3.19$$

$KV/K_B < T$  : Ο προσανατολισμός των εύκολων αξόνων δεν παίζει ρόλο και συνεπώς

$$M(H) = nmL\left(\frac{\mu_0 H m}{k_b T}\right) \quad \chi = \frac{n\mu_0 m^2}{3k_b T} \quad 3.20$$

Όπου  $n$ : η πυκνότητα νανοσωματιδίων στο δείγμα,  $m$ : η μαγνητική ροπή του νανοσωματιδίου,  $\mu_0$ : Μαγνητική διαπερατότητα σε κενό και  $L(x)$ : Η συνάρτηση Langevin σε εξάρτηση από το  $x$ .



Εικόνα 3.2: Τα παραπάνω διαγράμματα δείχνουν διαγραμματικά τη συμπεριφορά διαμαγνητικού, παραμαγνητικού, σιδηρομαγνητικού και υπερπαραμαγνητικού υλικού σε εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου[24].

- Διαμαγνητικό υλικό: Όσο υψηλότερο είναι το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο  $H$  τόσο χαμηλότερη η μαγνήτιση  $M$ .
- Παραμαγνητικό υλικό: Όσο υψηλότερο είναι το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο  $H$  τόσο υψηλότερη η μαγνήτιση  $M$ .
- Σιδηρομαγνητικό υλικό: Φαίνεται ο βρόχος υστέρησης. Για δομή πολλαπλών τομέων, ο βρόχος υστέρησης είναι πιο στενός (διακεκομμένη γραμμή), ενώ για σωματίδια μονού τομέα ο βρόχος υστέρησης είναι πιο απλωμένος.
- Υπερπαραμαγνητικό υλικό: Παρόμοιο γράφημα με εκείνο των σιδηρομαγνητικών υλικών με τη διαφορά ότι εδώ δεν υπάρχει βρόχος. Η διαφορά μεταξύ σιδηρομαγνητικής και υπερπαραμαγνητικής συμπεριφοράς καθορίζεται κυρίως από το μέγεθος του σωματιδίου. Κάτω από συγκεκριμένες διαστάσεις το υλικό γίνεται από σιδηρομαγνητικό υπερπαραμαγνητικό.

### 3.4.6 ΦΡΑΓΜΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Ο φραγμός ενέργειας εμφανίζεται σε σωματίδια με ανισοτροπίες. Δεδομένου ότι τα σπιν των σωματιδίων δείχνουν προτίμηση για ορισμένες κατευθύνσεις, οι ενεργειακές στάθμες παρουσιάζουν ελάχιστα στις προτιμώμενες διευθύνσεις και τα μέγιστα στις λιγότερο προτιμώμενες κατευθύνσεις (βλ.σχήμα 3.3). Πιο συγκεκριμένα, στο υλικό υπάρχει η αλληλεπίδραση σπιν-τροχιάς που προκαλεί την εγγενή ανισοτροπία, την επιφανειακή ανισοτροπία και την ανισοτροπία μαγνητικής στένωσης και η διπολική σύζευξη των μαγνητικών ροπών που προκαλεί ανισοτροπία σχήματος. Όσο χαμηλότερη είναι η συμμετρία, τόσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια ανισοτροπίας και αντίστροφα.

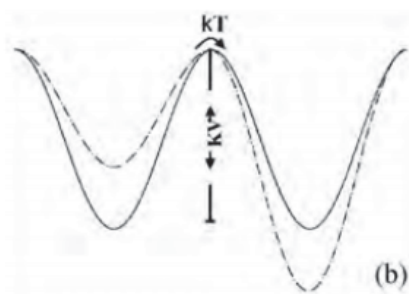
Υπολογίζεται από την εξίσωση: 
$$E = KV \sin^2 \theta \quad 3.21$$



όπου,  $K$ : η ενέργεια της συνολικής μονοαξονικής ανισοτροπίας ανά μονάδα όγκου,  $\theta$ : η γωνία μεταξύ της μαγνητικής ροπής και του εύκολου άξονα και  $V$ : ο όγκος των σωματιδίων

Χωρίς εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, ο φραγμός ενέργειας έχει τη μορφή:  $\Delta E = K V$

Με  $K$  μια σταθερά ανισοτροπίας και  $V$  τον όγκο του σωματιδίου. Όσο το συντομότερο εφαρμόστεί ένα εξωτερικό πεδίο, ένα από τα ελάχιστα προτιμάται.



Σχήμα 3.3: Η κατάσταση των ελαχίστων σε ένα μονοαξονικό ανισοτροπικό σωματίδιο με και χωρίς (διακεκομμένη γραμμή) εξωτερικό μαγνητικό πεδίο[24]

### 3.4.7 Θεμελιώδη μαγνητικά μήκη [25]

Οι μαγνητικές ιδιότητες των νανοϋλικών είναι διαφορετικές από αυτές που υπάρχουν σε μεγαλύτερη κλίμακα. Αυτό γίνεται διότι σε ένα κρίσιμο μέγεθος ξεπερνιέται ένα ενεργειακό φράγμα και έτσι υπάρχουν αλλαγές στη μαγνήτιση του υλικού. Για τα μαγνητικά υλικά, τα θεμελιώδη μαγνητικά μήκη είναι το μήκος κρυσταλλικής ανισοτροπίας  $I_k$ , το μήκος εφαρμοζόμενου πεδίου  $I_H$  και το μαγνητοστατικό μήκος  $I_s$ :

$$I_k = \sqrt{\frac{J}{K}} \quad 3.22$$

$$I_H = \sqrt{\frac{2J}{HM_s}} \quad 3.23$$

$$I_s = \sqrt{\frac{J}{2\pi M_s^2}} \quad 3.24$$

$K$ : η σταθερά ανισοτροπίας του υλικού που οφείλεται στην κυρίαρχη ανισοτροπία

$J$ : η ανταλλαγή πληροφοριών εντός κόκκου του υλικού

## 4. ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

### 4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η νανοτεχνολογία είναι η τεχνολογία που ασχολείται τόσο με νανοαντικείμενα και νανουλικά, όσο και με τις συσκευές που βασίζονται σε αυτές, καθώς και με τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στη νανομετρική κλίμακα. Τα νανουλικά είναι εκείνα τα υλικά των οποίων τα βασικά φυσικά χαρακτηριστικά υπαγορεύονται από τα νανο-αντικείμενα που περιέχουν. Τα νανουλικά ταξινομούνται σε συμπαγή υλικά και σε υλικά νανοδιασποράς. Ο πρώτος τύπος περιλαμβάνει τα λεγόμενα νανοδομημένα υλικά, δηλαδή ισότροπα υλικά στην μακροσκοπική σύνθεση και συνίσταται από την επαφή μονάδων (μεγέθους νανομέτρου) ως επαναλαμβανόμενων δομικών στοιχείων. Σε αντίθεση με τα νανοδομημένα υλικά, τα υλικά νανοδιασποράς αποτελούνται από ένα ομοιογενές μέσο διασποράς (κενό, αέριο, υγρό ή στερεό) και εγκλεισμένα σε αυτό το μέσο διασπαρμένα και απομονωμένα το ένα από το άλλο νανοςωματίδια. Η απόσταση μεταξύ των νανοςωματιδίων σε αυτές τις διασπορές μπορεί να ποικίλει από δεκάδες νανόμετρα έως κλάσματα ενός νανομέτρου.

Τα νανοςωματίδια αποτελούν ουσιαστικό μέρος του φυσικού περιβάλλοντος, της σύγχρονης επιστήμης και της υψηλής τεχνολογίας. Τα μαγνητικά νανοςωματίδια είναι τα πιο κοινά και πολλά υποσχόμενα για βιοτεχνολογικές εφαρμογές. Η μεγάλη σημασία των μαγνητικών νανοςωματιδίων αποδίδεται στην ομοιομορφία των μαγνητικών ιδιοτήτων των μεμονωμένων σωματιδίων σε πραγματικό σύστημα διασποράς, η οποία επιτρέπει τον άμεσο συσχετισμό των μαγνητικών ιδιοτήτων ενός ολόκληρου υλικού με αυτές του κάθε σωματιδίου και διευκολύνει στις θεωρητικές προσεγγίσεις.

Συγκεκριμένα, τα μαγνητικά νανοςωματίδια βρίσκουν αυξανόμενη χρήση στη βιο-ιατρική και σε βιοτεχνολογικές εφαρμογές, ειδικά ως σωματίδια φορείς για τη μεταφορά βιοϋλικών όπως πρωτεΐνες, ένζυμα, νουκλεϊνικά οξέα και ολόκληρα κύτταρα. Τα μαγνητικά νανοςωματίδια προσφέρουν ελκυστικές δυνατότητες διότι έχουν ελεγχόμενα μεγέθη τα οποία κυμαίνονται από μερικά έως δεκάδες νανόμετρα, τα οποία είναι συγκρίσιμα με εκείνα των κυττάρων (10-100  $\mu\text{m}$ ), των ιών (20-450  $\text{nm}$ ), των πρωτεϊνών (5-50  $\text{nm}$ ) ή των γονιδίων (πλάτος 2  $\text{nm}$  και μήκους 10-100  $\text{nm}$ ) [26]. Οι μαγνητικές ιδιότητες των νανοςωματιδίων προσδιορίζονται από πολλούς παράγοντες, όπως η χημική σύνθεση, ο τύπος και ο βαθμός ελαττωματικότητας του κρυσταλλικού πλέγματος, το μέγεθος και το σχήμα του σωματιδίου, η μορφολογία (για δομικά ανομοιογενή σωματίδια), την αλληλεπίδραση του σωματιδίου με την περιβάλλουσα μήτρα και τα γειτονικά σωματίδια. Αλλάζοντας το μέγεθος των νανοςωματιδίων, το σχήμα, τη σύνθεση και τη δομή μπορεί να επιτευχθεί έλεγχος σε κάποιο βαθμό τα μαγνητικών χαρακτηριστικών του υλικού. Ωστόσο, αυτοί οι παράγοντες δεν μπορούν πάντα να ελέγχονται με μεγάλη ακρίβεια κατά τη διάρκεια της σύνθεσης. Επομένως, οι ιδιότητες των νανουλικών του ίδιου τύπου μπορεί να είναι σημαντικά διαφορετικές.

Τα μαγνητικά σωματίδια είναι στερεές φάσεις, με μεγέθη 1-100 $\text{nm}$ , οι οποίες ανταποκρίνονται σε μαγνητικά πεδία. Υπό την επίδραση ενός εξωτερικού ομογενούς μαγνητικού πεδίου τα σωματίδια

περιστρέφονται. Για να κινηθούν σε μία προτιμώμενη κατεύθυνση στο χώρο, θα πρέπει να εφαρμοστεί ένα ανομοιογενές μαγνητικό πεδίο. Η μαγνητική δύναμη που ενεργεί πάνω στα σωματίδια είναι ανάλογη προς τη μαγνήτιση του σωματιδίου, την πυκνότητα της μαγνητικής ροής και την κλίση του μαγνητικού πεδίου. Ένα νανοσωματίδιο είναι μηδενικής διάστασης (0D) νανο-αντικείμενο στο οποίο όλες οι χαρακτηριστικές γραμμικές διαστάσεις έχουν την ίδια τάξη μεγέθους (όχι περισσότερο από 100 nm). Κατά κανόνα, τα νανοσωματίδια έχουν σχήμα σφαιροειδών. Τα νανοσωματίδια με σαφώς διατεταγμένη διάταξη ατόμων (ή ιόντων) ονομάζονται νανοκρυσταλλίτες. Τα νανοσωματίδια με ξεκάθαρα διακριτά επίπεδα ηλεκτρονικής ενέργειας αναφέρονται συχνά ως «κβαντικά σημεία» ή «τεχνητά άτομα». Πιο συχνά, έχουν συνθέσεις τυπικών ημιαγωγών, αλλά όχι πάντα. Πολλά μαγνητικά νανοσωματίδια έχουν το ίδιο σύνολο ηλεκτρονικών επιπέδων. Οι μοναδικές μαγνητικές ιδιότητες είναι συνήθως εγγενείς στα σωματίδια με μέγεθος πυρήνα 2-30 nm.

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια μπορούν να επικαλυφθούν με βιολογικά μόρια ώστε να μπορούν να αλληλεπιδρούν ή να δεσμεύονται από μια βιολογική οντότητα, παρέχοντας έτσι ένα ελεγχόμενο μέσο «σήμανσης». Επίσης, τα μαγνητικά νανοσωματίδια υπακούουν στον νόμο του Coulomb και μπορούν να χειραγωγηθούν με την εφαρμογή ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (εάν τα σωματίδια είναι σιδηρομαγνητικά ή υπερπαραμαγνητικά) το οποίο μπορεί να τα οδηγήσει στα όργανα του στόχου για μεταφορά γονιδίων [27] ή μεταφορά φαρμάκου[28]. Αυτή η “δράση από απόσταση” συνδυασμένη με την εγγενή διαπερατότητα των μαγνητικών πεδίων σε βιολογικούς ιστούς, ανοίγει πολλές εφαρμογές που συνεπάγονται τη μεταφορά ή και την ακινητοποίηση των μαγνητικών νανοσωματιδίων ή των μαγνητικώς σηματοδοτημένων βιολογικών οντοτήτων. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να καταστούν ικανά για να παραδώσουν ένα σύμπλοκο-φάρμακο, σε μια στοχευμένη περιοχή του σώματος, ή να ακινητοποιηθούν βιολογικά κύτταρα σε συγκεκριμένες επιθυμητές διατάξεις πάνω σε μαγνητικές επιφάνειες, ανάλογα με το μαγνητικό πεδίο που θα εφαρμοστεί. Επιπρόσθετα, τα μαγνητικά νανοσωματίδια μπορούν να κατασκευαστούν ώστε να ανταποκρίνονται συντονισμένα σε ένα χρονικά μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, με αποτελέσματα που σχετίζονται με τη μεταφορά ενέργειας από μαγνητικό πεδίο στο νανοσωματίδιο [29], ιδιότητα η οποία καθιστά δυνατή την καταστροφή καρκινικών κυττάρων χάρη στη μαγνητικά επαγόμενη υπερθερμία. Επομένως, με τη χρήση αντισωμάτων ή μαγνητικού πεδίου, τα μαγνητικά νανοσωματίδια προσδένονται στα καρκινικά κύτταρα και με την εφαρμογή εναλλασσόμενου μαγνητικού πεδίου αυξάνεται η θερμοκρασία των καρκινικών κυττάρων στους 50°C περίπου, με αποτέλεσμα αυτά να καταστρέφονται, ενώ τα υγιή κύτταρα να μην επηρεάζονται. Τέλος, με κατάλληλη επεξεργασία χορήγησής τους, τα νανοσωματίδια μπορούν να βελτιώσουν τα αποτελέσματα της μαγνητικής τομογραφίας όσον αφορά την αντίθεση στην εικόνα εξόδου, καθώς είναι δυνατή η εκμετάλλευση της μαγνητικής ροπής τους[22].

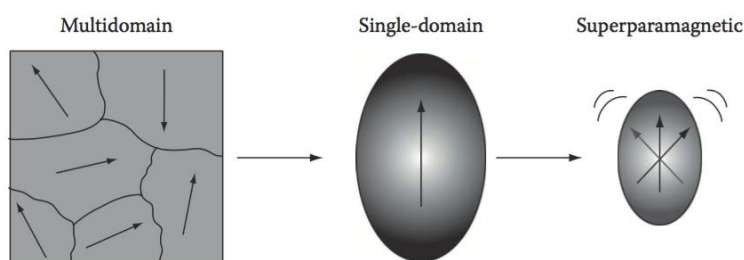
Οι βασικές παράμετροι που τα κάνουν ευρέως χρησιμοποιούμενα στη βιοϊατρική και τη βιοτεχνολογία (κυρίως τα νανοσωματίδια “νέας γενιάς”) είναι το μικρό μέγεθος τους, είναι βιοδιασπώμενα, η συμβατότητα τους με τον τον εκάστοτε ζωντανό οργανισμό (μη τοξικά), ότι μπορούν να συνδυάζουν διάφορα χαρακτηριστικά όπως ευαισθησία στο pH και στη θερμοκρασία καθώς και η ικανότητά τους να προσανατολίζονται εύκολα χρησιμοποιώντας εξωτερικά μαγνητικά πεδία χάρη στην υπερπαραμαγνητική συμπεριφορά τους. Αυτό επιτρέπει στα σωματίδια να ενεργοποιούνται με μαγνητικό τρόπο μέσω εξωτερικών

μαγνητικών πεδίων και μετά το πέρας της επίδρασης του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου να μην παρουσιάζεται καμία μαγνητική ροπή, αποφεύγοντας έτσι τα ανεπιθύμητα μειονεκτήματα που προκύπτουν από την συσσωμάτωση.

#### 4.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΗΣΗ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΜΕΓΕΘΟΣ

Στα μαγνητικά νανοδομημένα η ιδιότητα με μεγάλο ενδιαφέρον είναι το συνεκτικό πεδίο. Καθώς το μέγεθος των νανοδομημένων μειώνεται, το συνεκτικό πεδίο τυπικά αυξάνεται, περνάει από ένα μέγιστο και έπειτα τείνει στο μηδέν. Ως αποτέλεσμα μπορούμε να τα ταξινομήσουμε ανάλογα με το μέγεθος τους και κατα συνέπεια με τις ιδιότητες τους σε τρεις κατηγορίες:

1. **Multidomain:** Η συγκεκριμένη κατηγορία είναι εκείνη με το μεγαλύτερο μέγεθος και η μαγνήτιση αλλάζει μέσω της κίνησης των τοιχωμάτων των μαγνητικών περιοχών. Για κάποια υλικά η συνεκτικότητα πειραματικά έχει βρεθεί να ακολουθεί κατά προσέγγιση, τη σχέση  $H_{ci} = a + b/D$  όπου  $a$  και  $b$  σταθερές.
2. **Single domain:** Σε αυτή την κατηγορία τα σωματίδια βρίσκονται κάτω από μια κρίσιμη διάμετρο  $D_s$  και η συνεκτικότητα φτάνει στη μέγιστη τιμή της. Η μαγνήτιση αλλάζει με περιστροφή των σπιν και πιο συγκεκριμένα καθώς το μέγεθος του σωματιδίου μειώνεται κάτω από τη  $D_s$  το συνεκτικό πεδίο μειώνεται λόγω θερμικών φαινομένων σύμφωνα με τη σχέση  $H_{ci} = g - h/D^{3/2}$  όπου  $g$  και  $h$  σταθερές.
3. **Υπερπαραμαγνητικά (Superparamagnetic):** Τέλος σε αυτή την κατηγορία τα σωματίδια βρίσκονται κάτω από μια κρίσιμη διάμετρο  $D_p$  όπου η επιδεκτικότητα μηδενίζεται λόγω θερμικών φαινομένων που είναι αρκετά ισχυρά ώστε να απομαγνητίσουν τα νανοδομημένα.

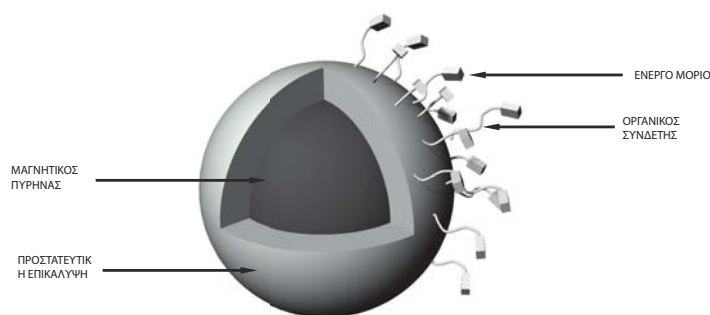


Εικόνα 4.1: Μαγνητική συμπεριφορά που προέρχεται από τη μείωση μέγεθους σε μαγνητικό υλικό [30]

### 4.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

#### 4.3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Οι συνθετικές προσεγγίσεις για την παρασκευή μαγνητικών νανοσωματιδίων μετάλλων δεν διαφέρουν από τις προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται για άλλα μέταλλα και βασίζονται σε δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Τη μέθοδο μείωσης μεταλλικών αλάτων σε διάλυμα και της θερμικής αποσύνθεσης. Τα φυσικά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων είναι γνωστό ότι εξαρτώνται ουσιαστικά από τις διαστάσεις τους. Ο λεπτομερής έλεγχος των παραμέτρων της αντίδρασης (χρόνος, θερμοκρασία, ταχύτητα ανάδευσης και συγκεντρώσεις αντιδρώντων και σταθεροποιητικών συνδετών) είναι απαραίτητος για τη κατανομή στην απαιτούμενη περιοχή. Ο έλεγχος του σχήματος και η δυνατότητα σύνθεσης ανισότροπων μαγνητικών δομών είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Προκειμένου να εξαλειφθούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων, τα μαγνητικά νανοσωματίδια πρέπει συχνά να απομονώνονται το ένα από το άλλο με ακινητοποίηση επί μίας επιφάνειας ή εντός του όγκου σταθεροποιημένης μήτρας ή με επικάλυψη με μακριάς αλυσίδας οργανικούς συνδέτες. Είναι σημαντικό η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων στη μήτρα να είναι ελεγχόμενη. Τέλος, η συνθετική διαδικασία θα πρέπει να είναι σχετικά απλή, φθηνή και επαναλήψιμη. Τα νανοσωματίδια για να είναι λειτουργικά, κυρίως για βιο-ιατρικές και βιο-τεχνολογικές εφαρμογές φέρουν κάποιες επικαλύψεις. Οι επικαλύψεις μπορεί να είναι πολυμερικές ή μεταλλικές ή ακόμα και οργανικές όπως λιπίδια. Έπειτα υπάρχει η λειτουργική επιφάνεια όπου αποτελείται από τους οργανικούς συνδέτες και τα ενεργά μόρια, τα οποία αποτελούν τα επιθυμητά φάρμακα για την στοχευμένη θεραπεία.



Εικόνα 4.1: Τυπικός σχεδιασμός ενός μαγνητικού νανοσωματιδίου, όπου αναφέρονται τα βασικά του μέρη, για εφαρμογές στη βιονανοτεχνολογία.

#### 4.3.2 ΥΛΙΚΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΠΥΡΗΝΑ

Τα πιο γνωστά μαγνητικά νανοσωματίδια αποτελούνται από καθαρό σίδηρο Fe, κοβάλτιο Co, νικέλιο Ni, μέταλλα σπάνιων γαιών, μαγνητικά κράματα (κράματα Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Pt, Co-Pt) και μαγνητικά οξείδια. Τα

μαγνητικά οξείδια αποτελούνται από *οξείδια σιδήρου*, *οξείδια κοβαλτίου* ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) και *οξείδια νικελίου* ( $\text{NiO}$ ). Πολλά από αυτά τα υλικά, όπως το κοβάλτιο και το χρώμιο, έχουν υψηλή τοξικότητα και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοϊατρικοί παράγοντες in vivo χωρίς μία μη-τοξική, προστατευτική επικάλυψη υψηλής μηχανικής αντοχής. Ωστόσο, υλικά με βάση το οξείδιο του σιδήρου όπως ο μαγνητίτης και ο μαγγελίτης, είναι σχετικά ασφαλή και χρησιμοποιούνται σε αρκετές βιοιατρικές εφαρμογές.

#### 4.3.2.1 ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ

Τα μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν μεγαλύτερο μαγνητισμό σε σύγκριση με τα οξείδια μετάλλων, κάτι που είναι ενδιαφέρον για πολλές εφαρμογές. Αλλά τα μεταλλικά μαγνητικά νανοσωματίδια δεν είναι σταθερά στην ατμόσφαιρα και εύκολα οξειδώνονται, με αποτέλεσμα την αλλαγή ή την απώλεια (πλήρης ή μερική) της μαγνήτισής τους. Ο σίδηρος είναι ένα σιδηρομαγνητικό υλικό με υψηλή πυκνότητα μαγνητικής ροπής (περίπου 220 emu/g) και είναι μαγνητικά μαλακό. Τα νανοσωματίδια σιδήρου στην κλίμακα μεγέθους κάτω των 20 nm είναι υπερπαραμαγνητικά. Η παρασκευή νανοσωματιδίων που αποτελούνται από καθαρό σίδηρο είναι ένα πολύπλοκο έργο, επειδή συχνά περιέχουν οξείδια, καρβίδια και άλλες ακαθαρσίες. Οι συνήθεις χημικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη παρασκευή τους περιλαμβάνουν τη θερμική αποσύνθεση του  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , αναγωγική αποσύνθεση μερικών αλάτων σιδήρου ή μείωση του ακετυλακετονικού σιδήρου.

#### 4.3.2.2 ΟΞΕΙΔΙΑ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

Η οικογένεια των οξειδίων του σιδήρου αποτελείται από 16 ενώσεις, μεταξύ των οποίων μπορούν να διακριθούν οξείδια ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  μαγνητίτη, βουσίτη  $\text{FeO}$ ), μικτά οξείδια (φερρίτη), υδροξείδια και οξυυδροξείδια ( $\text{FeOOH}$ ). Τα οξείδια του σιδήρου έχουν αυξημένη δημοφιλία λόγω των εκτεταμένων εφαρμογών τους, όπως τα μαγνητικά μέσα εγγραφής, οι καταλύτες, οι χρωστικές ουσίες, οι αισθητήρες αερίων, οι οπτικές συσκευές και οι ηλεκτρομαγνητικές συσκευές. Οι φυσικές (μαγνητικές) και χημικές ιδιότητες συνήθως αλλάζουν με το μέγεθος των σωματιδίων και τον βαθμό ενυδάτωσης. Εξ ορισμού, τα σωματίδια υπερπαραμαγνητικού οξειδίου του σιδήρου ταξινομούνται γενικά σε σχέση με το μέγεθός τους σε δύο κατηγορίες:

α) Σε νανοσωματίδια υπερπαραμαγνητικού οξειδίου του σιδήρου (SPIO), που εμφανίζουν υδροδυναμικές διαμέτρους μεγαλύτερες από 30 nm

β) Σε υπερβολικά μικρά νανοσωματίδια υπερπαραμαγνητικού οξειδίου του σιδήρου (USPIO) με υδροδυναμικές διαμέτρους μικρότερες από 30 nm. Τα USPIO χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση των διαφορών χιτάρωσης μεταξύ υγιών και παθολογικών ιστών, λόγω του υψηλού μαγνητισμού κορεσμού τους, της υψηλής μαγνητικής επιδεκτικότητας και της χαμηλής τοξικότητάς τους.

Η σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου πραγματοποιείται με διαφορετικές μεθόδους, όπως χρησιμοποιώντας διάλυμα φάσης υψηλών θερμοκρασιών, παρόμοια με εκείνα που χρησιμοποιούνται για quantum dot ημιαγωγούς, με πολυόλη σαν μεσολαβητή, καθώς και με διαδικασίες sol-gel και ηχοχημικές μεθόδους [31, 32]. Παρακάτω θα αναλυθούν μερικά από τα οξείδια σιδήρων καθώς είναι εκείνα

τα οποία εμφανίζουν τις επιθυμητές ιδιότητες όπως πιο εύκολα παρασκευάσιμα από τα υπόλοιπα, υπερπαραμαγνητικές ιδιότητες καθώς και λιγότερο τοξικά.

### **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Μεταξύ αρκετών κρυσταλλικών τροποποιήσεων των ανύδρων οξειδίων του σιδήρου υπάρχουν δύο μαγνητικές φάσεις, ο ρομβοεδρικός *αιματίτης* ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και ο κυβικός *μαγκαιμίτης* ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) και οι λιγότερο συνήθεις φάσεις  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ο αιματίτης, η θερμοδυναμικά σταθερή κρυσταλλογραφική φάση του οξειδίου του σιδήρου με διάκενο ζώνης 2.2 eV, είναι αντι-σιδηρομαγνητικό σε θερμοκρασίες κάτω από 950 K, ενώ πάνω από το σημείο Morin (260K) παρουσιάζει τον αποκαλούμενο αδύναμο σιδηρομαγνητισμό. Είναι ένα πολύ ελκυστικό υλικό λόγω της μη τοξικότητας του και βρίσκει ευρέων εφαρμογών.

Τα νανοσωματίδια  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και FeOOH (goethite) λαμβάνονται με ελεγχόμενη υδρόλυση των Fe<sup>3+</sup> αλάτων, όπου για να αποφευχθεί ο σχηματισμός άλλων φάσεων, προστίθεται ένα διάλυμα αμμωνίας σε ένα υδατικό διάλυμα Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> που βράζει με έντονη ανάδευση. Μετά από βρασμό για 2,5 ώρες και κατεργασία με οξαλικό αμμώνιο (για να απομακρυνθούν οι ακαθαρσίες άλλων οξειδίων), το ίζημα σχηματίζει κόκκινη σκόνη που περιέχει νανοσωματίδια  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20nm) [33]. Αυτά τα νανοσωματίδια σχηματίζονται επίσης κατά την επεξεργασία διαλυμάτων αλάτων σιδήρου (Fe<sup>2+</sup>: Fe<sup>3+</sup> = 1:2) με ένα υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου σε αέρα [34]. Ο  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι ένα σιδηρομαγνητικό κάτω από τους 620 °C. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος παρασκευής νανοσωματιδίων  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι η θερμική αποσύνθεση των Fe<sup>3+</sup> αλάτων σε διάφορα μέσα. Παρόλα αυτά έχουν αναφερθεί περισσότερες από μία μεθόδους παρασκευής όπως με ήπια οξείδωση (Me<sub>3</sub>NO) από προσχηματισμένα μεταλλικά νανοσωματίδια [35] καθώς και με άμεση εισαγωγή Fe(CO)<sub>5</sub> σε ένα θερμασμένο διάλυμα Me<sub>3</sub>NO. Η οξείδωση με αέρα χρησιμοποιείται επίσης για την παρασκευή νανοσωματιδίων  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Μαγνητίτης)**

Μεταξύ όλων των οξειδίων του σιδήρου, το μαγνητίτης Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> κατέχει τις πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες λόγω της παρουσίας κατιόντων σιδήρου σε δύο καταστάσεις σθένους, Fe<sup>2+</sup> και Fe<sup>3+</sup>, σε αντίστροφη δομή σπινελίου. Ο κυβικός σπινέλιος Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> είναι φερριμαγνητικός σε θερμοκρασίες κάτω από 858 K. Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος περιλαμβάνει την επεξεργασία διαλύματος αλάτων σιδήρου (Fe<sup>2+</sup> και Fe<sup>3+</sup>) με μια βάση κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα. Η επαναλαμβανόμενη επιλεκτική καθίζηση δίνει Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> νανοσωματίδια με στενή κατανομή μεγέθους. Η σύνθεση μπορεί να πραγματοποιηθεί ξεκινώντας μόνο από FeCl<sub>2</sub>, αλλά σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει να προστεθεί στο υδατικό διάλυμα μια καθορισμένη ποσότητα οξειδωτικού (NaNO<sub>2</sub>) εκτός από το αλκάλιο. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει να μεταβληθεί τόσο το μέγεθος των σωματιδίων (6.5-38 nm) όσο και (σε κάποιο βαθμό) το σχήμα των σωματιδίων [36].

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η θερμική αποσύνθεση των ενώσεων που περιέχουν ιόντα Fe<sup>3+</sup> υπό συνθήκες έλλειψης οξυγόνου συνοδεύεται από μερική αναγωγή Fe<sup>3+</sup> σε Fe<sup>2+</sup>. Έτσι η θερμολύση του Fe<sup>3+</sup> σε διφαινυλαιθέρα παρουσία μικρών ποσοτήτων από δεκαεξανο-1,2-διόλη (πιθανός αναγωγέας μέρους ιόντων Fe<sup>3+</sup> σε Fe<sup>2+</sup>) δίνει πολύ λεπτά νανοσωματίδια Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (περίπου 1nm), τα οποία μεγενθυθούν με την προσθήκη

περίσσειας  $Fe^{3+}$  στο μίγμα της αντίδρασης [37]. Τα νανοσωματίδια  $Fe_3O_4$  μπορούν επίσης να παρασκευαστούν σε ομοιόμορφα μεγέθη περίπου 9nm με θέρμανση σε αεροστεγές λέβητα βρασμού, όπου το μείγμα που θερμένεται αποτελείται από  $FeCl_3$ , αιθυλενογλυκόλη, οξικό νάτριο και πολυαιθυλενογλυκόλη [38]. Για τη μερική μείωση των ιόντων  $Fe^{3+}$ , συνιστάται επίσης η υδραζίνη [39]. Η αντίδραση του  $Fe^{3+}$  με υδραζίνη διεξάγεται με παρουσία ενός επιφανειοδραστικού ( ενώσεις που μειώνουν την επιφανειακή τάση μεταξύ δύο υγρών ή μεταξύ ενός υγρού και ενός στερεού). Η διαδικασία αυτή είχε ως αποτέλεσμα νανοσωματίδια υπερπαραμαγνητικού μαγνητίτη με ελεγχόμενα μεγέθη, 8 και 11 nm. Επιπρόσθετα νανοσωματίδια  $Fe_3O_4$  με μέσο μέγεθος 3,5 nm έχουν παρασκευαστεί με θερμική αποσύνθεση του  $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$  σε  $T > 400$  °C [40]. Επιπλέον, η ελεγχόμενη μείωση του υπερδισπαρμένου  $\alpha-Fe_2O_3$  σε ρεύμα υδρογόνου στα 723 K (15 λεπτά) είναι μια πιο αξιόπιστη μέθοδος σύνθεσης των νανοσωματιδίων  $Fe_3O_4$  [41].

Η σταθεροποίηση στα υδάτινα μέσα είναι ενδιαφέρουσα για βιολογικές εφαρμογές. Για την επίτευξη της μπορεί να χρησιμοποιηθεί κυκλοδεξτρίνη για να μεταφέρει τα ληφθέντα οργανικά προσδέματα σταθεροποιημένων νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου σε υδατική φάση μέσω ενώσεων εγκλεισμού μεταξύ των επιφανειοδραστικών και της κυκλοδεξτρίνης [42].

### 4.3.3 ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ

Με την αύξηση της ανάπτυξης μαγνητικών νανο- και μικροσωματιδίων, πρέπει να υπάρχουν αυστηρά μέτρα για την ασφαλή χρήση τους. Μέρος αυτών των απαιτήσεων ασφάλειας πρέπει να διασφαλίζει ότι τα σωματίδια είναι βιοσυμβατά και δεν προκαλούν τοξικότητα όταν έρχονται σε επαφή με τον οργανισμό. Συνεπώς, πρέπει να διεξαχθούν δοκιμές για να ληφθεί το προφίλ τοξικότητας των σωματιδίων. Επίσης λόγω του μεγάλου λόγου επιφάνειας προς όγκο τα νανοσωματίδια είναι εξαιρετικά ενεργά και κατά συνέπεια πολύ ευπαθή στη διάβρωση. Συνεπώς για βιοιατρικούς και βιοτεχνολογικούς σκοπούς τα νανοσωματίδια απαιτούν επιφανειακή επεξεργασία για να τα προστατευτούν από τις διαδικασίες αναγωγής-οξειδωσης, επαναδιάλυση ή ανεξέλεγκτη ανάπτυξη, παράπλευρες αντιδράσεις με άλλα είδη που πρέπει να παραμείνουν άθικτα στο μέσο. Η επικάλυψη των νανοσωματιδίων είναι μια διαδικασία στην οποία τα σωματίδια καλύπτονται με ένα συγκεκριμένο αντιδραστήριο σχηματίζοντας ένα σταθερό στρώμα μεταβλητού πάχους πάνω στην επιφάνεια του. Η φύση του δεσμού που σχηματίζεται μεταξύ του νανοσωματιδίου και του επιχρίσματος μπορεί να κυμαίνεται από μια απλή ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση σε έναν ομοιοπολικό δεσμό και αυτό μπορεί ουσιαστικά να μεταβάλλει τις γνήσιες ιδιότητες του σωματιδίου. Τα νανοσωματίδια επικαλύπτονται με διάφορες επιστρώσεις αναλόγως την εφαρμογή τους. Υπάρχουν πολλές επιλογές υλικών επίστρωσης. Θα πρέπει κανείς να λάβει υπόψη τη φύση της επίστρωσης και την ευκολία για επιπλέον λειτουργικοποίηση ώστε να ταιριάζει με τη συγκεκριμένη εφαρμογή.

Υπάρχουν φυσικά πολυμερή όπως υδρογονάνθρακες και οι πρωτεΐνες τα οποία είναι πολύ συνηθισμένα λόγω της βιοσυμβατότητας, κατάλληλα για βιοιατρικούς και βιοτεχνολογικούς σκοπούς. Καθώς και συνθετικά



οργανικά πολυμερή τα οποία χρησιμοποιούνται εκεί που υπολοίπονται σε ιδιότητες τα φυσικά όπως πχ στις μηχανικές αντοχές.

#### 4.3.3.1 ΦΩΣΦΟΛΙΠΙΔΙΑ

Τα βασικά χαρακτηριστικά των φωσφολιπιδίων είναι η εξαιρετική βιοσυμβατότητα και η ιδιαίτερη αμφιφιλική δομή τους. Αυτές οι μοναδικές ιδιότητες καθιστούν τα φωσφολιπίδια τα καταλληλότερα για να χρησιμοποιηθούν ως σημαντικά φαρμακευτικά έκδοχα και έχουν ένα πολύ ευρύ φάσμα εφαρμογών σε συστήματα χορήγησης φαρμάκων. Τα φωσφολιπίδια είναι λιπίδια που περιέχουν φώσφορο και έχουν μια υδρόφιλη ομάδα κεφαλής και υδρόφοβες αλυσίδες που συνδέονται με την αλκοόλη. Μία υδρόφιλη ομάδα κεφαλής και υδρόφοβες αλυσίδες συνδέονται με την αλκοόλη. Η μεταβολή των ομάδων κεφαλής, αλειφατικών αλυσίδων και αλκοολών οδηγεί στην ύπαρξη μιας ευρείας ποικιλίας φωσφολιπιδίων. Η αμφιφιλικότητα παρέχει στα φωσφολιπίδια χαρακτηριστικά αυτοσυναρμολόγησης, γαλακτωματοποίησης και διαβροχής. Όταν εισάγονται σε υδατικό περιβάλλον, η αυτοσύνθεση των φωσφολιπιδίων δημιουργεί διαφορετικές υπερμοριακές δομές οι οποίες εξαρτώνται από συγκεκριμένες ιδιότητες και τις συνθήκες τους. Για παράδειγμα, τα φωσφολιπίδια έχουν την τάση να σχηματίζουν λιπιδώματα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς φαρμάκων είτε ως επικάλυψη των SPIONs για την εισαγωγή τους στα κύτταρα της άλγης. Τα φωσφολιπίδια έχουν καλή γαλακτωματοποιητική ιδιότητα που μπορεί να σταθεροποιήσει τα γαλακτώματα. Επιπλέον, τα φωσφολιπίδια ως επιφανειοδραστικοί παράγοντες διαβροχής που μπορούν να επικαλύψουν την επιφάνεια των κρυστάλλων για να ενισχύσουν την υδροφιλικότητα των υδρόφοβων φαρμάκων. Οι παραπάνω ιδιότητες χρησιμοποιούνται με επιτυχία στο σχεδιασμό συστημάτων στοχευμένης θεραπείας (delivery drug system DDS) [43]. Τα φωσφολιπίδια μπορούν να αποτελέσουν την επικάλυψη των μαγνητικών νανοσωματιδίων καθώς θα αφομοιωθούν εύκολα από τα κύτταρα, οπότε θα αποφευχθεί η τοξικότητα των SPIONs καθώς και οποιαδήποτε συσσωμάτωση στο υγρό μέσο ή εντός των κυττάρων.

#### 4.4 ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΣΤΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΑ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Βασικός παράγοντας για την άσκηση μιας δύναμης σε απόσταση είναι η ύπαρξη βαθμωτού (gradient) μαγνητικού πεδίου. Ένα ομοιόμορφο πεδίο δημιουργεί ροπή, αλλά δεν είναι ικανό να προκαλέσει κίνηση.

Η μαγνητική δύναμη που επενεργεί σε ένα σημειακό μαγνητικό δίπολο  $\mathbf{m}$  είναι:

$$\vec{F}_m = (\vec{m} \cdot \nabla) \vec{B} \quad 4.1$$

πού ερμηνεύει τη γεωμετρική διαφόριση στη διεύθυνση του  $\mathbf{m}$ . Συνεπώς ισχύσει  $\mathbf{m}=(m_x, m_y, m_z)$  και άρα

$$m \nabla = \frac{\partial m_x}{\partial x} + \frac{\partial m_y}{\partial y} + \frac{\partial m_z}{\partial z} .$$

Όταν το μαγνητικό νανοσωματίδιο είναι διαλυμένο σε ασθενές διαμαγνητικό μέσο όπως το νερό, η συνολική ροπή στο σωματίδιο μπορεί να γραφτεί  $\mathbf{m} = V_m \mathbf{M}$  όπου  $V_m$  είναι ο όγκος του

σωματιδίου και  $M$  είναι η ογκομετρική μαγνήτιση του, η οποία ισούται με  $M = \Delta\chi H$ , όπου  $\Delta\chi = \chi_m - \chi_w$  είναι η ενεργός επιδεκτικότητα του σωματιδίου σε σχέση με το νερό. Στην περίπτωση που τα νανοσωματίδια είναι διαλυμένα σε καθαρό νερό, μπορούμε να προσεγγίσουμε τη συνολική απόκριση του συστήματος (νερό και νανοσωματίδια) από τη σχέση  $B = \mu_0 H$  και κατά συνέπεια:

$$\vec{F}_m = \frac{V_m}{\mu_0} \Delta\chi (\vec{B} \cdot \nabla) \vec{B} \quad 4.2$$

Επιπλέον, με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχουν χρονικά μεταβαλλόμενα ηλεκτρικά πεδία ή ρεύματα στο μέσο, εφαρμόζοντας την εξίσωση Maxwell  $\nabla \times \vec{B} = 0$  προκύπτει ότι:

$$\vec{F}_m = V_m \Delta\chi \nabla \left( \frac{B^2}{2\mu_0} \right) \quad 4.3$$

$$\vec{F}_m = V_m \Delta\chi \nabla \left( \frac{1}{2} \vec{B} \vec{H} \right) \quad 4.4$$

στην οποία η μαγνητική δύναμη σχετίζεται με το διαφορικό της ενεργειακής πυκνότητας του μαγνητοστατικού πεδίου,  $\frac{1}{2} \vec{B} \vec{H}$ . Συνεπώς εάν  $\Delta\chi > 0$ , η μαγνητική δύναμη θα δράσει προς την κατεύθυνση της πιο απότομης αύξησης του βαθμωτού πεδίου. Αυτό εξηγεί γιατί τα ρινίσματα του σιδήρου όταν έρχονται κοντά στον πόλο μιας μόνιμης μαγνητικής ράβδου, έλκονται προς αυτόν τον πόλο. Αποτελεί επίσης τη βάση για τις βιοϊατρικές εφαρμογές μαγνητικού διαχωρισμού και χορήγησης φαρμάκων [29].

## 5. ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΤΡΗΣΗ - ΗΛΕΚΤΡΟΠΟΡΩΣΗ

### 5.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η ηλεκτροπόρωση είναι μια τεχνική στην οποία ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται σε ζωντανά κύτταρα, για μια σύντομη χρονική περίοδο, παλμικά, προκειμένου να αυξηθεί η διαπερατότητα της κυτταρικής τους μεμβράνης, επιτρέποντας έτσι την εισαγωγή χημικών ουσιών, φαρμάκων ή DNA στο κύτταρο. Η ηλεκτροπόρωση ως μέθοδος γονιδιακής μεταφοράς έχει έναν αριθμό πλεονεκτημάτων έναντι των συμβατικών μεθόδων κυτταρικής διαπερατότητας. Είναι μια μη επεμβατική, μη χημική μέθοδος και δεν μεταβάλλει τη δομή ή τη λειτουργία των κυττάρων-στόχων. Αυτή η μέθοδος είναι γρήγορη και εύκολη στην εκτέλεση και σε αντίθεση με άλλες χημικές ή βιολογικές μεθόδους είναι σχετικά μη τοξική. Η τεχνική ηλεκτροδιάτρησης μπορεί να εφαρμοστεί σε μια πολύ ευρύτερη επιλογή κυτταρικών τύπων επειδή είναι μια φυσική μέθοδος.

Το φαινόμενο της ηλεκτροδιάτρησης μπορεί να περιγραφεί ως μια δραματική αύξηση της διαπερατότητας της μεμβράνης που προκαλείται από εξωτερικά εφαρμοζόμενους βραχείς και έντονους ηλεκτρικούς παλμούς. Διάφορα θεωρητικά μοντέλα αναπτύχθηκαν για να περιγράψουν την ηλεκτροδιάτρηση, μεταξύ των οποίων το μοντέλο υδατικών πόρων είναι το ευρύτερα αποδεκτό. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, σχηματίζονται υδρόφιλοι πόροι στη λιπιδική διπλοστοιβάδα της κυτταρικής μεμβράνης όταν εκτίθεται σε εξωτερικούς ηλεκτρικούς παλμούς. Στην κυτταρική μεμβράνη, οι υδρόφοβοι πόροι σχηματίζονται από αυθόρμητες θερμικές διακυμάνσεις των μεμβρανικών λιπιδίων. Σε ένα κύτταρο εκτεθειμένο σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, η παρουσία ενός επαγόμενου διαμεμβρανικού δυναμικού παρέχει την ελεύθερη ενέργεια που είναι απαραίτητη για δομικές αναδιατάξεις των μεμβρανικών φωσφολιπιδίων και έτσι επιτρέπει τον σχηματισμό υδρόφιλου πόρου. Οι υδρόφιλοι πόροι σχηματίζονται μόνο σε ένα μικρό ποσοστό της μεμβράνης που εκτίθεται σε ηλεκτρικό πεδίο.

Η θεωρητική περιγραφή του διαμεμβρανικού δυναμικού που επάγεται σε ένα σφαιρικό κύτταρο που εκτίθεται σε ηλεκτρικό πεδίο είναι γνωστή ως εξίσωση του Schwan. Το επαγόμενο διαμεμβρανικό δυναμικό για ένα σφαιρικό κύτταρο μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$U_{II} = -1.5rE \cos \varphi \quad 5.1$$

Όπου  $r$ : είναι η ακτίνα του κυττάρου

$E$ : είναι η ισχύς του εφαρμοσμένου ηλεκτρικού πεδίου

$\varphi$ : είναι η γωνία μεταξύ της κατεύθυνσης του ηλεκτρικού πεδίου και του επιλεγμένου σημείου επί της κυτταρικής επιφάνειας.

Το επαγόμενο διαμεμβρανικό δυναμικό και συνεπώς η μέγιστη ηλεκτροδιάτρηση εμφανίζονται στους πόλους του κυττάρου που είναι εκτεθειμένοι στο ηλεκτρικό πεδίο κάθετα στα ηλεκτρόδια.

Η διαδικασία της ηλεκτροπόρωσης περιλαμβάνει πολλές μεταβλητές. Αρχικά, μπορεί να ελεγχθεί από την ισχύ του πεδίου και το μήκος των παλμών. Η ισχύς πεδίου είναι η μετρούμενη τάση που εφαρμόζεται στο διάκενο των ηλεκτροδίων και είναι εκείνη που απαιτείται για την πρόκληση βλάβης της μεμβράνης, η οποία μπορεί να ρυθμιστεί μεταβάλλοντας την εφαρμοζόμενη τάση ή μεταβάλλοντας την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων (εκφράζεται σε kV/cm). Το μήκος παλμού, είναι η διάρκεια του χρόνου που το δείγμα εκτίθεται στο ηλεκτρικό πεδίο και σχετίζεται με το μέγεθος και τη διάρκεια που οι πόροι θα παραμείνουν ανοιχτοί. Σημαντικό ρόλο παίζει και το σχήμα του παλμού. Το σχήμα του κύματος μπορεί να είναι δύο μορφών, είτε εκθετικά είτε τετραγωνικά κύματα, τα οποία παράγονται με μερική ή πλήρη εκφόρτιση ενός πυκνωτή.

Τα εκθετικά κύματα αποσύνθεσης χρησιμοποιούνται για ηλεκτροδιάτρηση κυττάρων από θηλαστικά και για βακτηρίδια. Παρέχουν υψηλή απόδοση μετασηματισμού, αλλά μειώνουν τη βιωσιμότητα των κυττάρων από θηλαστικά (~ 50% κυτταρικό θάνατο). Ο παλμός τετραγωνικού κύματος παρέχει υψηλή αποτελεσματικότητα σε κύτταρα θηλαστικών και χρησιμοποιείται ευρέως για εφαρμογές *in vivo* και *in ovo*. Το τετραγωνικό κύμα παράγει έναν πιο ήπιο παλμό δόσεων και μπορεί να μην είναι τόσο αποτελεσματικός για βακτηριακούς μετασηματισμούς όπως το εκθετικό σύστημα αποσύνθεσης.

Η ηλεκτροδιάτρηση μπορεί να είναι διαδικασία είτε αντιστρέψιμη είτε μη αναστρέψιμη, ανάλογα με τις παραμέτρους των ηλεκτρικών παλμών. Η επαγόμενη διαμεμβρανική τάση που επιβάλλεται από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο πρέπει να φτάσει σε μια κρίσιμη τιμή για να ενεργοποιήσει το σχηματισμό παροδικών πόρων στην κυτταρική μεμβράνη. Τα όρια του δυναμικού που πρέπει να επιτευχθούν στη μεμβράνη είναι μεταξύ 0.2V-1V. Για την αναστρεψιμότητα της ηλεκτροδιάτρησης, το δυναμικό της μεμβράνης πρέπει να διατηρείται κάτω από αυτή την κρίσιμη τιμή. Στις παραπάνω συνθήκες, η κυτταρική μεμβράνη ανακάτται μετά από την του εφαρμογή ηλεκτρικού παλμού. Αντίθετα, όταν ξεπεραστεί τη κρίσιμη τιμή, λαμβάνει χώρα μη αναστρέψιμη ηλεκτροδιάτρηση, με αποτέλεσμα την αποσύνθεση της κυτταρικής μεμβράνης και την απώλεια της κυτταρικής βιωσιμότητας. Η ηλεκτροδιάτρηση είναι μια χρήσιμη τεχνική στη βιοτεχνολογία και την ιατρική για την εισαγωγή διαφορετικών μορίων στα κύτταρα, την ηλεκτροσύνθεση ή την αποστείρωση με νερό και τη διατήρηση των τροφίμων [44].

## 5.2 ΗΛΕΚΤΡΟΠΟΡΩΣΗ ΣΕ ΚΥΤΤΑΡΑ ΑΛΓΗΣ

Η εισαγωγή των SPIONs στα κύτταρα της άλγης μέσω της μεθόδου της ηλεκτροπόρωσης αξιοποιεί την σχετικά ασθενή φύση των υδρόφοβων / υδρόφιλων αλληλεπιδράσεων της διπλής στιβάδας φωσφολιπιδίου και την ικανότητά της να επανέλθει αυθόρμητα μετά από διαταραχή. Έτσι, ένα γρήγορο σοκ τάσης μπορεί να διακόψει προσωρινά τις περιοχές της μεμβράνης, επιτρέποντας τη διέλευση των πολικών μορίων, αλλά στη συνέχεια η μεμβράνη μπορεί να επανασφραγιστεί γρήγορα και να αφήσει το κύτταρο ανέπαφο. Η ηλεκτροδιάτρηση είναι μια φυσική μέθοδος με εξαιρετική αναπαραγωγικότητα, χαμηλό κόστος και μπορεί να κλιμακωθεί για εφαρμογές υψηλής απόδοσης. Επιπλέον, προσφέρει ανώτερη απόδοση μετασηματισμού σε σχέση με άλλες χημικές και φυσικές μεθόδους.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η φύση των πόρων της κυτταρικής μεμβράνης που παράγονται με τη μέθοδο της ηλεκτροπόρωσης εξαρτάται μόνο από την παροδική διαταραχή της κυτταρικής μεμβράνης. Η διπλοστοιβάδα φωσφολιπιδίων της μεμβράνης έχει ένα υδρόφοβο εξωτερικό και ένα υδρόφοβο εσωτερικό, οπότε οποιαδήποτε πολικά μόρια όπως τα νανοσωματίδια, δεν είναι σε θέση να διέλθουν ελεύθερα μέσω της μεμβράνης. Συνεπώς, όταν δημιουργηθούν πόροι, θα επιτραπεί η διέλευση μέσω κυτταρικής μεμβράνης κάθε είδους μορίου, συμπεριλαμβανομένων και των SPIONs. Συνεπώς θα πρέπει να εξεταστεί η επικάλυψη των νανοσωματιδίων ώστε να βρεθεί ο βέλτιστος συνδιασμός μεταξύ της εισαγωγής των SPIONs μέσα στα κύτταρα της άλγης και της βιωσιμότητας τους αντίστοιχα. Η λειτουργική επικάλυψη των SPIONs θα βοηθήσει επιπλέον στο να μην σχηματιστούν συσσωματώματα τόσο στο υγρό μέσο που χρησιμοποιείται για την διαδικασία της ηλεκτροπόρωσης όσο και εσωτερικά των κυττάρων. Τα όρια του δυναμικού που πρέπει να επιτευχθούν στη μεμβράνη των κυττάρων άλγης είναι της τάξης των KV λόγω των πολλαπλών επιστρώσεων του κυτταρικού τοίχους και πολλές φορές χρειάζεται να αφαιρεθεί και μέρος του κυτταρικού τυχώματος με ένζυμα.

## 6. ΥΔΡΟΔΥΝΑΜΙΚΗ

### 6.1 Γενικά

Ρευστά είναι τα υλικά που δεν έχουν καθορισμένο σχήμα (ρέουν), αλλά παίρνουν εκείνο του "δοχείου" μέσα στο οποίο βρίσκονται. Δύο βασικές ιδιότητες που καθορίζουν τη ρεολογική συμπεριφορά του ρευστού είναι η πυκνότητα και το ιξώδες. Το ιξώδες αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα ενός ρευστού και αντιπροσωπεύει την αντίσταση του στη ροή. Ως πυκνότητα  $\rho$  ορίζεται ο λόγος της μάζας προς τον όγκο που αυτή καταλαμβάνει. Η μεταβολή στη μορφή ενός ρευστού προκαλείται από διατμητικές τάσεις.

Τα ρευστά διακρίνονται σε τρεις ακόλουθες κατηγορίες:

- Τα *Ιδανικά ρευστά*, τα οποία αποτελούν υποθετική θεωρητική κατάσταση, είναι τελείως ασυμπίεστα και χωρίς εσωτερικές τριβές μεταξύ των μορίων κατά τη ροή. Το ιξώδες αυτών των ρευστών είναι μηδέν.
- Τα *Νευτώνεια ρευστά*, στα οποία η διατμητική τάση και ο ρυθμός παραμόρφωσης συνδέονται με μια γραμμική σχέση

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad 6.1$$

όπου  $\dot{\gamma}$  : Ο ρυθμός διατμητικής παραμόρφωσης του υλικού  $\dot{\gamma} = d\gamma / dt$

$\tau$ : Η ασκούμενη διατμητική τάση

$\mu$ : Ο συντελεστής νευτωνικού ιξώδους

Στα νευτωνικά υγρά το ιξώδες αποτελεί σταθερά (ανεξάρτητη από το ρυθμό διάτμησης), η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη μοριακή φύση και την κατάσταση του ρευστού (θερμοκρασία και πίεση). Μονάδα μέτρησης στο S.I. είναι το Pascal·sec (Pa·s) αλλά χρησιμοποιείται ευρέως και το poise (1poise=0,1 Pa·s). Σε αυτή τη κατηγορία υπάγονται ρευστά όπως το νερό, υδατικά διαλύματα, ορισμένοι υδατικοί διαλύτες, τα αραιά αιωρήματα και γαλακτώματα, καθώς και όλα τα αέρια.

- Τα *Μη νευτώνεια ρευστά*, είναι εκείνα στα οποία η διατμητική τάση και ο ρυθμός παραμόρφωσης δεν συνδέονται με γραμμική σχέση. Υπάρχει όμως σχέση του φαινομενικού ιξώδους  $\eta_{\phi}$ , οι τιμές του οποίου μπορεί να είναι συνάρτηση του ρυθμού παραμόρφωσης ή/και της τάσης ή/και του χρόνου.

Ως προς τη γεωμετρία της, η ροή μπορεί να είναι στρωτή ή τυρβώδης. Στη στρωτή τα σωματίδια κινούνται με σταθερή ταχύτητα κατά στρώματα και έτσι δεν υπάρχει μακροσκοπική ανάμειξη των γειτονικών στρωμάτων του ρευστού. Από την άλλη, στη τυρβώδη ροή τα σωματίδια κινούνται ακανόνιστα και τυχαία προς όλες τις κατευθύνσεις. Άρα υπάρχει και ακανόνιστη και τυχαία μεταφορά ορμής μεταξύ των σωματιδίων και για αυτό σε κάθε σημείο οι ιδιότητες του ρευστού μεταβάλλονται. Επομένως, η περιγραφή των ιδιοτήτων πραγματοποιείται στατιστικά με μέσες τιμές[22]. Η ροή που είναι ενδιάμεση της στρωτής και της τυρβώδους καλείται μεταβατική. Η τιμή Reynolds καθορίζει το είδος της ροής και δίνεται από τον τύπο:

$$\text{Re} = \frac{\rho u d}{\mu}, \text{ όπου} \quad 6.2$$

$\rho$ : η πυκνότητα του ρευστού

$u$ : η ταχύτητα

$d$ : η εσωτερική διάμετρος του αγωγού  $\mu$ : το ιξώδες του υγρού

Ανάλογα με τη μεταβολή της ταχύτητας στο χώρο η ροή μπορεί να είναι ομοιόμορφη ή ανομοιόμορφη. Στην ομοιόμορφη το μέτρο και η διεύθυνση του ανύσματος της ταχύτητας είναι σταθερά κατά μήκος οποιασδήποτε ροϊκής γραμμής του πεδίου ροής. Στην ανομοιόμορφη οι ροϊκές γραμμές είναι καμπύλες ή μη παράλληλες ευθείες. Ανάλογα με τον αριθμό των χωρικών συντεταγμένων στις οποίες μεταβάλλεται η ταχύτητα, η ροή μπορεί να χαρακτηριστεί ως μονοδιάστατη, δισδιάστατη ή τρισδιάστατη. Τέλος, με βάση τη χρονική μεταβολή του μέτρου και της διεύθυνσης του ανύσματος της ταχύτητας σε κάθε σημείο του πεδίου, η ροή μπορεί να είναι μόνιμη ή μη μόνιμη.

## 6.2 Νόμος του Stoke

Ο νόμος Stokes, είναι μια μαθηματική εξίσωση που εκφράζει τις ταχύτητες μικρών σφαιρικών σωματιδίων σε ένα υγρό μέσο. Στην περίπτωση που το σωματίδιο βρίσκεται σε ένα μέσο όπου υπάρχει ροή (στην προκειμένη περίπτωση στα σωληνάκια σιλκόνης και κατά τη ροή πάνω στις μαγνητικές επφάνειες), δύναμη του μαγνητικού πεδίου προκειμένου να συγκρατήσει το σωματίδιο, πρέπει να υπερνικήσει τη δύναμη της ροής.

Η δύναμη αυτή για σωματίδιο που δεν κινείται κοντά στα τοιχώματα εκφράζεται από την παρακάτω σχέση:

$$F_d = 6\pi\rho R_m \Delta u \quad 6.3$$

όπου  $\mu$ : το ιξώδες του μέσου

$R_m$ : η ακτίνα του σωματιδίου

$\Delta u$ : η διαφορά ταχύτητας του σωματιδίου από το υγρό

Ο νόμος του Stokes βρίσκει εφαρμογή σε αρκετούς τομείς, ιδιαίτερα όσον αφορά την καθίζηση σε γλυκά νερά και τις μετρήσεις του ιξώδους των υγρών. Η εγκυρότητά του περιορίζεται σε συνθήκες στις οποίες η κίνηση του σωματιδίου δεν προκαλεί στροβιλισμό στο ρευστό.

## **B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο κύριος σκοπός αυτής της εργασίας είναι η προσομοίωση και ο σχεδιασμός ενός μαγνητικού συστήματος μέσω του οποίου θα επιτευχθεί ο έλεγχος της συγκράτησης των νανοσωματιδίων με στόχο την καλύτερη κατανομή τους σε μαγνητική επιφάνεια σε περιβάλλον συνεχούς ροής. Απώτερος σκοπός είναι τα μαγνητικά νανοσωματίδια να εισαχθούν στα κύτταρα της άλγης για να τους προσδώσουν μαγνητικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα τη συγκράτηση τους στην μαγνητική επιφάνεια με όσο το δυνατόν καλύτερη κατανομή και ως εκ τούτου την καλύτερη φωτοσυνθετική διεργασία για περισσότερα κύτταρα αλλά και την μεγαλύτερη συγκέντρωση βιομάζας ανα επιφάνεια. Μετά το τέλος των πειραμάτων γίνεται πρόταση συστήματος συνεχούς λειτουργίας για τη παρασκευή των κυττάρων άλγης με μαγνητικές ιδιότητες καθώς και σχεδιαστικές λύσεις για τη δημιουργία συστήματος υβριδικού τύπου μαγνητικού φωτοβιοαντορδαστήρα μεγάλης κλίμακας.

Τα νανοσωματίδια που προτάθηκαν προς χρησιμοποίηση είναι εμπορικά υπερπαραμαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου (SPIONs) και συγκεκριμένα  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , λόγω του μεγάλου πλεονεκτήματος που προσφέρουν σε σχέση με τα υπόλοιπα μαγνητικά σωματίδια, να μην σχηματίζουν συσσωματώματα σε απουσία μαγνητικού πεδίου, ιδιότητα που τα καθιστά πολύ ελκυστικά για βιοϊατρικές και βιοτεχνολογικές εφαρμογές. Επίσης τα νανοσωματίδια οξειδίων του σιδήρου προτιμήθηκαν σε σχέση με άλλα μαγνητικά νανοσωματίδια που παρουσιάζουν υπερπαραμαγνητισμό λόγω της απλής, φθηνής και - ανάλογα με το πρωτόκολλο που χρησιμοποιείται - αρκετά γρήγορης σύνθεσης τους (π.χ. τα καθαρά μεταλλικά νανοσωματίδια σιδήρου σε κλίμακα μεγέθους κάτω των 20 nm είναι υπερπαραμαγνητικά αλλά η παρασκευή τους είναι πολύπλοκη διαδικασία, επειδή συχνά περιέχουν οξείδια, καρβίδια και άλλες ακαθαρσίες).

Τα SPIONs με κατάλληλους συνδέσμους ακινητοποιούνται στη μαγνητική επιφάνεια στην οποία κυκλοφορεί το διάλυμα που περιέχει τα μόρια στόχους. Μελετήθηκαν οι μαγνητικές ιδιότητες της μαγνητικής επιφάνειας και των SPIONs καθώς και η ταχύτητα του υγρού που απαιτείται για να αποφευχθεί η απομάκρυνση των νανοσωματιδίων από τη ροή του διαλύματος. Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις μαγνητικών πεδίων που δημιουργούνται από μαγνητικά συστήματα και έγιναν υπολογισμοί των μαγνητικών δυνάμεων πάνω στα μαγνητικά νανοσωματίδια. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων μέσω του εμπορικά διαθέσιμου λογισμικού της ANSYS.

Οι λύσεις και τα πειράματα που προτείνονται γίνονται με τη χρήση μόνιμων μαγνητών αφού το κύριο πλεονέκτημα τους σε σχέση με έναν ηλεκτρομαγνήτη είναι ότι ένας μόνιμος μαγνήτης δεν απαιτεί συνεχή παροχή ηλεκτρικής ενέργειας για τη διατήρηση του μαγνητικού του πεδίου.

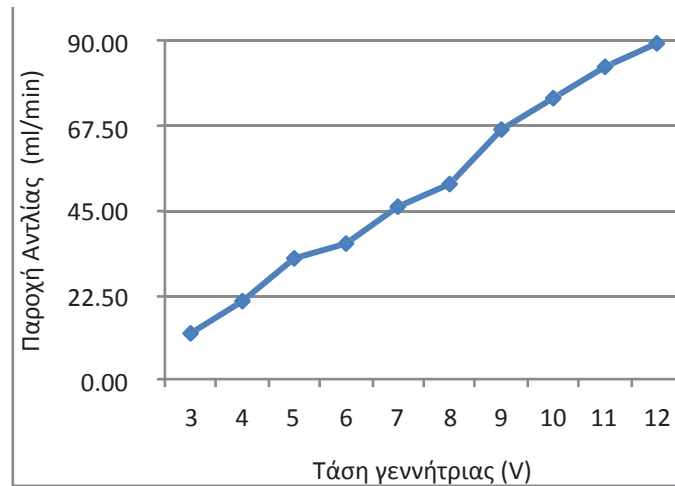
## 2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ

Πριν την υλοποίηση των πειραματικών διατάξεων για την ακινητοποίηση των νανοσωματιδίων σε μαγνητική επιφάνεια είναι απαραίτητη μία πρώτη διερεύνηση της συμπεριφοράς των νανοσωματιδίων σε υγρό περιβάλλον καθώς και ο υπολογισμός διαφόρων μεγεθών που είναι απαραίτητα για τη διεκπεραίωση των πειραμάτων.

Αρχικά για τον υπολογισμό της παροχής ανάλογα με την τάση του τροφοδοτικού χρησιμοποιήθηκαν δύο ογκομετρικές φιάλες, ένα σωληνάκι σιλικόνης με διατομή 5mm εσωτερικά και μια περισταλτική αντλία. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν να μετρηθεί ο χρόνος που χρειάζεται ώστε να αδειάσουν 100ml νερού από τη μια ογκομετρική φιάλη στην άλλη σε διαφορετικές τιμές ισχύος του τροφοδοτικού. Η τάση λειτουργίας ρυθμίστηκε από τη χαμηλότερη δυνατή 1V μέχρι και 12V όπου είναι το μέγιστο επιτρεπτό για την περισταλτική αντλία. Έπειτα, γνωρίζοντας ότι η παροχή ισούται με την ταχύτητα του διαλύματος επί το εμβαδό της διατομής του αγωγού υπολογίστηκαν οι διάφορες ταχύτητες ροής του διαλύματος σε σχέση με τη τάση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1 καθώς και στο σχήμα 1.1 όπου παρουσιάζεται η σχεδόν γραμμική σχέση (λάθη λόγω ανθρωπογενούς παράγοντα) της τάσης της γεννήτριας και της παροχής της αντλίας.

ΤΑΣΗ V	ΧΡΟΝΟΣ t (sec)	ΧΡΟΝΟΣ t (min)	ΠΑΡΟΧΗ ml/min	ΠΑΡΟΧΗ m <sup>3</sup> / sec	ΤΑΧΥΤΗΤΑ u (m/sec)
3	480	8.000	12.500	2.083E-07	0.0106
4	285	4.750	21.053	3.509E-07	0.0179
5	185	3.083	32.432	5.405E-07	0.0275
6	165	2.750	36.364	6.061E-07	0.0309
7	130	2.167	46.154	7.692E-07	0.0392
8	115	1.917	52.174	8.696E-07	0.0443
9	90	1.500	66.667	1.111E-06	0.0566
10	80	1.333	75.000	1.250E-06	0.0637
11	72	1.200	83.333	1.389E-06	0.0708
12	67	1.117	89.552	1.493E-06	0.0761

Πίνακας 1.1. Υπολογισμός παροχής περισταλτικής αντλίας και ταχύτητας διαλύματος συναρτήσει της τάσης της γεννήτριας.

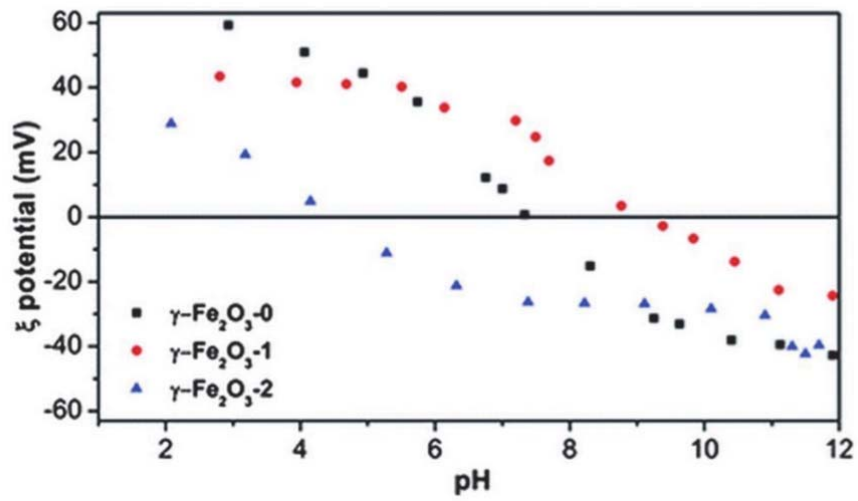


Σχήμα 1.1. Γραφική παράσταση παροχής αντλίας συναρτήσει της τάσης της γεννήτριας.

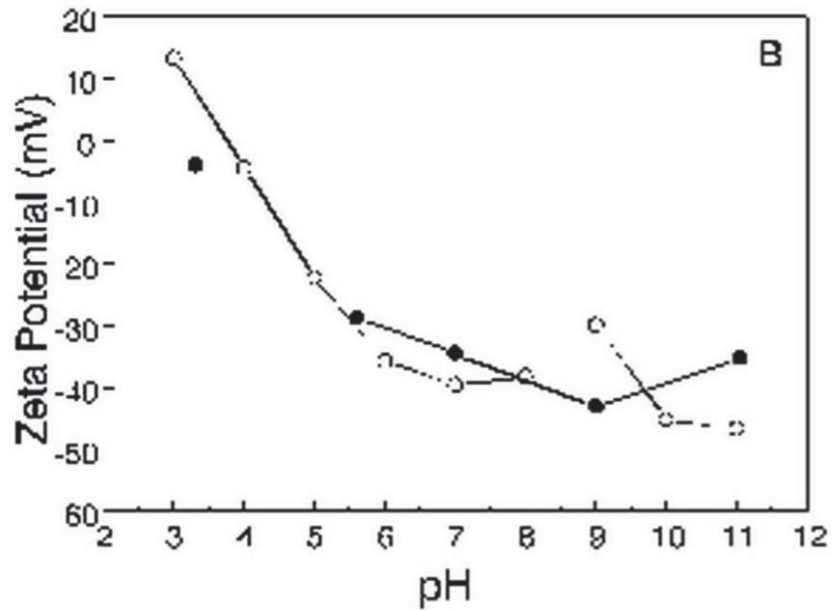
Έπειτα από μερικά πειράματα παρατηρήθηκε ότι το νερό σαν μέσο κυκλοφορίας δεν ήταν κατάλληλο για τη συγκεκριμένη εφαρμογή, διότι τα νανοσωματίδια δημιουργούσαν μικρά συσσωματώματα ή προσκολλούνταν στα εσωτερικά τοιχώματα του σωλήνα σιλικόνης λόγω επιφανειακών τάσεων (κυρίως στα σημεία απότομης αλλαγής της καμπυλότητας του σωλήνα όπως εσωτερικά της αντλίας) το οποίο εμπόδιζε στην εξαγωγή σωστών αποτελεσμάτων.

Για του παραπάνω λόγους αντικαταστάθηκε το νερό με διάλυμα ολεϊκού οξέος και αιθανόλης. Οι αναλογίες με τις οποίες προστέθηκαν είναι 90ml αιθανόλη, 2.1gr ολεϊκό οξύ και 0,1gr SPIONs. Το ολεϊκό οξύ είναι μια τασιενεργή ουσία η οποία διαλύεται στην αιθανόλη. Τα επιφανειοδραστικά-τασιενεργά είναι ενώσεις που μειώνουν την επιφανειακή τάση μεταξύ δύο υγρών ή μεταξύ ενός υγρού και ενός στερεού αποτρέπουν τη συσσωμάτωση και σταθεροποιούν τα σταγονίδια σε μίγματα μη αναμειξιμων υγρών. Τα επιφανειοδραστικά είναι συνήθως οργανικές ενώσεις που είναι αμφίφιλες, δηλαδή περιέχουν τόσο υδρόφοβες ομάδες (ουρές τους) όσο και υδρόφιλες ομάδες (τα κεφάλια τους)[45]. Συνεπώς, ένα επιφανειοδραστικό περιέχει τόσο μη υδατοδιαλυτά όσο και υδατοδιαλυτά συστατικά. Παρόλα αυτά όμως, για να εξασφαλιστεί ότι το ολεϊκό οξύ θα προσκολληθεί στα SPIONs πρέπει το ζ-δυναμικό του καθενός να έχει αντίθετο πρόσημο σε συγκεκριμένο pH, διαφορετικά θα πρέπει να ρυθμιστεί το pH του διαλύματος.

Από τα διαγράμματα ζ-δυναμικού για τα μαγνητικά νανοσωματίδια (σχήμα 1.2) και για το ολεϊκό οξύ (σχήμα 1.3) για τη τιμή pH=7,33 της αιθανόλης φαίνεται ότι τα μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου σιδήρου έχουν θετικό ζ-δυναμικό ενώ το ολεϊκό οξύ αρνητικό. Συνεπώς τα SPIONs θα προσκολληθούν στο ολεϊκό οξύ με αποτέλεσμα την αποφυγή συσσωματώσεων, την προσκόλληση στα τοιχώματα των σωλήνων σιλικόνης καθώς και στην καλύτερη ροή του διαλύματος εντός των σωλήνων σιλικόνης, λόγω του ότι το ιζώδες της αιθανόλης είναι παρόμοιο με του νερού.



Σχήμα 1.2: Διάγραμμα ζ-δυναμικού για  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  συναρτήσει pH [46]



Σχήμα 1.3: Διάγραμμα ζ-δυναμικού ολεϊκού οξέος συναρτήσει pH [46]

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑ 1

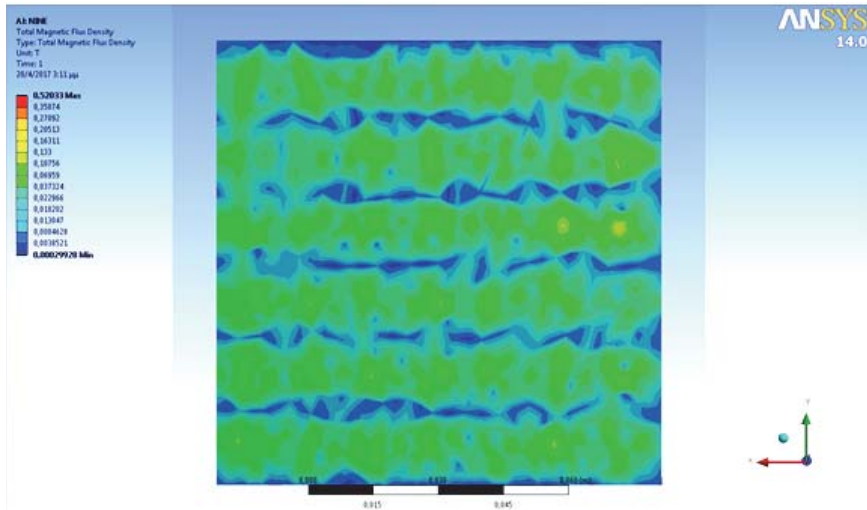
#### 3.1 ΒΗΜΑ 1: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ

Έπειτα πραγματοποιήθηκε προσομοίωση του μαγνητικού πεδίου του συστήματος και της μαγνητικής δύναμης που επάγει σε ένα νανοσωματίδιο, με σκοπό το σχεδιασμό, τη μελέτη και τη βελτιστοποίηση της κατάλληλης μαγνητικής επιφάνειας που θα χρησιμοποιηθεί για την αμιγώς πειραματική διαδικασία.

Συνεπώς, με τη βοήθεια του εμπορικού λογισμικού ANSYS δημιουργήθηκε ένα μοντέλο πεπερασμένων στοιχείων που αντιστοιχεί στην μαγνητική διάταξη της Εικόνας 1.1 ώστε να εφαρμοστούν οι κατάλληλοι υπολογισμοί για το μαγνητικό πεδίο και τις δυνάμεις που ασκεί αυτό στα μαγνητικά σωματίδια. Η εικόνα 1.1 προσομοιάζει την πειραματική διάταξη που έπειτα σχεδιάστηκε. Η πειραματική διάταξη της προσομοίωσης αποτελείται από μια σειρά από μόνιμους μαγνήτες νεοδημίου κυλινδρικού σχήματος, με ιδιότητες που παρουσιάζονται στον πίνακα 1.1, τοποθετημένους σε κάναβο και με αντίθετη πολικότητα εναλλάξ (εικόνα 1.2), πάνω σε μια επιφάνεια ηλεκτρικού χάλυβα 10x10 cm ώστε να δημιουργήσουν την επιθυμητή μαγνητική επιφάνεια πάνω στην οποία θα ρέει το διάλυμα μας. Παράλληλα, θεωρούμε το σύστημα συντεταγμένων (x,y,z) με κέντρο (0,0) την κάτω αριστερή γωνία της μεταλλικής επιφάνειας και άξονα z τον κάθετο στην επιφάνεια για ευκολία περιγραφής της διάταξης. Σκοπός της προσομοίωσης ήταν η δημιουργία και η ανάλυση μιας μαγνητικής επιφάνειας με όσο το δυνατόν πιο έντονο βαθμωτό μαγνητικό πεδίο (απαραίτητο για την επαγωγή μαγνητικής δύναμης στα νανοσωματίδια) σε όσο το δυνατόν μικρότερη επιφάνεια.

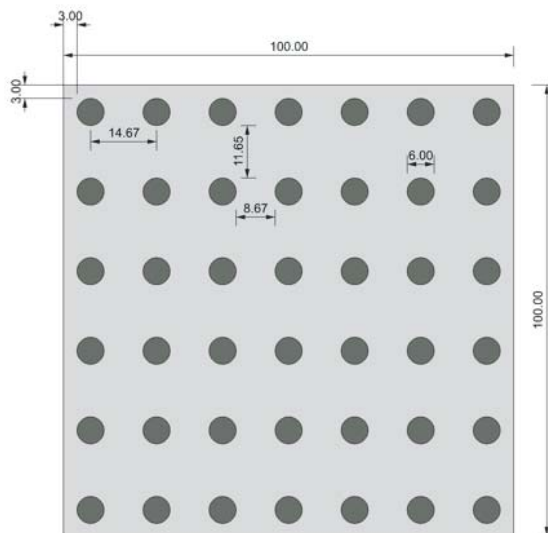
ΜΟΝΙΜΟΙ ΜΑΓΝΗΤΕΣ	
Υλικό	NdFeB
Μαγνητική τάξη	N 52
Διάμετρος	6mm
Πάχος	2mm
Διεύθυνση μαγνήτισης	Αξονική

*Πίνακας 1.2: Ιδιότητες των μόνιμων μαγνητών που χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση καθώς και στην πειραματική διάταξη*



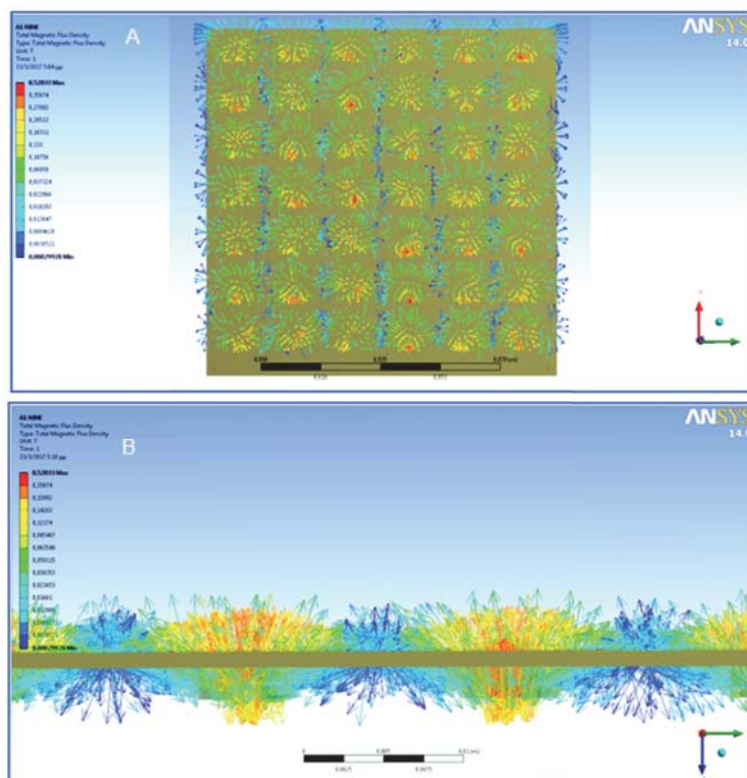
Εικόνα 1.1: Συνολική πυκνότητα μαγνητικής ροής (B) στον ηλεκτρικό χάλυβα

Από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης εξάγεται ότι η πυκνότητα της μαγνητικής ροής στην επιφάνεια έχει μια ελάχιστη τιμή 1mT στις μπλε περιοχές μεταξύ των κενών-διαστημάτων που σχηματίζονται από τον κánaβο των μαγνητών νεοδημίου. Ενώ πάνω από κάθε μαγνήτη η τιμή της πυκνότητας της μαγνητικής ροής είναι περίπου 80mT. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργήθηκε ένα έντονα βαθμωτό μαγνητικό πεδίο σε μια μικρή επιφάνεια (μερικών χιλιοστών) το οποίο και προκάλεσε έπειτα στο πείραμα την κίνηση των μαγνητικών νανοσωματιδίων προς τις προτιμώμενες περιοχές, δηλαδή εκείνες με το μεγαλύτερο μαγνητικό πεδίο (κίτρινες - κόκκινες περιοχές).



Εικόνα 1.2: Σχεδιασμός πειραματικής διάταξης για προσομοίωση στο ANSYS. Τα μεγέθη είναι σε χιλιοστά

Επίσης, από την εικόνα 1.3 και όπως ήταν αναμενόμενο από το θεωρητικό κομμάτι, πάνω από κάθε μαγνήτη νεοδημίου, το σχήμα του δημιουργημένου μαγνητικού πεδίου έχει μια έντονη χωρική βάρθρωση, που παρέχει αρκετή μαγνητική δύναμη για να έλξει και να συγκρατήσει τα SPIONs ενάντια σε ένα ρεύμα υγρού, (διάλυμα ολικού οξέος και αιθανόλης). Παρόλα αυτά, χρειάζεται να υπολογιστούν οι δυνάμεις στα SPIONs που εφαρμόζονται από το μαγνητικό πεδίο  $H$ , σε κάθε σημείο πάνω από τη μαγνητική επιφάνεια και να συγκριθούν με εκείνες που δημιουργούνται από τη συνεχή ροή του υγρού.



Εικόνα 1.3 Αποτελέσματα προσομοιώσεων.

Διανύσματα πυκνότητας μαγνητικής ροής. Α) Στους άξονες  $x$ ,  $y$  και Β) Στους άξονες  $y$ ,  $z$

Η δύναμη που ασκείται σε ένα μαγνητικό σωματίδιο δίνεται από την Εξίσωση 4.1. Όταν το μαγνητικό νανοσωματίδιο είναι διαλυμένο σε ασθενές διαμαγνητικό μέσο όπως το νερό, η μαγνητική ροπή είναι:  $m=V_m M$ , όπου  $V_m$  είναι ο όγκος του μαγνητικού υλικού και  $M$  η ογκομετρική μαγνήτιση του

Έστω  $\chi_a$  είναι η μαγνητική επιδεκτικότητα των SPIONs και  $\chi_m$  η μαγνητική επιδεκτικότητα του μέσου στο οποίο αυτό βρίσκεται, τότε η ογκομετρική μαγνήτιση των νανοσωματιδίων που βρίσκονται μέσα σε ένα μέσο (στην περίπτωση της παρούσας μελέτης ένα ρευστό) μπορεί να υπολογιστεί σε όρους ενεργής επιδεκτικότητας  $\Delta\chi = \chi_a - \chi_m$ , και θα είναι επομένως  $\mathbf{M} = \Delta\chi \mathbf{H}$ , όπου  $\mathbf{H}$  είναι το μαγνητικό πεδίο. Στην περίπτωση όμως που το μέσο ροής είναι νερό, η μαγνητική επιδεκτικότητα του νερού είναι πολύ μικρή σε σχέση με τη μαγνητική επιδεκτικότητα ενός υπερπαραμαγνητικού υλικού και επομένως οι μαγνητικές ιδιότητες του μέσου μπορούν να αγνοηθούν. Κατα συνέπεια, αρχικά υπολογίζεται η δύναμη που εφαρμόζεται από το μαγνητικό πεδίο  $H$ , στα

μαγνητικά νανοσωματίδια ακτίνας  $r$ (m) και μαγνητικής ευαισθησίας  $\chi$  , γνωρίζοντας ότι η μαγνητική επιδεκτικότητα των SPIONs είναι  $\chi \sim 20$ , χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$\vec{F}_M = \frac{4\pi\alpha^3}{3} \frac{\mu_0\chi}{1+\frac{\chi}{3}} \vec{H} \frac{d\vec{H}}{dx} = \frac{2\pi\alpha^3}{3} \frac{\mu_0\chi}{1+\frac{\chi}{3}} \nabla(|\vec{H}^2|) \quad 7.1$$

Αυτή η εξίσωση επιλύεται με τη βοήθεια της μεθόδου πεπερασμένων στοιχείων, η οποία χρησιμοποιείται από το λογισμικό ANSYS . Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει πως η μαγνητική δύναμη έχει εκθετική εξάρτηση από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, όσο μεγαλύτερο είναι τόσο μεγαλύτερη είναι η μαγνητική δύναμη. Επιπλέον, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η μαγνητική δύναμη αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση της βάθμωσης του μαγνητικού πεδίου. Όσο μεγαλύτερη είναι η βάθμωση του πεδίου, δηλαδή λιγότερο ομοιογενές, τόσο μεγαλύτερη είναι η δύναμη που ασκείται στα SPIONs. Γνωρίζοντας το θεωρητικό μαγνητικό πεδίο σε κάθε σημείο στο κενό χώρο πάνω από τη μαγνητική επιφάνεια μπορεί να υπολογιστεί μια μέση τιμή της βάθμωσης του μαγνητικού πεδίου. Στον άξονα  $y$  όπου το πλέγμα των μαγνητών είναι πυκνότερο, μια μέση μεταβολή στη βάθμωση είναι 15 T/m, στον άξονα  $x$  η βάθμωση ισούται με 9,5 T/m περίπου και στον άξονα  $z$  με 3,3 T/m.

Έπειτα για τον καθορισμό της ταχύτητας του διαλύματος που ρέει πάνω στη μαγνητική επιφάνεια και κατά συνέπεια, της δύναμης που ασκεί στα νανοσωματίδια που είναι ακινητοποιημένα πάνω στην επιφάνεια ,χρησιμοποιήθηκε ο νόμος του Stoke:

$$F_d = 6\pi\mu Rv \quad \text{όπου:}$$

$F_d$ : Η δύναμη της τριβής που ενεργεί στη διεπιφάνεια μεταξύ του υγρού και του σωματιδίου

$\mu$ : Το ιξώδες του μέσου-διαλύματος

$R$ : Η ακτίνα του σφαιρικού νανοσωματιδίου (SPIONs στην περίπτωση μας)

$v$ : Είναι η ταχύτητα ροής του υγρού σε σχέση με το αντικείμενο.

Τέλος αφού μπορούν να υπολογιστούν οι δυνάμεις που εφαρμόζονται στα SPIONs από το μαγνητικό  $H$  πεδίο καθώς και οι δυνάμεις από τη ροή του ρευστού, η ιδανική συνθήκη που καθορίζει την αποτελεσματικότητα του πειράματος δηλαδή τη συγκράτηση των μαγνητικών σωματιδίων πάνω στην επιφάνεια, είναι η μαγνητική δύναμη  $F_M$  να είναι μεγαλύτερη από τη δύναμη του ρευστού  $F_d$  τουλάχιστον σε ένα τμήμα του άξονα  $x$  ή του  $y$  αναλόγως με τη ροή του ρευστού. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να διασφαλισθεί ότι υπάρχει ένα "μαγνητικό φράγμα" ικανό να ακινητοποιήσει τα SPIONs στην επιφάνεια και να τα εμποδίσει να διαφύγουν με τη ροή του ρευστού.

Δηλαδή σε ποιές περιοχές πάνω από τη μαγνητική επιφάνεια ισχύει η σχέση:  $F_M > F_d$



Λόγω του ότι τα SPIONs έλκονται από το βαθμωτό μαγνητικό πεδίο και ακινητοποιούνται στα σημεία που το τελευταίο είναι πιο έντονο έχει σαν αποτέλεσμα τα νανοσωματίδια να συσσωρεύονται στις περιοχές πάνω από τους μαγνήτες νεοδημίου και να δημιουργούν συστάδες μερικών μm. Αυτό έχει σαν συνέπεια η δύναμη που εφαρμόζεται πάνω τους να είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που εφαρμόζεται σε ένα μόνο νανοσωματίδιο, αφού η μαγνητική δύναμη εξαρτάται από την κυβική δύναμη της ακτίνας του σωματιδίου όπως προκύπτει από την εξίσωση 7.1.

Κατά συνέπεια υποθέτοντας ότι το σύνολο των SPIONs συγκεντρώνεται σε συστάδες μέσου μεγέθους των 100μm, η μαγνητική δύναμη αυτών των συστάδων υπολογίζεται από ένα ελάχιστο των 36nN (μπλε περιοχές) έως ένα μέγιστο των 840nN (περιοχές με κίτρινο-κόκκινο χρώμα). Η μέγιστη ταχύτητα του υγρού για τις δύο τιμές αντιστοιχεί σε 0,019 m/s έως 0,44 m/s. Πάνω από αυτές τις τιμές, είναι αδύνατον τα SPIONs να συγκρατηθούν στη μαγνητική επιφάνεια.

### 3.2 ΒΗΜΑ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Έπειτα από την προσομοίωση πραγματοποιήθηκε η πειραματική διαδικασία για να συγκριθούν τα αποτελέσματα μεταξύ τους. Στο πλαίσιο αυτής της διαδικασίας σχεδιάστηκε ένα μαγνητικό σύστημα το οποίο είναι παρόμοιο με εκείνο της προσομοίωσης. Το σύστημα συνδυάζει μια μαγνητική επιφάνεια και το εναιώρημα σε συνεχή ροή. Πιο συγκεκριμένα, για τη μαγνητική επιφάνεια χρησιμοποιήθηκε ένα φύλλο ηλεκτρικού χάλυβα διαστάσεων 10x10 cm, όπου στην επιφάνεια του τοποθετήθηκαν σε κάναβο 42 μαγνήτες νεοδημίου όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 1.4 και όλο το σύστημα αυτό τοποθετήθηκε κάτω από μια πλαστική επιφάνεια (ABS) διαστάσεων 120x100x1mm. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ως ρευστό εναιώρησης χρησιμοποιήθηκε αντί για νερό, διάλυμα ολεϊκού οξέος και αιθανόλης, με τις ίδιες αναλογίες όπως στο πρώτο πείραμα, για την αποφυγή συσσωματωμάτων. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν δύο δεξαμενές για τη μεταφορά του εναιωρήματος από την μία στην άλλη, σωλήνες σιλικόνης εσωτερικής διαμέτρου 5mm, η γεννήτρια και η περισταλτική αντλία του πρώτου πειράματος.

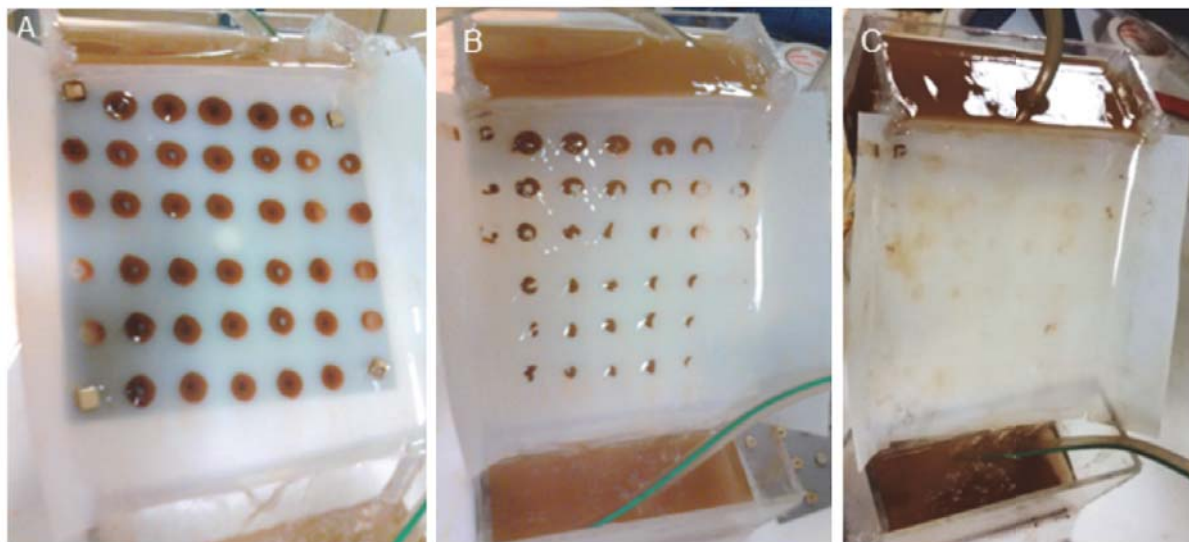


*Εικόνα 1.4 Τοποθέτηση μαγνήτων νεοδημίου σε κάναβο πάνω σε μαλακό χάλυβα*

Αρχικά τοποθετήθηκε στη μία δεξαμενή το αιωρήμα ολεϊκού οξέος, αιθανόλης και των SPIONs. Αυτή η δεξαμενή τοποθετήθηκε πάνω από τη μαγνητική επιφάνεια (εικόνα 1.5). Η δεύτερη δεξαμενή έμεινε άδεια με σκοπό τη συλλογή του υγρού που θα κατέληγε εκεί μετά το πέρασμα από την μαγνητική επιφάνεια. Έπειτα, για τη συλλογή του υγρού της δεύτερης δεξαμενής και τη μεταφορά του πάλι στην πρώτη (με σκοπό τη συνεχή ροή του υγρού πάνω στην επιφάνεια), έγινε με τη βοήθεια της περισταλτικής αντλίας. Για τη λειτουργία της περισταλτικής αντλίας χρησιμοποιήθηκε γεννήτρια ίδια με το πρώτο πείραμα.

Για την διεξαγωγή του πρώτου πειράματος επιλέχθηκε τάση γεννήτριας 6V με στόχο τη προσομοίωση μιας εύκολης περίπτωσης, όπου η ταχύτητα του υγρού δεν είναι αρκετά μεγάλη για την πιο εύκολη παρατήρηση της συμπεριφοράς των σωματιδίων στο μαγνητικό πεδίο της επιφάνειας. Από το πρώτο κιάλας πέρασμα του υγρού, τα SPIONs ακινητοποιήθηκαν πάνω στην επιφάνεια και μάλιστα σε συστάδες στις περιοχές που ήταν τοποθετημένοι οι μαγνήτες νεοδημίου, όπως προβλέψαμε στην προσομοίωση. Με απλή οπτική παρατήρηση φάνηκε πως αν όχι όλα, το μεγαλύτερο μέρος των νανοσωματιδίων είχαν συγκρατηθεί στην επιφάνεια αφού το υγρό που έρεε ήταν πλέον διαφανές. Έπειτα, με την αφαίρεση της μαγνητικής συστοιχίας, τα νανοσωματίδια

απομαγνητίστηκαν και άρχισαν να διαχέονται πάλι στο υγρό. Αυτό έγινε για την παρατήρηση της μαγνητικής συμπεριφοράς των SPIONs αλλά και γιατί θα μπορούσε να είναι μια ενδεχόμενη μέθοδος συλλογής των νεκρών αλγών (έπειτα από κάποιο πεπερασμένο αριθμό αναπαραγωγών) πάνω από την επιφάνεια. Το ίδιο πείραμα επαναλήφθηκε αρκετές φορές σε διαφορετικές ταχύτητες προκειμένου να επιβεβαιωθεί η μέγιστη ταχύτητα που επέτρεπε την συγκράτηση των SPIONs στην επιφάνεια. Τα πειράματα ήταν σύμφωνα με αυτά των προσομοιώσεων.



*Εικόνα 1.5: Πειραματική διάταξη: α) Τα μαγνητικά νανοσωματίδια είναι ακινητοποιημένα στις περιοχές πάνω από τους μαγνήτες νεοδημίου, β) Έπειτα από την αφαίρεση των μαγνητών, η ροή του διαλύματος ξεπλένει σταδιακά τα SPIONs, γ) Μετά από μερικά δευτερόλεπτα τα SPIONs έχουν αφαιρεθεί τελείως από τη πλαστική επιφάνεια.*

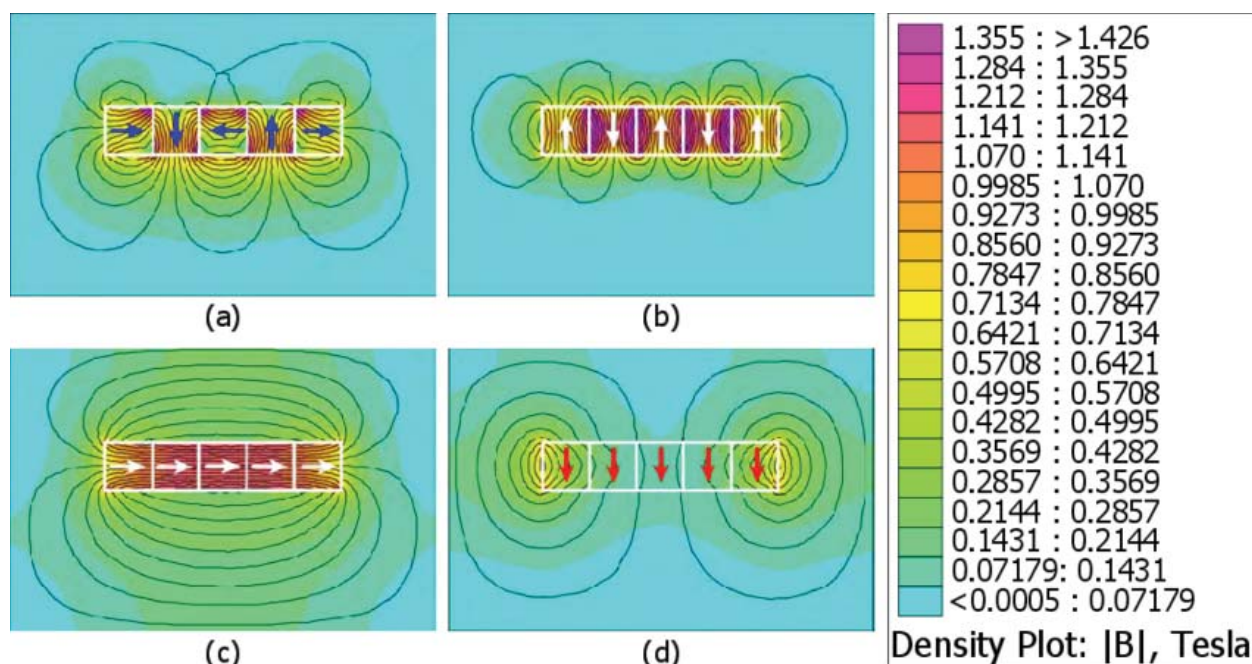
### 3.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όπως ήταν αναμενόμενο, η συγκέντρωση των μαγνητικών νανοσωματιδίων είναι η μέγιστη εκεί που το μαγνητικό πεδίο είναι πιο έντονο και ελαττώνεται μέχρι να μηδενιστεί στις ζώνες (μπλε περιοχές) ανάμεσα στους μαγνήτες όπου το μαγνητικό πεδίο δεν είναι αρκετά έντονο για την έλξη των SPIONs. Γίνεται αμέσως σαφές πως για την καλύτερη φωτοσυνθετική λειτουργία των κυττάρων της άλγης χρειάζεται μια μαγνητική επιφάνεια μπορεί να προσφέρει ανομοιογενές μαγνητικό πεδίο σε όσο το δυνατόν μικρότερη περιοχή. Αυτό θα ήταν επιτυχές αν στη προηγούμενη πειραματική διαδικασία οι μαγνήτες νεοδημίου ήταν αρκετά μικρότεροι, και προφανώς περισσότεροι ώστε να καλύψουν την ίδια επιφάνεια, και τοποθετούνταν σε αρκετά μικρότερες αποστάσεις μεταξύ τους με αντίθετη πολικότητα εναλλάξ με αποτέλεσμα να αυξηθεί η ανομοιογένεια του μαγνητικού πεδίου σε συγκεκριμένη επιφάνεια. Ιδανική περίπτωση οι μαγνήτες να είναι τόσο μικροί έτσι ώστε οι μπλε περιοχές να είναι σε μέγεθος ελάχιστα μικρότερο ενός κυττάρου άλγης, με αποτέλεσμα την ομοιόμορφη μαγνήτιση τους σε όλη την επιφάνεια. Επίσης σημαντική παρατήρηση είναι η ένταση και η ποιότητα της βάρμωσης του μαγνητικού πεδίου στην κατεύθυνση  $z$  (κάθετη στην μαγνητική επιφάνεια). Παράγοντας που επηρεάζει την ακινητοποίηση των SPIONs, και κατά συνέπεια των κυττάρων, στον άξονα  $z$ . Επιθυμητό θα ήταν ένα μαγνητικό πεδίο με μεγάλη ένταση κοντά στην επιφάνεια και απότομη μείωση της κατά τον άξονα  $z$  με αποτέλεσμα την ακινητοποίηση ενός μόνο λεπτού στρώματος κυττάρων για τις βέλτιστες συνθήκες αναπαραγωγής

## 4. ΠΕΙΡΑΜΑ 2

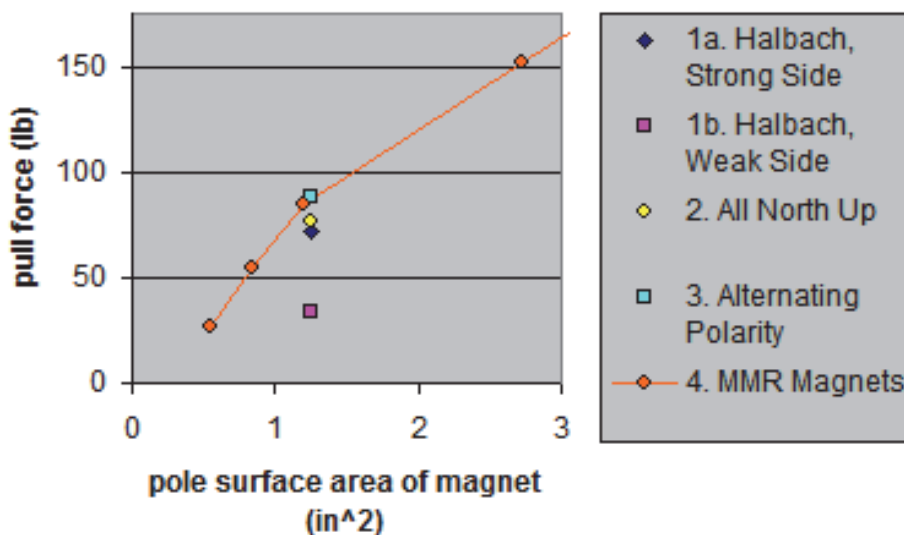
### 4.1 ΒΗΜΑ 1

Σαν πρώτη προσέγγιση για την επίτευξη της βάρθρωσης του πεδίου σε όσο το δυνατόν μικρότερη επιφάνεια πραγματοποιήθηκε χρήση έτοιμων μαγνητικών διατάξεων εναλλακτικής πολικότητας και Halbach array. Η διάταξη Halbach είναι μια ειδική διάταξη μόνιμων μαγνητών που κάνει το μαγνητικό πεδίο στη μία πλευρά της συστοιχίας ισχυρό και ανομοιογενές, ενώ ακυρώνει σχεδόν τελείως το πεδίο στην άλλη πλευρά. Αυτό επιτυγχάνεται με την ύπαρξη ενός σχεδίου περιστροφικής μαγνητικής πολικότητας (Εικόνα 1.6 a). Αυτό είναι πολύ διαφορετικό από το μαγνητικό πεδίο γύρω από ένα μόνο μαγνήτη. Με ένα μαγνήτη, το μαγνητικό πεδίο είναι ίσης έντασης σε αντιδιαμετρικά σε κάθε πλευρά του μαγνήτη και σε όλη του την έκταση η ανομοιογένεια είναι μικρή. Στην παρακάτω εικόνα 1.6 οι διατάξεις c, d είναι όμοιες με εκείνη ενός μονού μαγνήτη όπου οι διευθύνσεις μαγνήτισης τους είναι οριζόντιες και κάθετες αντίστοιχα. Η διάταξη εναλλακτικής πολικότητας είναι και αυτή μια διάταξη μόνιμων μαγνητών παρόμοια με εκείνη της Halbach με τη διαφορά ότι σε αυτή τη περίπτωση η διεύθυνση των μαγνητικών πόλων δεν ακολουθεί μια περιστροφική διάταξη αλλά μια αντίθετης εναλλάξ κατεύθυνσης μεταξύ τους όπως φέρεται στην εικόνα 1.6 b. Η διαφορά εδώ είναι ότι δεν ακυρώνεται το μαγνητικό πεδίο στη μία πλευρά της συστοιχίας αλλά αυξάνεται η ανομοιογένεια του μαγνητικού πεδίου.



Εικόνα 1.6. Προσομοιώσεις μαγνητικών πεδίων διάφορων διατάξεων α) Halbach array β) διάταξη εναλλακτικής πολικότητας γ) διάταξη μαγνητών με κάθετη αξονική μαγνήτιση δ) διάταξη μαγνητών με οριζόντια αξονική μαγνήτιση

Όσον αφορά τη διαφορά στην ένταση του μαγνητικού πεδίου μεταξύ της διάταξης Halbach και της εναλλακτικής πολικότητας έχουν γίνει διάφορα πειράματα που δείχνουν τις διαφορές τους. Στο παρακάτω διάγραμμα (εικόνα 1.7) βλέπουμε πως η διάταξη εναλλακτικής πολικότητας έχει ελαφρά πιο ισχυρό μαγνητικό πεδίο από την ισχυρή μεριά της διάταξης Halbach.



Εικόνα 1.7 Διάγραμμα δύναμης έλξης διαφόρων μαγνητικών διατάξεων συναρτήσει της επιφάνειάς τους

Κατά συνέπεια σύμφωνα με τα προηγούμενα συμπεράσματα πραγματοποιήθηκε νέα πειραματική διαδικασία όπου το μαγνητικό πλέον σύστημα αποτελούνταν από ένα μαγνητικό φύλλο με μαγνήτες σε διάταξη εναλλακτικής πολικότητας, την περισταλτική αντλία, τη γεννήτρια, τα σωληνάκια σιλικόνης εσωτερικής διαμέτρου 5mm, το διάλυμα ολεϊκού οξέος και αιθανόλης μαζί με τα SPIONs σε αναλογία που παρουσιάζεται στον πίνακα 1.3. Τα στοιχεία της μαγνητικής επιφάνειας παρουσιάζονται στον πίνακα 1.4.

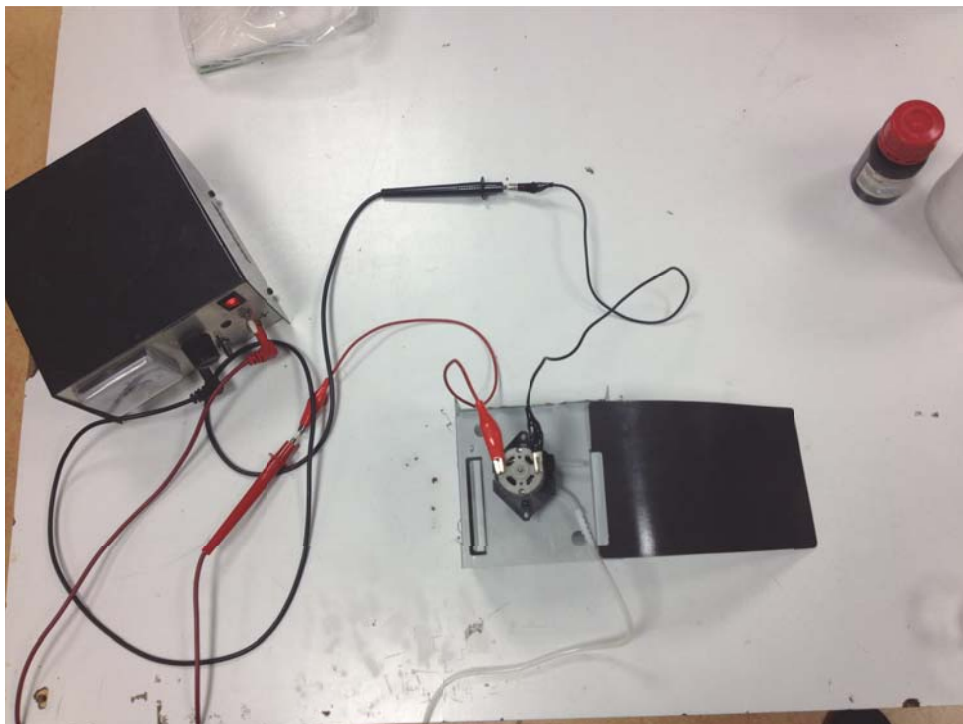
ΕΝΑΙΩΡΗΜΑ	
Αθανόλη	90ml
Ολεϊκό οξύ	2.1 gr
SPIONs	0,1 gr

Πίνακας 1.3 Ποσότητες συστατικών υγρού μέσου

ΜΑΓΝΗΤΙΚΟ ΦΥΛΛΟ	
Υλικό	PA + ferro
Μαγνητική τάξη	N 52
Μήκος	15cm
Πλάτος	5cm
Πάχος	0.8mm

*Πίνακας 1.4 Ιδιότητες μαγνητικής επιφάνειας που χρησιμοποιήθηκε για την πειραματική διάταξη*

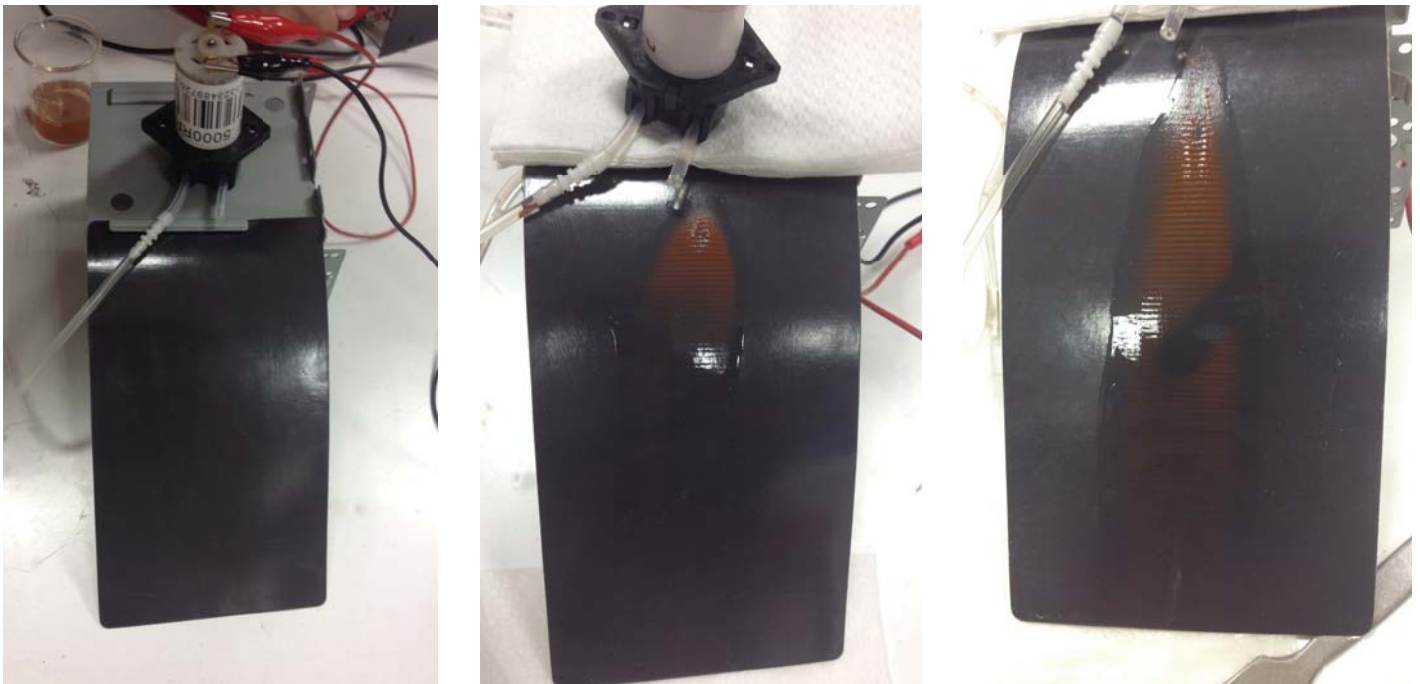
Η πειραματική διάταξη μη συνεχούς ροής απεικονίζεται στην εικόνα 1.8 και για τη μελέτη της συγκράτησης των σωματιδίων και τον τρόπο κατανομής τους στην επιφάνεια έγιναν μια σειρά πειραμάτων με διαφορετικές ταχύτητες του ρευστού για την παρατήρηση της μαγνητικής δύναμης  $F_M$  σε σχέση με την δύναμη λόγω ροής  $F_d$  σε κάθε νανοσωματίδιο.



*Εικόνα 1.8: Μαγνητική πειραματική διάταξη με μαγνητική επιφάνεια διάταξης Halbach*

Μετά το πέρας της πειραματικής διαδικασίας και αφού έγιναν 3 διαφορετικές επαναλήψεις της διαδικασίας με τάση γεννήτριας αρχικά στα 4V έπειτα στα 8V και τέλος 12V, παρατηρήθηκε πως σε όλες τις περιπτώσεις η

δύναμη του μαγνητικού πεδίου ήταν ισχυρότερη εκείνης της ροής του διαλύματος, σε απόσταση μερικών nm από την επιφάνεια, αφού το υγρό που κατέληγε στο απορροφητικό χαρτί στο τέλος της διάταξης ήταν καθαρό. Επίσης παρατηρήθηκε πως σε χαμηλή ταχύτητα του ρευστού μέσου (εικόνα 1.9β) το μεγαλύτερο ποσοστό των SPIONs ακινητοποιούνταν με το που έρχονταν σε επαφή με τη μαγνητική επιφάνεια και κάλυπταν κατά συνέπεια μια μικρή απόσταση της μαγνητικής επιφάνειας. Ενώ με την αύξηση της ταχύτητας του ρευστού (εικόνα 1.9γ) τα SPIONs απλωνόντουσαν πιο ομοιόμορφα πάνω στην επιφάνεια. Από την τελευταία παρατήρηση γίνεται κατανοητό πως στις χαμηλές ταχύτητες του διαλύματος η μαγνητική δύναμη του πεδίου της πειραματικής διάταξης ήταν πιο ισχυρή από την δύναμη της ροής του ρευστού ακόμα και σε μεγαλύτερη απόσταση  $z$  κάθετα στη μαγνητική επιφάνεια. Κατά συνέπεια με το που παροχετευόταν το διάλυμα με τα διασπαρμένα SPIONs στη μαγνητική επιφάνεια, εκείνα κατευθείαν μαγνητίζονταν και ακινητοποιούνταν έχοντας μια μερική αλληλοεπικάλυψη μεταξύ τους. Όταν όμως αύξανε η ταχύτητα του μέσου, τα σωματίδια που βρίσκονταν σε μεγαλύτερη απόσταση  $z$  από την επιφάνεια, τα παρέσερνε το υγρό και ακινητοποιούνταν παρακάτω επιφάνεια ελεύθερη από νανοσωματίδια. Δηλαδή σε μια συγκεκριμένη απόσταση  $z$  και μετά ίσχυε ότι  $F_d > F_m$ .

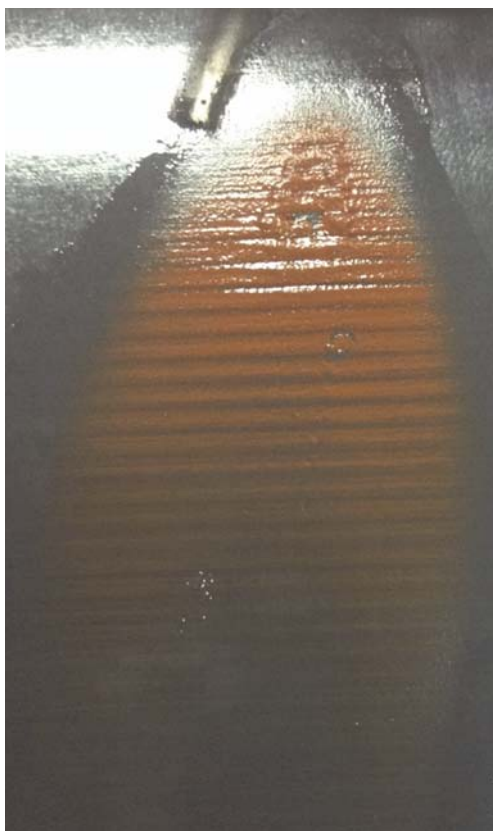


Εικόνα 1.9: Πειραματική διάταξη με μαγνητική επιφάνεια Halbach array α) Πριν την έναρξη παροχής, β) Με τάση γεννήτριας 4V, γ) Με τάση γεννήτριας 12V.

Με απλή οπτική παρατήρηση φαίνεται η ακριβή κατανομή των νανοσωματιδίων πάνω στην επιφάνεια (εικόνα 1.10). Παρατηρήθηκε πως τα SPIONs συγκρατήθηκαν σε οριζόντιες λωρίδες με αντίστοιχα κενά μεταξύ τους. Αυτό ήταν αναμενόμενο αφού όπως προκύπτει από τα μαγνητικό πεδίο της διάταξης των μαγνητών



(εικόνα 1.6β), η συγκέντρωση των μαγνητικών νανοσωματιδίων θα είναι μέγιστη εκεί που είναι πιο έντονο το μαγνητικό πεδίο  $H$  (δηλαδή στις μωβ περιοχές) αφήνοντας ενδιάμεσα κενά (κίτρινο-πράσινες περιοχές) όπου το μαγνητικό πεδίο είναι λιγότερο ισχυρό.



Εικόνα 1.10: Κατανομή μαγνητικών νανοσωματιδίων οξειδίου του σιδήρου  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  πάνω σε μαγνητική επιφάνεια διάταξης Halbach.

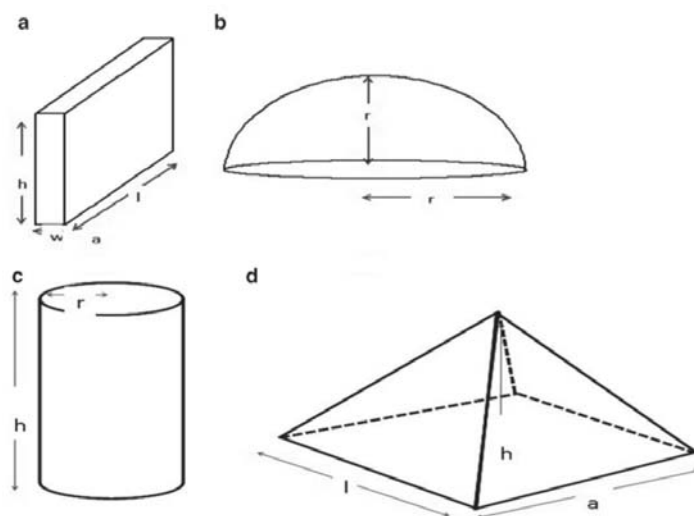
## 4.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συγκρίνοντας τις δύο παραπάνω πειραματικές διατάξεις, Πείραμα 1 και Πείραμα 2, προκύπτει πως στη δεύτερη περίπτωση η κατανομή των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια είναι πολύ πιο επιθυμητή, όσον αφορά τις καλύτερες συνθήκες αναπαραγωγής των κυττάρων, αφού ελαχιστοποιούνται οι επιφάνειες των κενών χώρων και κατά συνέπεια υπάρχει μικρότερη αλληλοεπικάλυψη των νανοσωματιδίων-κυττάρων μεταξύ τους. Αποτέλεσμα πολύ σημαντικό για μια μελλοντική εφαρμογή αναπαραγωγής άγλης αφού η συγκέντρωση “ενεργής” βιομάζας θα είναι μεγαλύτερη εφόσον περισσότερα κύτταρα στην ίδια επιφάνεια θα εκπλήρωναν ολόκληρο το κύκλο ζωής τους. Επίσης μια διαφορά όσον αφορά τον καθαρισμό της μαγνητικής επιφάνειας μετά το πέρας του κύκλου ζωής των κυττάρων είναι ότι η επιφάνεια του πειράματος 2 δεν μπορεί να απομαγνητιστεί, όπως στο πείραμα 1, και κατά συνέπεια χρειάζεται έξτρα ενέργεια για μια ολοκληρωμένη συνεχή ροή ενός βιο-διυλιστηρίου.

Επιπρόσθετα μια σημαντική διαφορά είναι ο τρόπος παροχής του διαλύματος επάνω στην επιφάνεια. Στο πρώτο πείραμα το υγρό έρεε σε όλη την επιφάνεια ενώ στη δεύτερη περίπτωση παροχετευόταν από ένα σημείο. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα το αιώρημα να απλωθεί σε ένα μόνο μέρος της μαγνητικής επιφάνειας (εικόνα 1.9 β,γ) και να μην μπορέσει να αξιοποιηθεί ολόκληρη η επιφάνεια. Γίνεται αμέσως κατανοητό πως έπρεπε να σχεδιαστεί ή ένας άλλος τρόπος παροχής του υγρού πάνω στην επιφάνεια ή μια επιφάνεια κατάλληλη που θα μπορούσε να αξιοποιήσει την σημειακή εκκίνηση ροής του δεύτερου πειράματος. Αυτή η σχεδίαση θα έπρεπε να είναι σε απευθείας παραλληλισμό με τον τρόπο πρόσπτωσης του φυσικού φωτός επάνω στην επιφάνεια.

### 5. ΠΕΙΡΑΜΑ 3

Λαμβάνοντας υπόψη τα συμπεράσματα των δύο προηγούμενων πειραμάτων σχεδιάστηκε νέα πειραματική διάταξη συνεχούς ροής. Χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια μέσα, αντλία, τροφοδοτικό, διάλυμα και επιλέχθηκε να διατηρηθεί η παροχή του νερού από τα σωληνάκια σιλικόνης και σχεδιάστηκε νέα επιφάνεια σχήματος κώνου. Αυτό συνέβησε διότι ήταν αναγκαία μια επιφάνεια με τον καλύτερο προσανατολισμό στο φως αλλά και τη μεγαλύτερη επιφάνεια ανά όγκο. Μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που επηρεάζει στο σχεδιασμό ενός PBR είναι η αποτελεσματική διείσδυση του φωτός, που σημαίνει μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς όγκο ( $S/V$ ). Αυτό βελτιώνει τη φωτοσυνθετική αποτελεσματικότητα, η οποία με τη σειρά της έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή παραγωγικότητα του προϊόντος-βιομάζας. Έχουν σχεδιαστεί και μελετηθεί πολλά είδη φωτο-βιοαντιδραστήρων ώστε να μπορούν να παρέχουν μεγάλο λόγο  $S/V$  (Εικόνα 1.11). Η σημαντική παράμετρος σχεδιασμού οποιουδήποτε PBR είναι ότι το προσπίπτον φως πρέπει να είναι κάθετο προς την επιφάνεια του αντιδραστήρα. Από τα παρακάτω σχήματα το τετράεδρο έχει την υψηλότερη αναλογία φωτεινών επιφανειών ανά μονάδα όγκου και το χαμηλότερο έχει το ημισφαιρικό σχήμα. Ως εκ τούτου, ο λόγος φωτιζόμενου εμβαδού επιφάνειας προς όγκο μειώνεται από τη πυραμίδα > επίπεδο πανέλο > σωληνοειδής > θόλος [47] το οποίο παρουσιάζεται και στο πίνακα 1.5.



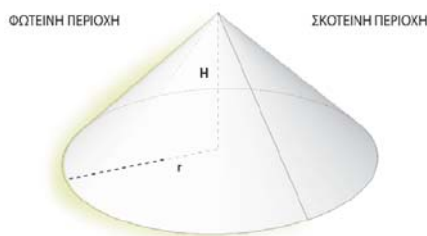
Εικόνα 1.11: Σχεδιαστικές διαμορφώσεις: α) Επίπεδου πανέλου β) Θόλου γ) Σωληνοειδούς δ) Πυραμιδοειδούς σχήματος φωτοβιοαντιδραστήρων. Όπου  $H$  = ύψος,  $l$  = μήκος,  $a$  = μήκος πλευράς,  $r$  = ακτίνα και  $w$  = πλάτος του αντιδραστήρα [47]

Reactor type	Illuminated surface area	Volume	Surface area/volume
Flat panel reactor	lh (single sided lighting)	lhw	1/w
	2lh (dual-sided lighting)		2/w
Dome reactor	$2\pi r^2$	$\frac{2}{3} \pi r^3$	3/r
Tubular reactor	$\pi r h$ (single sided lighting)	$\frac{1}{3} \pi r^2 h$	3/r
	$2\pi r h$ (dual-sided lighting)		6/r
	$2\pi r_1 h_1^*$ (annular lighting)		$(6r_1 h_1)/(r^2 h - r_1^2 h_1)$
Pyramid reactor	$a l + l \sqrt{\frac{a}{4} + h^2} + a \sqrt{\frac{l^2}{4} + h^2}$	$\frac{1}{3} a l h$	$\frac{3}{h} + \frac{3}{a h} \sqrt{\frac{a}{4} + h^2} + \frac{3}{l h} \sqrt{\frac{l^2}{4} + h^2}$

Πίνακας 1.5: Αναλογίες επιφάνειας προς όγκο των διαφορετικών τύπων αντιδραστήρων.

Annular lighting: όταν το φως εισάγεται μέσα στον αντιδραστήρα. R1 και h1 είναι οι αντίστοιχες διαστάσεις του συστήματος φωτισμού [47]

Κατα συνέπεια σχεδιάστηκε μαγνητικός φωτοβιοαντιδραστήρας σχήματος κώνου αφού ο λόγος S/V είναι μεγαλύτερος από των αντιστοίχων tubular και flat panels PBR (των πιο ευρέων χρησιμοποιούμενων) και δεν επιλέχθηκε κάποιο άλλο σχέδιο αφού βασική προϋπόθεση είναι ομοιόμορφη ροή του νερού-διαλύματος πάνω στην επιφάνεια από ένα σημείο, το οποίο συμβαίνει μόνο στον κώνο (εικόνα 1.12). Η φωτιζόμενη επιφάνεια του κώνου είναι  $S = \pi r \sqrt{h^2 + r^2}$  και ο όγκος του  $V = \frac{1}{3} \pi r^2 h$ , άρα ο λόγος  $S/V = \frac{3\sqrt{h^2 + r^2}}{r h}$ . Η αναπαραγωγή της άλγης στις σκοτεινές περιοχές θα γίνεται μέσω διάχυσης-αντανάκλασης φωτός μαζί με τεχνητό φωτισμό.



Εικόνα 1.12: Σχέδιο νέας μαγνητικής επιφάνειας.

Πραγματοποιήθηκε νέα πειραματική διάταξη σύμφωνα με την εικόνα 1.13. Σε αυτή τη περίπτωση η περισταλτική αντλία αντλούσε διάλυμα ολεϊκού οξέος και αιθανόλης, από την βάση του κώνου και το

τροφοδοτούσε στην κορυφή του. Κατά μήκος του σωλήνα σιλικόνης από την αντλία μέχρι την παροχή του υγρού στην κορυφή του κώνου υπήρχε συνδεδεμένη μια τρίωδη βαλβίδα μέσω της οποίας τροφοδοτούνταν το αιώρημα στο σύστημα. Μέσω απλής οπτικής παρατήρησης φαίνεται πως η ροή του διαλύματος καταλαμβάνει σχεδόν όλη την μαγνητική επιφάνεια (εικόνα 1.14α). Από τη εικόνα 1.14β παρατηρείται η σχετικά ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωματιδίων στο πάνω τμήμα του κώνου και έπειτα από τον κορεσμό της αρχικής επιφάνειας η διάχυση τους ανάλογα με τη ροή του διαλύματος. Μεγαλύτερη ποσότητα SPIONs θα καταλάμβανε τα πιο κάτω στρώματα της μαγνητικής επιφάνειας. Επίσης και σε αυτή τη περίπτωση όπως ήταν αναμενόμενο δεν υπήρχε καμία διαφυγή νανοσωματιδίων από τη μαγνητική επιφάνεια.



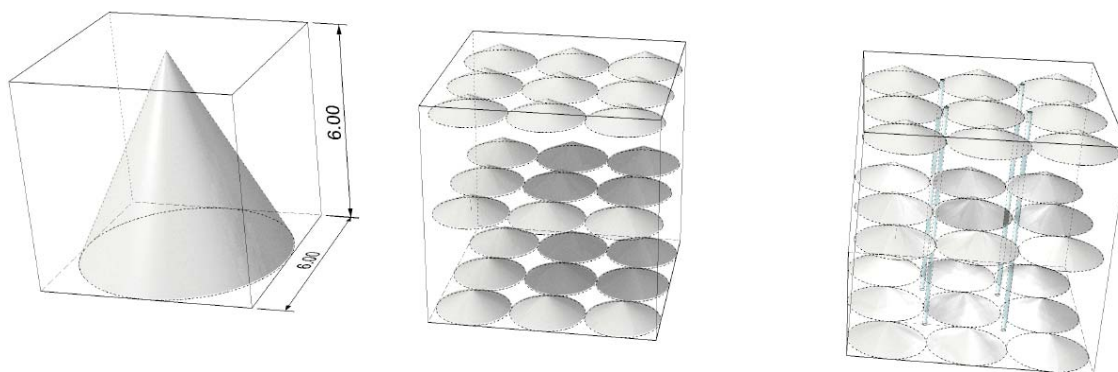
Εικόνα 1.13: Πειραματική διάταξη με τροφοδοτικό, μαγνητική επιφάνεια σχήματος κώνου, περισταλτική αντλία.



Εικόνα 1.14: α) Κατανομή του υγρού μέσου β) Κατανομή των SPIONs πάνω στην μαγνητική επιφάνεια.

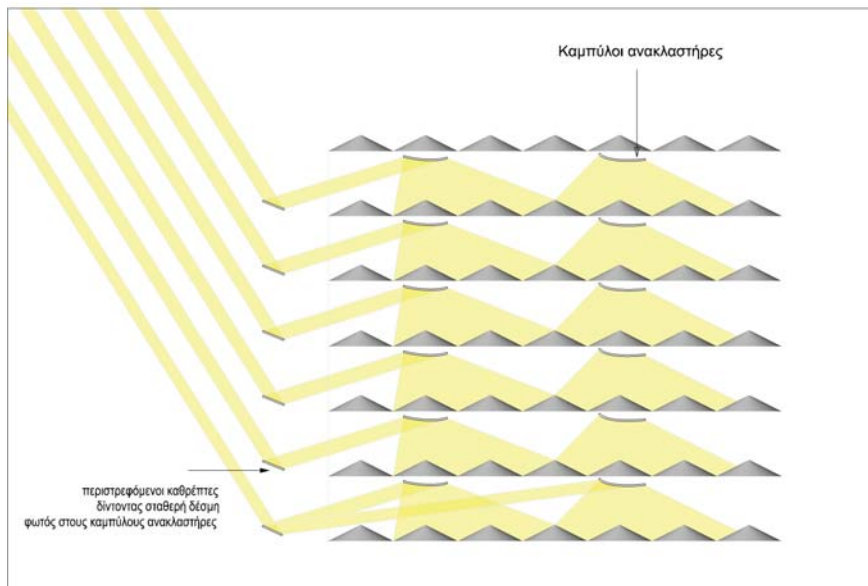
Ο mPBR σε σχέση με τα ανοιχτά συστήματα δεξαμενών και τα flat panels όσον αφορά τις ανάγκες για έκταση γης υπερέρχει αφού ο μαγνητικός φωτοβιοαντιδραστήρας έχει τη δυνατότητα ευελιξίας καθ' ύψος και κατά συνέπεια μεγαλύτερη παραγωγή βιομάζας σε μικρότερη επιφάνεια γης. Επίσης όσον αφορά τους tubular PBR που έχουν πολύ καλή ποιότητα παραγωγής αλλά και ευελιξία καθ' ύψος έχουν το μεγάλο μειονέκτημα των μεγάλων κεφαλαιουχικών δαπανών αλλά και των δαπανών λειτουργίας. Παρόλα αυτά η δημιουργία ενός μεγάλου κώνου σαν ένα modulo μιας μεγαλύτερης διάταξης θα είχε μεγάλες απώλειες χώρου, αφού εσωτερικά είναι κούφιος. Θα ήταν συνετό να γίνει μελέτη του σχήματος του κώνου (διάμετρος σε σχέση με το ύψος) καθώς και η βέλτιστη διάταξη στο χώρο.

Κατά συνέπεια εάν υπήρχε κώνος διαμέτρου 6m και ύψους 6m η λειτουργική του επιφάνεια θα ήταν  $S = \pi r \sqrt{h^2 + r^2} \Rightarrow S = 63.19 \text{ m}^2$  ενώ θα καταλάμβανε 36m<sup>2</sup> σε έκταση γης (ιδεατό τετράγωνο). Τότε μια τυχαία διαίρεση του μεγάλου μαγνητικού κώνου σε 27 μικρότερους δίσκους διαμέτρου 2m και ύψους 0,5m, όπου ο κάθε ένας έχει φωτιζόμενη επιφάνεια  $S' = 3.51 \text{ m}^2$  η συνολική επιφάνεια θα ήταν  $27 * S' = 94,78 \text{ m}^2$ , μεγαλύτερη από την αρχική (Εικόνα 1.15). Συνεπώς εδώ τίθεται μελέτη σχεδιασμού των κώνων και της διάταξης τους στον χώρο έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη φωτιζόμενη επιφάνεια. Οι παράμετροι που υπάρχουν είναι η διάμετρος και το ύψος του κάθε κώνου συγκριτικά με την μεταξύ τους απόσταση. Τα σκοτεινά σημεία μπορούν και αυτά να συμβάλουν στην αναπαραγωγή άλγης με τη βοήθεια τεχνητού κρύου φωτισμού (πχ εικόνα 1.15γ) όπως συμβαίνει και στους σύγχρονους φωτοβιοαντιδραστήρες κλειστών τύπων.

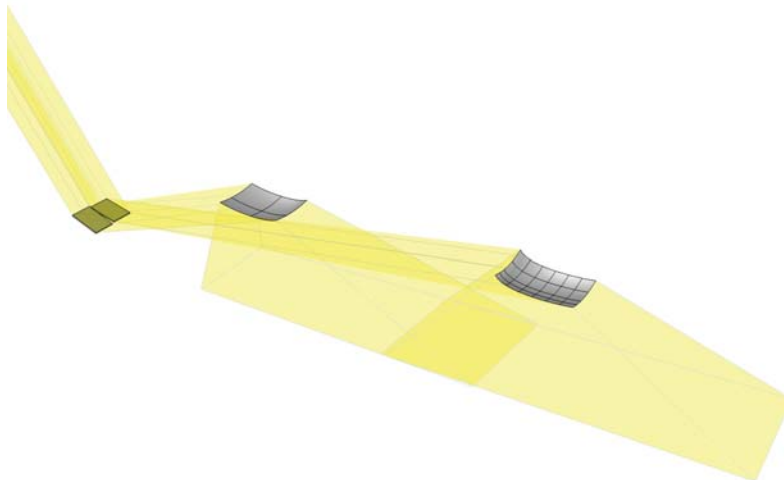


*Εικόνα 1.15: Διαφορετικές διατάξεις κώνων στο χώρο όπου στη τελευταία περίπτωση υπάρχει και τεχνητός φωτισμός.*

Για την κλιμάκωση όμως του συστήματος σε κάθετη διάταξη και τη μεγαλύτερη λειτουργική επιφάνεια τίθενται θέματα σχεδιαμού. Παραπάνω αποδείχθηκε ότι κατά τον πολλαπλασιασμό των μαγνητικών επιφανειών δημιουργούνται σκοτεινές περιοχές, οι οποίες μπορούν βέβαια να φωτιστούν με λαμπτήρες LED κρύου φωτισμού [47]. Για την μείωση όμως περαιτέρω της χρησιμοποιούμενης ενέργειας μπορούν να σχεδιαστούν ειδικοί ανακλαστήρες που μπορούν να διοχετεύουν την ηλιακή ακτινοβολία στις σκοτεινές περιοχές και μάλιστα με ελεγχόμενη ένταση. Έρευνα έχει γίνει για την ανάπτυξη μίας μεθοδολογίας για την χρήση κατόπτρων με στόχο το φωτίσιμο σκοτεινών χώρων καθώς και τη κατασκευή τους με σκοπό ομοιόμορφο φωτισμό μιας Καλλιέργεια Κλειστού Τύπου (θερμοκήπιο) [48]. Ένα απλό σχεδιάγραμμα για την κλιμάκωση του συστήματος φέρεται στην εικόνα 1.17 και 1.18 όπου εξωτερικά των στοιβάδων των κώνων τοποθετούνται μικρές ανακλαστικές επιφάνειες με αισθητήρες ώστε να ακολουθούν τη πορεία του ήλιου και να δίνουν σταθερή δέσμη φωτός στους καθρέφτες που βρίσκονται κάτω από τους μαγνητικούς δίσκους (απόλυτος σκιασμός). Η τελευταίοι με τη σειρά τους και ανάλογα με τη καμπυλότητα, διαχέουν το φως στους σκιασμένους κώνους.



Εικόνα 1.17: Πλαϊνή όψη στοίβαξης καθ' ύψος συστήματος μαγνητικών επιφανειών



Εικόνα 1.18: Τρισδιάστατη σχηματική αναπαράσταση φωτισμού σκοτεινών επιφανειών με σύστημα ανακλαστήρων.



## 6. ΕΠΟΜΕΝΟ ΒΗΜΑ

Στο πρώτο μέρος της εργασίας αναλύονται οι υπάρχουσες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για αναπαραγωγή άλγης και επισημαίνονται τα βασικά προβλήματα που εμποδίζουν την οικονομική βιωσιμότητα της βιομάζας μικροφυκών για την παραγωγή ενέργειας. Μεταξύ άλλων τα σημαντικότερα είναι τα μεγάλα λειτουργικά έξοδα για την αναπαραγωγή της καλλιέργειας, η συγκομιδή της βιομάζας, οι υποδομές και η κλιμάκωση των εγκαταστάσεων.

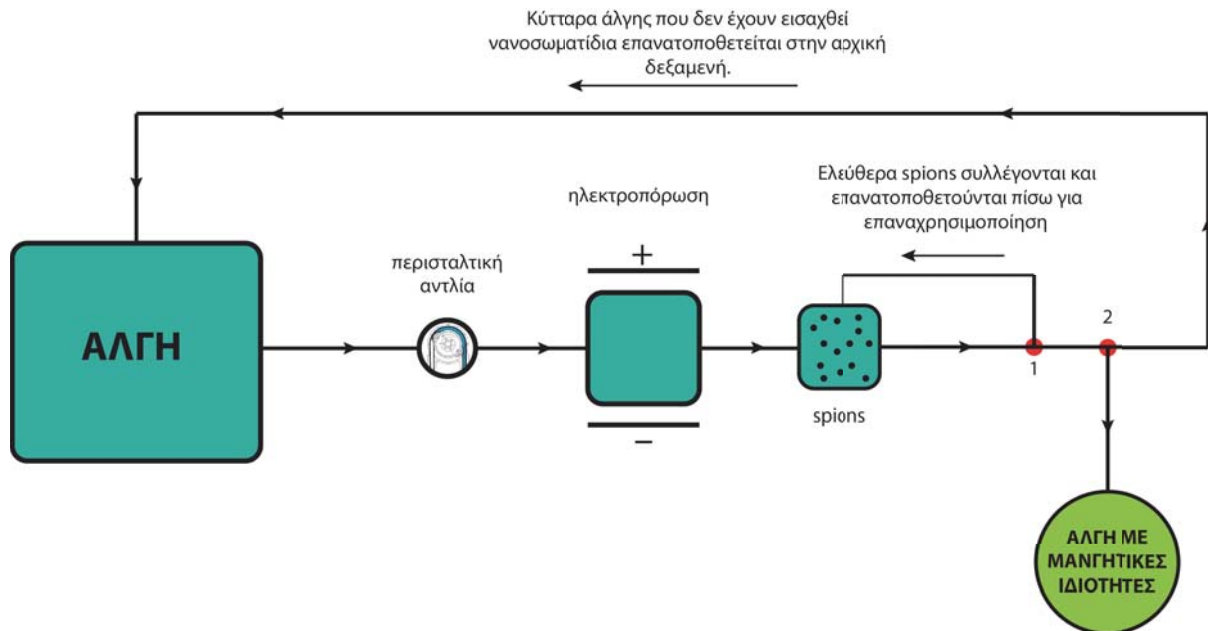
Η παραπάνω έρευνα συνδυάζει πολλούς κλάδους επιστημών όπως χημεία, βιολογία, μηχανική και βιοτεχνολογία με κύριο σκοπό την ανάπτυξη μιας προηγμένης μαγνητικής μεθόδου που στοχεύει στη δραματική μείωση του κόστους στην καλλιέργεια μικροφυκών. Μελετήθηκε η μαγνητική επιφάνεια καθώς και οι δυνάμεις που ασκεί στα νανοσωματίδια με στόχο την ακινητοποίησή τους (άρα και των κυττάρων) σε περιβάλλον συνεχούς ροής, καθώς επίσης και το σχήμα της επιφάνειας για τις βέλτιστες συνθήκες αναπαραγωγής άλγης. Σε αυτό το κεφάλαιο προτείνεται ένα συνολικό σύστημα αναπαραγωγής άλγης όπου τίθενται σημαντικά σχεδιαστικά προβλήματα. Σημαντική προϋπόθεση για το σχεδιασμό είναι το σύστημα να λειτουργεί με συνεχή τρόπο με σκοπό τη βιομηχανική παραγωγή.

Αρχικά, η διαδικασία χωρίζεται σε δύο φάσεις. Πρώτον τη προετοιμασία των μαγνητικώς σημασμένων κυττάρων άλγης και δεύτερον τη διαδικασία αναπαραγωγής και συγκομιδής τους σε σύστημα συνεχούς λειτουργίας mPBR. Η εκτέλεση της πρώτης φάσης επαναλαμβάνεται σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα αναλόγως με τη βιωσιμότητα των κυττάρων. Με την ολοκλήρωση του πρώτου σταδίου θα υπάρχουν κύτταρα άλγης με μαγνητικές ιδιότητες έτοιμα να διασπαρθούν μέσω νερού στις μαγνητικές επιφάνειες για αναπαραγωγή. Τα κύτταρα αυτά θα αρχίσουν τον πολλαπλασιασμό τους και έπειτα από κάποιο χρονικό διάστημα θα φτάσουν σε ένα σημείο όπου δεν θα είναι δυνατή η διαίρεση τους. Αυτό οφείλεται στο ότι μετά από συγκεκριμένο αριθμό κυτταρικής διαίρεσης συσσωρεύονται μη αναστρέψιμες βλάβες στο γονιδίωμα τους, καθώς υπάρχουν και κυτταρικοί θάνατοι. Κατά συνέπεια για να διασφαλιστεί η βέλτιστη παραγωγικότητα της βιομάζας θα πρέπει τα “νεκρά” πλέον κύτταρα να αφαιρεθούν από τις μαγνητικές επιφάνειες και να αντικατασταθούν με νέα “μαγνητικά κύτταρα”. Η διαδικασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με μηχανικές μεθόδους. Έπειτα μπορούν να διαχωριστούν τα SPIONs από την υπόλοιπη οργανική βιομάζα και να ξαναχρησιμοποιηθούν για εισαγωγή σε νέα κύτταρα. Ο κύκλος της διαδικασίας φέρεται σχηματικά στην εικόνα 1.19.

### ΦΑΣΗ 1: ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΚΥΤΤΑΡΩΝ

Για τη διαδικασία προετοιμασίας των μαγνητικών σημασμένων κυττάρων υπάρχει μια δεξαμενή με νερό και τα επιθυμητά προς χρησιμοποίηση κύτταρα. Τα τελευταία μεταφέρονται σε μια δεύτερη δεξαμενή, μέσω μιας περισταλτικής αντλίας, όπου πραγματοποιείται η διαδικασία της ηλεκτροπόρωσης. Η επαγόμενη διαμεμβρανική τάση που επιβάλλεται από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο πρέπει να είναι κάτω από μια κρίσιμη τιμή ώστε να ενεργοποιήσει το σχηματισμό παροδικών πόρων και η διαδικασία να είναι αναστρέψιμη. Έπειτα μεταφέρονται στο επόμενο στάδιο όπου υπάρχουν διεσπαρμένα τα SPIONs, έτοιμα να εισαχθούν στο

εσωτερικό των κυττάρων. Τα κύτταρα σε αυτό το στάδιο καλλιεργούνται υπο κανονικές συνθήκες για ένα μικρό χρονικό διάστημα, 1-5 ώρες, χωρίς την εφαρμογή μαγνητών ώστε να επανέλθουν από το σοκ της ηλεκτροδιάτρησης και να επιτευχθεί ο σωστός ρυθμός ανάπτυξης.



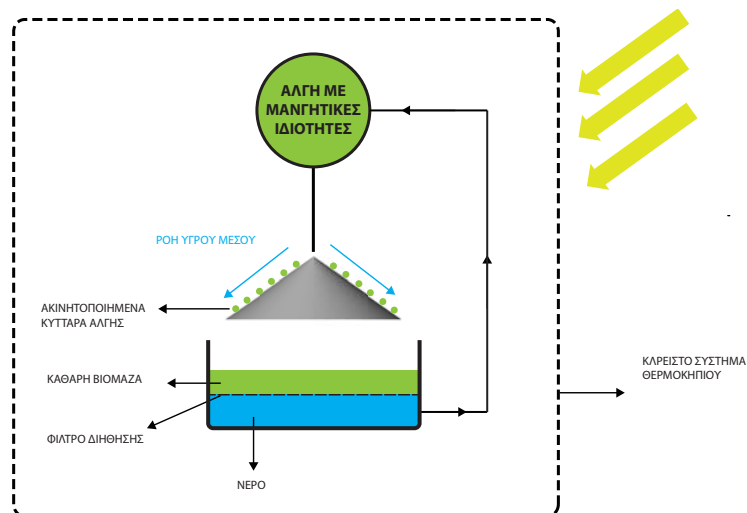
Εικόνα 1.19: Σύστημα λειτουργίας με συνεχή ροή για τη δημιουργία κυττάρων άλγης με μαγνητικές ιδιότητες.

Στη συνέχεια στο σημείο 1 του διαγράμματος γίνεται διαχωρισμός των ελεύθερων νανοσωματιδίων από τα κύτταρα. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την τοποθέτηση ειδικών ηλεκτρομαγνητών όπου το πεδίο τους έχει τέτοια ένταση ώστε να έλκει τα ελεύθερα SPIONs αλλά όχι τα κύτταρα με μαγνητικές ιδιότητες. Η διαδικασία είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε στα προηγούμενα πειράματα. Δηλαδή χρειάζεται ένα μαγνητικό πεδίο όπου η δύναμη που ασκεί στα SPIONs να είναι  $F_{m1} > F_{d1}$  δύναμη λόγω της δυναμικής του νερού αλλά ταυτόχρονα μικρότερη από την  $F_{d2}$  δύναμη λόγω της δυναμικής του νερού στα κύτταρα. Δηλαδή  $F_{d1} > F_{d2} > F_{d1}$ . Σύμφωνα με τα προηγούμενα η δύναμη λόγω ροής για σφαιρικά σωματίδια εκφράζεται από τον τύπο  $F_d = 6\pi\mu Ru$ . Το ιξώδες  $\mu$  και η ταχύτητα του υγρού  $u$  είναι ίδια και για τα SPIONs και για τα κύτταρα. Συνεπώς η  $F_d$  εξαρτάται άμεσα από την ακτίνα του κάθε σώματος. Η διάμετρος το κυττάρου είναι περίπου  $5\mu m$  (ανάλογα με το είδος) ενώ η διάμετρος των SPIONs είναι  $10\text{ nm} \pm 2\text{ nm}$ . Συνεπώς η  $F_{d2} \gg F_{d1}$  αφού η διάμετρος των νανοσωματιδίων είναι τρεις τάξεις μικρότερη των κυττάρων και κατά συνέπεια μπορεί να υπάρξει ικανό μαγνητικό πεδίο που να πληρεί την παρακάτω ανισότητα  $F_{d2} > F_{d2} > F_{d1}$ , αφού το κάθε κύτταρο μπορεί να περιέχει μερικά SPIONs μέσα του, της τάξης των 10, όπου η μαγνητική δύναμη που ασκείται στο κύτταρο είναι  $F_{m2} = 10F_{m1} \ll F_{d2}$ . Τα ελεύθερα SPIONs συλλέγονται και μεταφέρονται στην αρχική τους δεξαμενή έτοιμα για επαναχρησιμοποίηση.

Στη συνέχεια στο σημείο 2 του διαγράμματος γίνεται διαχωρισμός των απλών κυττάρων με αυτών που έχουν μαγνητικά σωματίδια. Η διαδικασία αυτή είναι πολύ πιο εύκολη αφού τα πρώτα δεν έχουν καθόλου μαγνητικές ιδιότητες και κατά συνέπεια με τη χρήση δύο απλών ισχυρών μαγνητών μπορεί να γίνει εύκολα ο διαχωρισμός. Τα μαγνητικά κύτταρα συλλέγονται για τη χρήση στον mPBR και τα καθαρά επανατοποθετούνται στην αρχική τους δεξαμενή για επαναχρησιμοποίηση.

## ΦΑΣΗ 2: ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ mPBR

Έπειτα από την εισαγωγή των SPIONs στο πρωτόπλασμα των κυττάρων, τα μαγνητικά πλέον κύτταρα άλγης διοχετεύονται στη κορυφή ενός μαγνητικού κώνου και ακινητοποιούνται ανάλογα με τη βάρωση του μαγνητικού πεδίου (πειράματα) στην επιφάνεια του καλυπτόμενα πάντα από ένα λεπτό στρώμα νερού (περίπου 1mm) συνεχούς ροής. Τα νέα αναπαραγόμενα κύτταρα συλλέγονται με τη βοήθεια της ροής και με τη μέθοδο της διήθησης και το περισσευούμενο νερό διοχετεύεται και πάλι στην αρχική δεξαμενή. Η συνολική αυτή κυκλική διαδικασία βρίσκεται εντός ενός κλειστού συστήματος θερμοκηπίου για τον έλεγχο των βέλτιστων συνθηκών καλλιέργειας (Εικόνα 1.20)



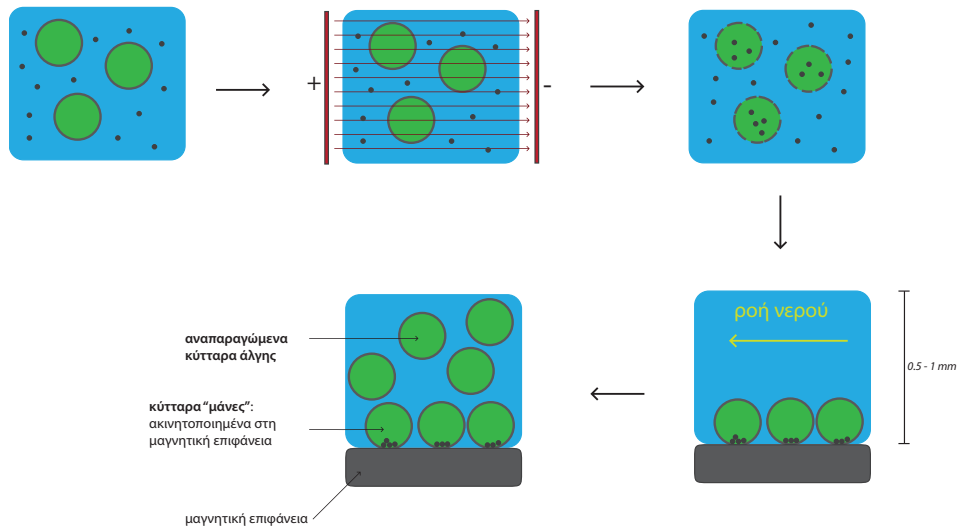
Εικόνα 1.20: Διάταξη λειτουργιών μαγνητικού φωτοβιοαντιδραστήρα

Συνετό θα ήταν να γίνει μια θεωρητική σύγκριση της παραγωγής βιομάζας μεταξύ του mPBR και των ανοιχτών και κλειστών συστημάτων. Για να γίνει η σύγκριση του mPBR με τα ανοιχτά και κλειστά συστήματα πρέπει να γίνουν μερικές παραδοχές. Εφόσον υπάρχουν πολλά διαφορετικά είδη άλγης που χρησιμοποιούνται για διαφορετικούς σκοπούς, επιλέχθηκαν κάποια μεγέθη για να γίνουν οι υπολογισμοί πιο εύκολα. Αρχικά επιλέχθηκε ένα είδος άλγης η Νανοχλωρόψις η οποία έχει σχήμα σχεδόν σφαιρικό και η διάμετρος του κυττάρου είναι περίπου 5μm.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την αναπαραγωγή των φυκών είναι αρχικά η ηλιακή ακτινοβολία η οποία, όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 2.5, πρέπει να είναι συγκεκριμένης έντασης, διάρκειας καθώς και κατανομής. Σε όλων των τύπων συστημάτων (ανοιχτών και κλειστών) υπάρχει ο παράγοντας της διείσδυσης του φωτός στο υγρό μέσο αφού σε όλα τα συστήματα τα κύτταρα της άλγης δεν βρίσκονται στην ίδια φωτοσυνθετική κατάσταση και κατά συνέπεια υπάρχει η ανάγκη ανάδευσης της σε άλλα λιγότερο και σε άλλα περισσότερο. Στον mPBR με μαγνητική επιφάνεια διάταξης Halbach, λόγω της κατανομής των SPIONs πάνω στην επιφάνεια δεν είναι άτοπο να υποθέσουμε πως κάθε κύτταρο άλγης θα έχει την ίδια ένταση ηλιακής ακτινοβολίας, καθώς και την ίδια ανταλλαγή αερίων (απορρόφηση CO<sub>2</sub> και απελευθέρωση O<sub>2</sub>) χωρίς να χρειάζονται ειδικά συστήματα ανάδευσης και παροχής CO<sub>2</sub> εντός του υγρού μέσου. Δηλαδή πολύ πιο αποτελεσματική μεταφορά μάζας αερίου-υγρού από τους υπολοίπους τύπους φωτοβιοαντιδραστήρων αλλά και των ανοιχτών δεξαμενών αφού δεν επιτυγχάνεται κορεσμός οξυγόνου (π.χ. στα σωληνωτά συστήματα, το οξυγόνο πρέπει να διανύσει πολλά μέτρα για να ελευθερωθεί). Ο mPBR όντας ένα υβριδικό σύστημα αναπαραγωγής άλγης (κλειστό σύστημα Θερμοκηπίου) έχει ευελιξία στη ρύθμιση και τον έλεγχο των συνθηκών καλλιέργειας για μια βέλτιστη κυτταρική ανάπτυξη.

Το σημαντικότερο πλεονέκτημα του mpPBR είναι η ελαχιστοποίηση της ανάγκη της απαιτούμενης ποσότητας νερού αφού στον mPBR η ποσότητα που χρησιμοποιείται είναι 1 lt/m<sup>2</sup> (υποθέτοντας ένα στρώμα νερού πάχους 1 mm) σε σχέση με την πραγματική μέση ποσότητα των 20-30 lt/m<sup>2</sup> που χρησιμοποιείται στις ανοιχτού τύπου δεξαμενές, το οποίο ευνοεί την κατασκευή mPBR σε περιοχές με κακή διαθεσιμότητα ύδατος (π.χ. κοντά σε ερήμους). Το παραπάνω υπονοεί ότι η συγκέντρωση των κυττάρων μικροφυκών θα είναι πολύ υψηλότερη σε σχέση με τις υπάρχουσες τεχνολογίες. Αυτό υπολογίζεται εύκολα, σύμφωνα με την παραδοχή που έγινε παραπάνω, έχοντας σαν μέτρο σύγκρισης τη Nannochloropsis, κύτταρα διαμέτρου περίπου 5μm καταλαμβάνουν επιφάνεια 25μm<sup>2</sup>, έχουν όγκο V= 65,41μm<sup>3</sup> περίπου και ζυγίζουν περίπου 65pg το κάθε ένα. Κατά συνέπεια σε 1m<sup>2</sup> στον mPBR μπορούν να εξαπλωθούν  $1/25 \cdot 10^{-12} = 4 \cdot 10^{10}$  κύτταρα και κατά συνέπεια η βιομάζα που βρίσκεται σε 1λίτρο είναι  $(4 \cdot 10^{10}) \times (65 \cdot 10^{-12}) = 2.6$  gr όπου συγκριτικά με τα υπόλοιπα συστήματα είναι 1-2mg/lt αν και αυτό είναι μεταβλητό. Επιπλέον, μετά την αφαίρεση της βιομάζας, το νερό μπορεί να εισαχθεί εκ νέου στο σύστημα επειδή είναι καθαρό και δεν πρέπει να πραγματοποιηθεί καμία πρόσθετη επεξεργασία (εκτός από την έκθεση σε CO<sub>2</sub>). Η παραπάνω διαδικασία προσφέρει μια πολύ εύκολη και φθηνή λύση στη συγκομιδή των κυττάρων με μια παραδοχή μόνο, ότι κατά την αναπαραγωγή της άλγης τα μαγνητικά σωματίδια τα οποία βρίσκονται εντός του κυττάρου “μάνας” της άλγης δεν θα μεταφέρονται στα “παιδιά” της. Αυτή η παραδοχή γίνεται λόγω του ότι καθώς τα SPIONs εισάγονται εντός του πρωτοπλάσματος της άλγης, μέσω της ηλεκτροπόρωσης, βρίσκονται διεσπαρμένα εντός του κυττάρου. Έπειτα ενώ έρχονται σε επαφή με τη μαγνητική επιφάνεια τους ασκούνται δυνάμεις οι οποίες τα μεταφέρουν στο κατώτατο στρώμα εντός του πρωτοπλάσματος του κυττάρου, εκεί που το μαγνητικό πεδίο είναι πιο έντονο και κατά συνέπεια όσο το δυνατόν πιο κοντά στη επιφάνεια (η ένταση του πεδίου δεν πρέπει να είναι πολύ έντονη γιατί μπορεί να προκαλέσει τραυματισμό των κυττάρων αλλά ταυτόχρονα πρέπει να είναι ικανή ώστε να τα έλξει). Κατά συνέπεια κατά το πολλαπλασιασμό της άλγης τα κύτταρα-παιδιά δεν θα περιέχουν νανοσωματίδια αφού τα τελευταία θα βρίσκονται ακινητοποιημένα εντός του αρχικού κυττάρου-μάνας (Εικόνα 1.13). Με την παραπάνω υπόθεση η συγκομιδή της άλγης γίνεται πολύ πιο εύκολα και σε ένα μόνο στάδιο αφού τα νέα κύτταρα δεν

έχουν μαγνητικές ιδιότητες και κατά συνέπεια μεταφέρονται παράλληλα με τη ροή του νερού όπου μπορούν να συλλεχθούν με απλές μηχανικές μεθόδους, όπως π.χ. με διήθηση μια μέθοδο που αφήνει τη βέλτιστη κατάσταση ανάπτυξης, έχοντας έτσι καθαρή βιομάζα χωρίς την ανάγκη ειδικών τεχνικών με εμφανές όφελος για το κόστος λειτουργίας.



Εικόνα 1.21: Σχηματική αναπαράσταση ένταξης των SPIONs εντός των κυττάρων άλγης, μέσω ηλεκτοπόρωσης, και έπειτα της αναπαραγωγής τους πάνω στην μαγνητική επιφάνεια με την παραδοχή ότι κατά την διαδικασία τα νανοσωματίδια μένουν μόνο στα αρχικά κύτταρα-μάνες.

## **Γ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ**

## 1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός των πειραμάτων ήταν η διερεύνηση ενός αποτελεσματικού τρόπου συγκράτησης μαγνητικών νανοσωματιδίων σε περιβάλλον συνεχούς ροής, ώστε να χρησιμοποιηθεί στη κατασκευή ενός μαγνητικού φωτοβιοαντοδραστήρα (mPBR) προκειμένου να βελτιωθεί σημαντικά η παραγωγικότητα της βιομάζας καθώς ταυτόχρονα να μειωθεί και το κόστος της παραγωγής.

Η έρευνα επικεντρώθηκε στην εύρεση της κατάλληλης μαγνητικής επιφάνειας μέσω της οποίας επιτυγχάνεται βιομαγνητικός διαχωρισμός κυττάρων από ένα υγρό διάλυμα χρησιμοποιώντας SPIONs. Έγινε μοντελοποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων της επιφάνειας και των SPIONs καθώς και της ταχύτητας του υγρού που απαιτείται για να αποφευχθεί η απομάκρυνση των νανοσωματιδίων από τη ροή του διαλύματος. Μέσω των πειραματικών διαδικασιών παρατηρήθηκε ότι για τη συγκράτηση των νανοσωματιδίων εκτός από την κατάλληλη ένταση του μαγνητικού πεδίου ήταν απαραίτητη η βάρθρωση του και μάλιστα για να είναι πιο αποτελεσματική η διάταξη έπρεπε να είναι όσο το δυνατόν ανομοιόμορφο το πεδίο σε όσο το δυνατόν μικρότερη επιφάνεια, για την ομοιόμορφη κατανομή τους. Επίσης για την ροή των SPIONs στο σύστημα -την ανάμιξη τους- και την κατάλληλη συγκράτησή τους έπρεπε να γίνει σύγκριση της έντασης του μαγνητικού πεδίου και κατά συνέπεια της δύναμης  $F_M$  που εφαρμόζει στα SPIONs και της δύναμης  $F_d$  λόγω της υδροδυναμικής σε διάφορες αποστάσεις από την μαγνητική επιφάνεια ώστε να επιτευχθεί συγκράτηση ενός μόνο λεπτού στρώματος νανοσωματιδίων. Συνεπώς οι βασικές παράμετροι για την μη συγκράτηση των SPIONs λόγω των δυνάμεων που σχετίζονται με την κίνηση υγρών μπορούν εύκολα να υπολογιστούν και συνδέονται επιπλέον και με το μέγεθος των σωματιδίων.

Η παραπάνω μελέτη δίνει λύσεις όσον αφορά στη κλιμάκωση των συστημάτων αναπαραγωγής βιομάζας, στον εύκολο βιοδιαχωρισμό τους από το υγρό μέσο καθώς και στη μείωση του κόστους της καλλιέργειας και των υποδομών της με σκοπό την εμπορευματοποίηση της βιομάζας από άλγη. Μια πολλά υποσχόμενη πηγή πρωτογενών και δευτερογενών προϊόντων με σημαντική χρήση στην υδατοκαλλιέργεια, στα βιοκαύσιμα, στα φαρμακευτικά και καλλυντικά [5] καθώς και στη βιοαποικοδόμηση οργανικών ρύπων (μείωση της ρύπανσης ή / και αέρια θερμοκηπίου όπως το διοξείδιο του άνθρακα  $CO_2$  και τα οξείδια του αζώτου  $NO_x$ ) και επεξεργασία λυμάτων.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά του mPBR συγκριτικά με τα ανοιχτά και τα κλειστά συστήματα αναπαραγωγής άλγης.

<b>Τύπος Φωτοβιοαντιδραστήρα</b>	<b>Ανοιχτά συστήματα</b>	<b>Κλειστά συστήματα</b>	<b>Μαγνητικός Φωτοβιοαντιδραστήρας</b>
<b>Αναλογία επιφάνεια προς όγκο</b>	Μεγάλη	Μικρή	Μεγάλη
<b>Είδη αναπαραγωγίσιμων τύπων άλγης</b>	Περιορισμένα	Ευέλικτα	Ευέλικτα
<b>Παραγωγικότητα</b>	Χαμηλή	Υψηλή	Υψηλή
<b>Περίοδος καλλιέργειας</b>	Περιορισμένη	Παρατεταμένη	Παρατεταμένη
<b>Απώλεια νερού λόγω εξάτμισης</b>	Μεγάλη	Μικρή	Μικρή
<b>Αποτελεσματικότητα προσρόφησης φωτός</b>	Μικρή	Σχετικά μεγάλη	Μεγάλη
<b>Μεταφορά αερίου-υγρού</b>	Κακή	Σχετικά καλή - καλή	Τέλεια
<b>Έλεγχος θερμοκρασίας</b>	Κακή	Καλή	Καλή
<b>Απαιτούμενη έκταση γης</b>	Μεγάλη	Μικρή	Μικρή
<b>Κλιμάκωση εγκαταστάσεων</b>	Εύκολη	Δυνατή	Εύκολη
<b>Βαθμός ελέγχου</b>	Κακός	Καλός	Καλός
<b>Κεφαλαιακές επενδύσεις</b>	Μικρές	Μεγάλες	Μικρές
<b>Λειτουργικά έξοδα</b>	Λίγα	Πολλά	Ελάχιστα

Πίνακας 1.6 Σημαντικές πτυχές σχεδιασμού ανοιχτών και κλειστών φωτοβιοαντιδραστήρων συγκριτικά με τον mPBR



## 2. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Ο διαχωρισμός βιολογικών προϊόντων από το αντίστοιχο αρχικό τους υλικό, όπως π.χ τα μέσα κυτταρικής καλλιέργειας είναι τεχνικά δύσκολος και δαπανηρός. Αυτό αποτελεί συχνά κρίσιμο περιοριστικό παράγοντα στην εμπορευματοποίηση ενός βιολογικού προϊόντος αφού το κόστος του βιοδιαχωρισμού μπορεί να αποτελεί σημαντικό στοιχείο του συνολικού κόστους της βιολογικής επεξεργασίας.

Ειδικότερα η χρήση μαγνητικών νανοσωματιδίων για εκχύλιση πολύτιμων ενώσεων από φυσικές καλλιέργειες ή τα υποπροϊόντα τους (Sarno et al., 2016, Manaenkov et al., 2016), καθώς και για την προσρόφηση επικίνδυνων υλικών (Chiavola et al. , 2016, Petralito et al., 2016, Zuorro κ.ά., 2013), έχει αποδειχθεί με επιτυχία τα τελευταία χρόνια. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος των μαγνητικών βιοδιαχωρισμών εκτελούνται με μη συνεχή τρόπο και οι τεχνικές αυτές εξακολουθούν να παραμένουν σε εργαστηριακή κλίμακα. Επιπρόσθετα η απομάκρυνση επιβλαβών στοιχείων από τα λύματα αντιμετωπίζει προβλήματα που σχετίζονται με την κλιμάκωση καθώς και με τη λειτουργία συνεχούς ροής. Προς το παρόν, η πιο δημοφιλής μέθοδος συνίσταται ουσιαστικά στην προσθήκη ενεργοποιημένων μαγνητικών σωματιδίων (προσροφητικών) σε απόβλητα υγρά εντός κλειστών δεξαμενών. Στη συνέχεια, τα μαγνητικά σωματίδια που έχουν παγιδεύσει το επιβλαβές υλικό ανακτώνται μέσω ισχυρών μαγνητών. Ενώ η μέθοδος αυτή προσφέρει τη δυνατότητα επεξεργασίας σχετικά μεγάλης ποσότητας λυμάτων, παραμένει αναποτελεσματική επειδή το μείγμα πρέπει να αναδεύεται συνεχώς και είναι πολύ χρονοβόρο.

Κατά συνέπεια η παραπάνω μελέτη που έγινε μπορεί να προσδώσει μεγάλα πλεονεκτήματα στο βιοδιαχωρισμό ουσιών από το μέσο τους καθώς και στη κλιμάκωση των συστημάτων δεδομένου ότι η ενεργός επιφάνεια μπορεί να διευρυνθεί χρησιμοποιώντας συστοιχίες μαγνητικών επιφανειών που μπορούν να οργανωθούν κατακόρυφα. Επιπλέον, μεγάλοι όγκοι υγρού μπορούν να υποβληθούν σε επεξεργασία χωρίς πρόσθετη ανάδευση και, κατά το μεγαλύτερο μέρος, η διαδικασία μπορεί να λειτουργήσει με συνεχή τρόπο χωρίς διακοπή, μέχρις ότου όλα τα μαγνητικά σωματίδια κορεσθούν. Ανάλογα με τον τελικό σκοπό, τα μαγνητικά σωματίδια μπορούν να συλλεχθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν είτε να υποβληθούν σε περαιτέρω επεξεργασία για να διαχωριστεί η ένωση στόχος από το μαγνητικό υλικό.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. [https://www.census.gov/population/international/data/worldpop/graph\\_population.php](https://www.census.gov/population/international/data/worldpop/graph_population.php).
2. Cuff, D.J. and W.J. Young, United States energy atlas.[Review; contains glossary]. 1980.
3. Gimpel, J.A., et al., Advances in microalgae engineering and synthetic biology applications for biofuel production. Current opinion in chemical biology, 2013. **17**(3): p. 489-495.
4. Spolaore, P., et al., *Commercial applications of microalgae*. Journal of bioscience and bioengineering, 2006. **101**(2): p. 87-96.
5. Rosenberg, J.N., et al., A green light for engineered algae: redirecting metabolism to fuel a biotechnology revolution. Current opinion in Biotechnology, 2008. **19**(5): p. 430-436.
6. Franklin, S.E. and S.P. Mayfield, Prospects for molecular farming in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. Current opinion in plant biology, 2004. **7**(2): p. 159-165.
7. Gantar, M. and Z. Svirčev, Microalgae and cyanobacteria: food for thought1. Journal of phycology, 2008. **44**(2): p. 260-268.
8. Nickelsen, J. and U. Kück, The unicellular green alga *Chlamydomonas reinhardtii* as an experimental system to study chloroplast RNA metabolism. Naturwissenschaften, 2000. **87**(3): p. 97-107.
9. Gikonyo, B., *Advances in biofuel production: algae and aquatic plants*. 2013: Apple Academic Press.
10. <http://www.pnnl.gov/news/release.aspx?id=859>.
11. Jorquera, O., et al., Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors. Bioresource technology, 2010. **101**(4): p. 1406-1413.
12. [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/ba/Photobioreactor\\_PBR\\_4000\\_G\\_IGV\\_Biotech.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/ba/Photobioreactor_PBR_4000_G_IGV_Biotech.jpg).
13. [http://orig11.deviantart.net/4c3c/f/2012/123/a/7/photobioreactors\\_by\\_silentcenter-d4ydxjj.jpg](http://orig11.deviantart.net/4c3c/f/2012/123/a/7/photobioreactors_by_silentcenter-d4ydxjj.jpg).
14. <https://en.wikipedia.org/wiki/Magnet>. *Magnet*.
15. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/electric/farlaw2.html>.
16. [http://www.physics.ntua.gr/~dris/FYS\\_B\\_LYK.PDF/C\\_FYBL171-.pdf](http://www.physics.ntua.gr/~dris/FYS_B_LYK.PDF/C_FYBL171-.pdf).
17. [http://www.eng.ucy.ac.cy/ece331/notes/notes\\_04\\_sv.pdf](http://www.eng.ucy.ac.cy/ece331/notes/notes_04_sv.pdf).
18. Barnes, F.S. and B. Greenebaum, *Biological and medical aspects of electromagnetic fields*. 2006: CRC press.
19. Coey, J.M., *Magnetism and magnetic materials*. 2010: Cambridge University Press.
20. <https://www.electrical4u.com/hysteresis-loop/>.
21. Cullity, B.D. and C.D. Graham, *Introduction to magnetic materials*. 2011: John Wiley & Sons.
22. Γ.Μπάνης, *Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός διάταξης οδήγησης μαγνητικών νανοσωματιδίων για βιοιατρικές εφαρμογές*. 2015, NTUA.
23. Shevkoplyas, S.S., et al., The force acting on a superparamagnetic bead due to an applied magnetic field. Lab on a Chip, 2007. **7**(10): p. 1294-1302.
24. Benz, M., *Superparamagnetism: theory and applications*. Discussion, 2012.

25. Σαμοθρακίτης, Σ., Προσομοίωση και σχεδιασμός μαγνητικού συστήματος για τη μαγνητική οδήγηση νανοσωματιδίων. 2014, ΕΜΠ.
26. Moghimi, S.M., A.C. Hunter, and J.C. Murray, Long-circulating and target-specific nanoparticles: theory to practice. *Pharmacological reviews*, 2001. **53**(2): p. 283-318.
27. Plank, C., et al., The magnetofection method: using magnetic force to enhance gene delivery. *Biological chemistry*, 2003. **384**(5): p. 737-747.
28. Lazaro, F., et al., Magnetic characterisation of rat muscle tissues after subcutaneous iron dextran injection. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Basis of Disease*, 2005. **1740**(3): p. 434-445.
29. Pankhurst, Q.A., et al., Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of physics D: Applied physics*, 2003. **36**(13): p. R167.
30. Thanh, N.T., *Magnetic nanoparticles: from fabrication to clinical applications*. 2012: CRC press.
31. Kumar, R.V., et al., Preparation of amorphous magnetite nanoparticles embedded in polyvinyl alcohol using ultrasound radiation. *Journal of Materials Chemistry*, 2000. **10**(5): p. 1125-1129.
32. Feldmann, C. and H.O. Jungk, Polyol-mediated preparation of nanoscale oxide particles. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001. **40**(2): p. 359-362.
33. Hansen, M.F., C.B. Koch, and S. Mørup, Magnetic dynamics of weakly and strongly interacting hematite nanoparticles. *Physical Review B*, 2000. **62**(2): p. 1124.
34. Zhang, L., G.C. Papaefthymiou, and J.Y. Ying, Size quantization and interfacial effects on a novel  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  magnetic nanocomposite via sol-gel matrix-mediated synthesis. *Journal of applied physics*, 1997. **81**(10): p. 6892-6900.
35. Hyeon, T., et al., Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. *Journal of the American Chemical Society*, 2001. **123**(51): p. 12798-12801.
36. Nedkov, I., et al., Microstructure and magnetic behaviour of nanosized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  powders and polycrystalline films. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 2002. **133**(6): p. 823-828.
37. Sun, S. and H. Zeng, Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. **124**(28): p. 8204-8205.
38. Wang, X., et al., A general strategy for nanocrystal synthesis. *Nature*, 2005. **437**(7055): p. 121-124.
39. Hou, Y., J. Yu, and S. Gao, Solvothermal reduction synthesis and characterization of superparamagnetic magnetite nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 2003. **13**(8): p. 1983-1987.
40. Krupyanski, Y.F. and I. Suzdalev, Size effects in small particles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 1974. **67**: p. 736-743.
41. Panda, R., N. Gajbhiye, and G. Balaji, Magnetic properties of interacting single domain  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles. *Journal of alloys and compounds*, 2001. **326**(1): p. 50-53.
42. Yu, W.W. and X. Peng, Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: tunable reactivity of monomers. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002. **41**(13): p. 2368-2371.
43. Li, J., et al., A review on phospholipids and their main applications in drug delivery systems. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2015. **10**(2): p. 81-98.

44. Kandušer, M. and D. Miklavčič, Electroporation in biological cell and tissue: an overview, in *Electrotechnologies for extraction from food plants and biomaterials*. 2009, Springer. p. 1-37.
45. <http://www.samuelfurse.com/2011/11/bubbles-bubbles-everywhere-but-not-a-drop-to-drink/>.
46. [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/oleic\\_acid#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/oleic_acid#section=Top).
47. Karemore, A., et al., Photobioreactors for Improved Algal Biomass Production: Analysis and Design Considerations, in *Algal Biorefinery: An Integrated Approach*. 2015, Springer. p. 103-124.
48. Σ.Φακίτσας, Κάτοπτρα: Αλγοριθμική Ανάλυση και Εφαρμογή. 2014, NTUA.

