



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Χημικών Επιστημών (I)

Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας

**«Κβαντικές Τελείες Άνθρακα για
Περιβαλλοντικές Εφαρμογές»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μπαξεβάνου Μαρία

Επιβλέπων Καθηγητής

Κορδάτος Κωνσταντίνος

Αθήνα 2022

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία με τίτλο «Κβαντικές τελείες άνθρακα για περιβαλλοντικές εφαρμογές» πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της εκπόνησης διπλωματικής εργασίας για το προπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η εκπόνηση της εργασίας έλαβε χώρα στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας του Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Κωνσταντίνο Κορδάτο, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση της εργασίας, την αμέριστη συμπαράσταση, το ενδιαφέρον και την καλοσύνη του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της. Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω την Υποψήφια Διδάκτορα, Άντα Ζούρου, για τη βοήθεια και την στήριξη της. Η μεταδοτικότητα της, η αγάπη της για το αντικείμενο, οι γνώσεις και η εμπειρία της, μόνο έμπνευση θα μπορούσαν να αποτελέσουν για την μετέπειτα πορεία μου. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρ Αφροδίτη Ντζιούνη και την Υποψήφια Διδάκτορα, Πηνελόπη Φαλάρα για τις συμβουλές και το ενδιαφέρον τους και τις Δρ Jelica Novakovits και Νικολέτα Κοντογιάννη για τις συμβουλές και την καθοδήγησή τους στο αρχικό κομμάτι αυτής της διπλωματικής εργασίας. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Δρ Αλεξανδράτου Ελένη, για τις μετρήσεις PL που διεξήγαγε.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου τους γονείς μου Ευθυμία και Νίκο και τα αδέρφια μου Ελένη και Στέργιο, για την στήριξη και την αγάπη που μου παρείχαν σε αυτό το μακρύ δρόμο. Τους ευχαριστώ που δεν σταμάτησαν ποτέ να πιστεύουν σε μένα και τις δυνατότητες μου. Κυρίως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον σύζυγο μου Νίκο για την αγάπη του, την καλοσύνη του και την πίστη του σε μένα. Μου έδινε κουράγιο σε κάθε βήμα αυτού του ταξιδιού, έκανε κάθε δυσκολία να φαίνεται πρόκληση και πάντα μου θύμιζε την κρυμμένη μου δύναμη.

Περίληψη

Σήμερα παρατηρείται αύξηση της ζήτησης και κατανάλωσης των ορυκτών πόρων, σε βιομηχανικό αλλά και μεταβιομηχανικό επίπεδο, με σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον επαναπροσδιορισμό των μοντέλων βιώσιμης ανάπτυξης και την στροφή της παγκόσμιας κοινότητας σε πιο οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η αξιοποίηση της υπολειμματικής αγροτικής λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας για την παραγωγή διάφορων βιομηχανικών προϊόντων με αποτέλεσμα η συνεισφορά της γεωργίας και της υλοτομίας στην παγκόσμια οικονομία να είναι μεγάλη. Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελεί το βασικό συστατικό των τοιχωμάτων όλων των φυτών και αποτελείται από τρεις δομικές μονάδες, την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και την λιγνίνη.

Παράλληλα μεγάλο ενδιαφέρον συγκεντρώνεται τα τελευταία χρόνια στις εφαρμογές υλικών με πολύ μικρές διαστάσεις, τα νανοϋλικά. Σε αυτή τη κατηγορία ανήκουν και οι κβαντικές τελείες άνθρακα (CDs), ένα νανοϋλικό με βάση τον άνθρακα μηδενικών διαστάσεων (0-D). Οι κβαντικές τελείες άνθρακα παρουσιάζουν εντυπωσιακές ιδιότητες (φωτοσταθερότητα, μη τοξικότητα, φωτοφωταύγεια κ.α.) και για αυτό το λόγω αξιοποιούνται σε μια πληθώρα εφαρμογών, όπως η βιοϊατρική και η οπτοηλεκτρονική. Επίσης, η εισαγωγή ετεροατόμων στο πλέγμα τους (όπως το άζωτο, το θείο, κλπ.) ή αλλιώς νόθευση των κβαντικών τελειών άνθρακα, επηρεάζει τη συνολική ηλεκτρονιακή κατανομή τους και το ηλεκτρονιακό επίπεδο ενέργειας, βελτιώνοντας τις ιδιότητες τους. Λόγω της πληθώρας λειτουργικών ομάδων που διαθέτουν στην επιφάνειά τους, οι κβαντικές τελείες άνθρακα μπορούν να αλληλεπιδράσουν με άλλα μόρια, ενισχύοντας την χρήση τους και σε άλλες εφαρμογές τα τελευταία χρόνια, όπως η προσρόφηση των ρύπων από το νερό.

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η αξιοποίηση αγροτικής βιομάζας και πιο συγκεκριμένα σπάδικα καλαμποκιού (ρόκα ή κότσαλο καλαμποκιού -corn cob), για τη σύνθεση των κβαντικών τελειών άνθρακα. Η σύνθεση των κβαντικών τελειών άνθρακα έγινε μέσω μία υδροθερμικής μεθόδου, όπου ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιήθηκε απομονωμένη κυτταρίνη από τον σπάδικα καλαμποκιού καθώς και μη-κατεργασμένου σπάδικα καλαμποκιού. Επίσης, πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονη νόθευση με άζωτο και θείο μέσω υδροθερμικής κατεργασίας (N, S co-doped CDs), χρησιμοποιώντας ως παράγοντα νόθευσης το αμινοξύ L-κυστεΐνη. Διάφορες συνθέσεις έλαβαν χώρα, χρησιμοποιώντας διαφορετική αναλογία πρόδρομων ενώσεων (πηγή άνθρακα και L-κυστεΐνη), έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδρασή τους στις φυσικοχημικές ιδιότητες των τελικών υλικών. Στην συγκεκριμένη εργασία, πραγματοποιήθηκε μελέτη των δειγμάτων με XRD, FT-IR, UV-Vis και PL. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μία πρώτη μελέτη της ικανότητας των κβαντικών τελειών άνθρακα στην απομάκρυνση επικίνδυνων οργανικών ενώσεων από το νερό. Για τον λόγο αυτό, νανοϋβριδικά υλικά βασισμένα στις κβαντικές τελείες άνθρακα συντέθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στην απομάκρυνση της χρωστικής ένωσης Methylene Blue.

Abstract

Today there is an increase in the demand and consumption of mineral resources, both at industrial and post-industrial level, with serious impacts on the environment. This has resulted in a redefinition of sustainable development models and a shift in the global community towards more economical and environmentally friendly technologies. A typical example is the utilization of residual agricultural lignocellulosic biomass for the production of various industrial products, resulting in a large contribution of agriculture and logging to the global economy. Lignocellulosic biomass is the basic component of the walls of all plants and consists of three building blocks, cellulose, hemicellulose and lignin.

At the same time, much interest has been focused in recent years on applications of materials with very small dimensions, the nanomaterials. Quantum Carbon Dots (CDs), a carbon-based nanomaterial of zero-dimensional (0-D), belong to this category. Quantum Carbon Dots exhibit impressive properties (photostability, non-toxicity, photoluminescence, etc.) and are therefore exploited in a multitude of applications such as biomedicine and optoelectronics. Also, the introduction of heteroatoms into their lattice (such as nitrogen, sulphur, etc.) or otherwise doping of the Carbon Quantum Dots, affects their overall electron distribution and electron energy level, improving their properties. Due to the multitude of functional groups they possess on their surface, carbon quantum dots can interact with other molecules, enhancing their use in other applications in recent years, such as the adsorption of pollutants from water.

The aim of this thesis is to utilize agricultural biomass and more specifically corn cob for the synthesis of carbon quantum dots. The synthesis of the quantum carbon dots was carried out through a hydrothermal method, where isolated cellulose from corn cob as well as untreated corn cob was used as a carbon source. Simultaneous nitrogen and sulphur doping was also carried out by hydrothermal treatment (N, S co-doped CDs), using the amino acid L-cysteine as a doping agent. Several syntheses were carried out using different ratio of precursors (carbon source and L-cysteine) in order to study their effect on the physicochemical properties of the final materials. In this work, the samples were characterized by XRD, FT-IR, UV-Vis and PL. Finally, a first study of the ability of quantum carbon dots in removing hazardous organic compounds from water was carried out. For this purpose, nanohybrid materials based on carbon quantum dots were synthesized and used in the removal of the dye compound Methylene Blue.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑ ΒΙΟΜΑΖΑ	8
1.1 Βιομάζα–Λιγνοκυτταρινούχα Βιομάζα	8
1.2 Η Οικονομία της Λιγνοκυτταρινούχας Βιομάζας	10
1.2.1 Η Λιγνοκυτταρινούχα Βιομάζα Παγκοσμίως	10
1.2.2 Η Λιγνοκυτταρινούχα Βιομάζα στην Ελλάδα	14
1.3 Υπολείμματα Λιγνοκυτταρινούχας Βιομάζας	16
1.3.1 Εισαγωγή	16
1.3.2 Αγροτικά Υπολείμματα	16
1.3.3 Δασικά Υπολείμματα	18
1.4 Δομή Λιγνοκυτταρινούχας Βιομάζας	20
1.4.1 Εισαγωγή	20
1.4.2 Κυτταρίνη	21
1.4.3 Ημικυτταρίνη	22
1.4.4 Λιγνίνη	23
1.5 Προκατεργασία Λιγνοκυτταρινούχας Βιομάζας	25
1.5.1 Εισαγωγή	25
1.5.2 Μέθοδοι Προκατεργασίας	26
1.6 Αξιοποίηση Λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας	28
1.6.1 Εισαγωγή	28
1.6.2 Προϊόντα Κυτταρίνης	30
1.6.3 Προϊόντα Ημικυτταρίνης	31
1.6.4 Προϊόντα Λιγνίνης	32
2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΚΒΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΛΕΙΕΣ ΆΝΘΡΑΚΑ (CQDs)	34
2.1 Εισαγωγή	34
2.2 Άνθρακας	34
2.3 Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα	36
Διαμάντι	37
Γραφίτης	39
Άμορφος Άνθρακας	40
Φουλερένια	41
Νανοσωλήνες Άνθρακα	42
2.4 Εισαγωγή στις Κβαντικές Τελείες Άνθρακα	47

2.4.1 Κβαντικά Πηγάδια – Κβαντικά Σύρματα	47
2.4.2 Τελείες Άνθρακα.....	48
2.5 Δομή και Ιδιότητες Κβαντικών Τελειών Άνθρακα	50
2.5.1 Δομή Κβαντικών Τελειών Άνθρακα.....	50
2.5.2 Ιδιότητες Κβαντικών Τελειών Άνθρακα	52
2.6 Νόθευση των Κβαντικών Τελειών Άνθρακα (Doping)	54
2.7 Μέθοδοι σύνθεσης	61
2.7.1 Εισαγωγή	61
2.7.2 Top – Down Μέθοδοι Σύνθεσης	62
2.7.3 Bottom – Up Μέθοδοι Σύνθεσης	65
2.8 Σύνθεση Κβαντικών Τελειών Άνθρακα από Αγροτικά Παραπροϊόντα.....	66
2.9 Σύνθεση Κβαντικών Τελειών Άνθρακα από σπάδικα Καλαμποκιού	67
3° ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΒΑΝΤΙΚΩΝ ΤΕΛΕΙΩΝ ΆΝΘΡΑΚΑ	69
3.1 Βιοιατρική	69
3.2 Οπτοηλεκτρονική	70
3.3 Περιβαλλοντικές Εφαρμογές	72
3.3.1 Εισαγωγή	72
3.3.2 Φωτοκαταλυτική Αποικοδόμηση (Photocatalytic Degradation)	72
3.3.3 Ανίχνευση (Detection)	73
3.3.4 Προσρόφηση (Adsorption)	75
4° ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	76
4.1 Σκοπός	76
4.2 Ποσοτικός Προσδιορισμός Κυτταρίνης, Ημικυτταρίνης και Λιγνίνης.....	76
4.2.1 Μέτρηση Ολικών Στερεών (Total Solids/TS)	76
4.2.2 Μέτρηση Υδατοδιαλυτών Στερεών (Water Soluble Solids/WSS)	77
4.2.3 Προκατεργασία Λιγνοκυτταρινούχας Βιομάζας-Όξινη Υδρόλυση	78
4.2.4 Προσδιορισμός Μη-Διαλυτής και Διαλυτής Λιγνίνης.....	80
4.2.5 Προσδιορισμός Κυτταρίνης.....	82
4.2.6 Προσδιορισμός Ημικυτταρίνης	85
4.3 Απομόνωση Κυτταρίνης από σπάδικα Καλαμποκιού	89
4.3.1 Αντιδραστήρια.....	89
4.3.2 Θεωρητικό Υπόβαθρο	89
4.3.3 Πειραματική Διαδικασία	90

4.4	Σύνθεση Κβαντικών Τελειών Άνθρακα (CDs).....	92
4.5	Σύνθεση Νοθευμένων με Θείο και Άζωτο Κβαντικών Τελειών Άνθρακα (N,S co- doped CDs)	93
4.6	Περιβαλλοντική Εφαρμογή.....	96
5°	ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	99
5.1	Σπάδικας Καλαμποκιού και Απομονωμένη Κυτταρίνη	99
5.1.1	Ποσοτικός Προσδιορισμός Κυτταρίνης σε Δείγμα Σπάδικα Καλαμποκιού	99
5.1.2	Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)	102
5.1.3	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	105
5.2	Κβαντικές Τελείες Άνθρακα (CDs) και Κβαντικές Τελείες Άνθρακα Νοθευμένες με Άζωτο και Θείο (N, S co-doped CDs)	109
5.2.1	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).....	109
5.2.2	Φασματομετρία Υπεριώσους Ορατού UV-Vis	114
5.2.3	Φασματοσκοπία Φωταύγειας (PL).....	119
5.3	Αποτελέσματα Μελέτης Προσοφητικής Ικανότητας των Fe ₃ O ₄ / N, S co-doped CDs Corn και Fe ₃ O ₄ / N, S co-doped CDs Cellulose	129
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6:	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	131
6.1	Συμπεράσματα	131
6.1.1	Απομόνωση Κυτταρίνης από Σπαδικα Καλαμποκιού	132
6.1.2	Σύνθεση Κβαντικών Τελειών Άνθρακα (CDs)	133
6.1.3	Σύνθεση Κβαντικών Τελειών Άνθρακα Νοθευμένων με Άζωτο και Θείο (N, S co-doped CDs).....	134
6.1.4	Περιβαλλοντική Εφαρμογή	135
6.2	Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία	135
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	136
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	139

1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑ ΒΙΟΜΑΖΑ

1.1 Βιομάζα–Λιγνοκυτταρινούχα Βιομάζα

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2018/2001^[1], η βιομάζα ορίζεται ως το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων βιολογικής προέλευσης από τη γεωργία (συμπεριλαμβανομένων των φυτικών και των ζωικών ουσιών), τη δασοκομία και τους συναφείς κλάδους, συμπεριλαμβανομένης της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών αποβλήτων και των οικιακών απορριμμάτων.

Στις μέρες μας, παρατηρείται αύξηση της ζήτησης και κατανάλωσης των ορυκτών πόρων, σαν αποτέλεσμα της αύξησης του πληθυσμού, της τεχνολογικής εξέλιξης και της αύξησης του βιοτικού επιπέδου των ανθρώπων. Η αυξανόμενη όμως χρήση τους σε βιομηχανικό αλλά και μεταβιομηχανικό επίπεδο, καθώς και οι σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον έχουν σαν αποτέλεσμα τον επαναπροσδιορισμό των μοντέλων βιώσιμης ανάπτυξης και την στροφή της παγκόσμιας κοινότητας σε πιο οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες. Η αξιοποίηση της βιομάζας αποτελεί μια εναλλακτική μέθοδο παραγωγής ενέργειας υψηλής απόδοσης, αλλά και χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.^[2]

Η βιομάζα χωρίζεται σε κατηγορίες, βάσει της προέλευσης, της σύστασης και της δομής των πρώτων υλών ως εξής: τις ενεργειακές καλλιέργειες, τα υπολείμματα από αγροτικά προϊόντα, τα δασικά υπολείμματα, τα υπολείμματα από την επεξεργασία του ξύλου, τα αστικά και υγρά απόβλητα και την άλγη.^[3]

Οι ενεργειακές καλλιέργειες, είναι καλλιεργούμενα ή αυτοφυή φυτά, τα οποία δεν προορίζονται για βρώση, και μπορούν να καλλιεργηθούν σε περιοχές οι οποίες δεν είναι ιδανικές για την καλλιέργεια παραδοσιακών φυτών όπως το καλαμπόκι και τα φασόλια, με κύριο σκοπό την παραγωγή βιομάζας. Οι καλλιέργειες αυτές χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: στις γεωργικές ενεργειακές καλλιέργειες, και στις δασικές. Στις γεωργικές καλλιέργειες ανήκουν τα πολυετή φυτά, τα οποία ζουν περισσότερο από δύο χρόνια (switchgrass, μίσχανθος, αγριαγκινάρα, bamboo, γλυκό σόργο, ψυχρόφιλο γκαζόν, κόχια, σιταρόχορτο κ.α.) και τα ετήσια, τα οποία ολοκληρώνουν τον κύκλο ζωής τους από τον σπόρο προς το λουλούδι σε σπόρους μέσα σε μία μόνο καλλιεργητική περίοδο (ελαιοκράμβη, ηλιάνθος, γλυκό και κυτταρινούχο σόργο, σιτάρι-κριθάρι, ζαχαρότευτλα, αραβόσιτος, κενάφ κ.λ.π.).^[3]

Στις δασικές ενεργειακές καλλιέργειες ανήκουν τα δέντρα με σκληρό κορμό που αναπτύσσονται γρήγορα, και κόβονται 5 με 8 χρόνια μετά τη φύτευσή τους, όπως τα hybrid poplar ή cottonwood, υβριδικές λεύκες, σφένδαμος ο σακχαρώδης, λεύκη η δελτοειδής, μαύρη καρυδιά, λικιδάμβαρα και πλάτανος.^[3]

Τα υπολείμματα των αγροτικών προϊόντων, τα οποία συμπεριλαμβάνουν βλαστούς και φύλα, είναι άφθονα, έχουν μεγάλη ποικιλία και βρίσκονται σε όλες τις καλλιέργειες. Παραδείγματα υπολειμμάτων αποτελούν ο κορμός και οι σπάδικες του καλαμποκιού

(φύλλα, φλούδες, ρόκα ή κότσαλα κτλ.), καλάμια από σιτηρά όπως το στάχι, η βρώμη, το κριθάρι και το ρύζι. Η πώληση αυτών των υπολειμμάτων σε τοπικές μονάδες επεξεργασίας βιομάζας, αποτελούν και μια ευκαιρία για επιπλέον εισόδημα για τους αγρότες.^[3]

Τα δασικά υπολείμματα βιομάζας χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: υπολείμματα μετά το κόψιμο ξυλείας (συμπεριλαμβανομένων των κορυφών δέντρων και άλλων μερών του κορμού τα οποία δεν έχουν κάποια εμπορική αξία), και τα ολόκληρα δέντρα τα οποία προορίζονται για την αποκλειστική παραγωγή βιομάζας. Τα ξερά, άρρωστα, και με δυσμορφίες δέντρα, καθώς και άλλα τα οποία δεν έχουν κάποια εμπορική αξία, συχνά αφήνονται στο δάσος. Παρόλα αυτά μπορούν να συλλεχθούν ώστε να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοενέργειας. Με τη λήψη μεγάλων ποσοτήτων δασικής βιομάζας, μπορεί να μειωθεί η πιθανότητα φωτιάς και η παρουσία παρασιτικών ζώων, καθώς επίσης και να βοηθηθεί η αναγέννηση των δασών, η παραγωγικότητα και η ανθεκτικότητά τους.^[3]

Η επεξεργασία ξύλου, δημιουργεί παραπροϊόντα τα οποία συνολικά αποκαλούνται υπολείμματα επεξεργασίας ξύλου, και έχουν σημαντική ενεργειακή προοπτική. Για παράδειγμα, η επεξεργασία ξύλου για προϊόντα ή πολτό, παράγει σκόνη ξύλου, φλοιούς δέντρων, κλαδιά, καθώς επίσης φύλα και βελόνες. Αυτά τα υπολείμματα μπορούν να μετατραπούν σε βιοκαύσιμα ή βιοπαράγωγα. Επειδή αυτά τα υπολείμματα συλλέγονται ήδη στο σημείο της επεξεργασίας, αποτελούν εύκολη και σχετικά φθηνή πηγή βιομάζας για ενέργεια.^[3]

Τα αστικά απόβλητα, συμπεριλαμβάνουν αστικά και βιομηχανικά απορρίμματα, όπως για παράδειγμα, χαρτί, χαρτόνι, πλαστικά, υφάσματα, δέρματα, τροφές κτλ. Η αξιοποίηση τους, μπορεί να δώσει ευκαιρίες για μείωση των αποβλήτων, καθώς απομακρύνονται μεγάλες ποσότητες από τις χωματερές προς παραγωγή βιοενέργειας.^[3]

Επίσης οι πηγές υγρών αποβλήτων συμπεριλαμβάνουν τα αστικά, εμπορικά και οικιακά τροφικά απορρίμματα (ειδικά αυτά που απορρίπτονται στις χωματερές), βιοστερεά πλούσια σε οργανική ύλη (για παράδειγμα «λάσπη» από επεξεργασμένα αστικά λύματα), απόβλητα από εργασίες επεξεργασίας ζωικών παραγώγων, οργανικά απόβλητα από βιομηχανίες, και βιοαέριο, που παράγεται από τα παραπάνω απόβλητα. Η μετατροπή των παραπάνω αποβλήτων σε ενέργεια, μπορούν να βοηθήσουν σε πρόσθετο κέρδος για τις αστικές οικονομίες και να λυθούν πολλά προβλήματα που δημιουργούνται από την ύπαρξη των αποβλήτων.^[3]

Τέλος η άλγη ως πηγή βιοενέργειας, αναφέρεται σε μία πολυποίκιλη ομάδα παραγωγικών οργανισμών, η οποία αποτελείται από μικρό-άλγη, φύκια και κυανοβακτήρια. Πολλοί τέτοιοι οργανισμοί χρησιμοποιούν το φως του ήλιου και θρεπτικά συστατικά ώστε να παράξουν βιομάζα, η οποία περιέχει σημαντικά συστατικά, συμπεριλαμβανομένων των λιπιδίων, πρωτεϊνών και υδρογονανθράκων, τα οποία μπορούν να μετατραπούν και αναβαθμιστούν σε μια ποικιλία από βιοκαύσιμα και προϊόντα. Ανάλογα με τις συνθήκες, η άλγη μπορεί να αναπτυχθεί χρησιμοποιώντας γλυκό, αλατούχο ή υφάλμυρο νερό σε επιφανειακά ή υπόγεια νερά, ακόμα και σε θαλασσινό νερό. Επιπλέον μπορούν να αναπτυχθούν σε νερό από δευτερεύουσες πηγές, όπως από επεξεργασμένα αστικά και βιομηχανικά λύματα, καθώς

επίσης και από νερά καλλιέργειας και υπολείμματα υδροπονικής καλλιέργειας ή νερά που παράγονται από την εξόρυξη πετρελαίου και αερίου.^[3]

Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, ονομάζεται η βιομάζα που περιλαμβάνει τη φυτική ξηρή ύλη που συναντάται σε αγροτικές και δασικές καλλιέργειες. Η ονομασία της προκύπτει από τα τρία βασικά συστατικά των τοιχωμάτων των φυτών, δηλαδή την κυτταρίνη ($C_6H_{10}O_5$)_n, την ημικυτταρίνη ($C_5H_8O_4$)_m και την λιγνίνη [$C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0.9-1.7}$]_x. Εκτός από αυτές τις βασικές μονάδες, υπάρχουν σε μικρές ποσότητες και άλλες ενώσεις όπως πρωτεΐνες, τέφρα και πηκτίνη. Η σύσταση της βιομάζας σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη κυμαίνεται σε 30-60, 20-40 και 15-25% αντίστοιχα, παρόλα αυτά η σύσταση διαφέρει, ανάλογα με την προέλευση της.^[4]

Πίνακας 1.1 Σύσταση διάφορων ειδών λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας.^[4]

Lignocellulosic materials	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)	References
Sugarcane bagasse	40–45	30–35	20–30	Cardona et al., 2010
Sweet sorghum bagasse	45	27	21	Kim and Day, 2011
Wheat straw	33–40	20–25	15–20	Talebnia et al., 2010
Rice straw	38	32	12	Lu and Hsieh, 2012
Rice Husk	37.1	29.4	24.1	Kalita et al., 2015b
Barley straw	38	35	16	Sun et al., 2005
Soybean straw	34	16	22	Wan et al., 2011
Corn stover	38	23	20	Wan and Li, 2010
Corn cob	41	31	12	Chen et al., 2010
Poplar	44	20	29	Kim et al., 2009
Pine	42	21	30	Sannigrahi et al., 2010
<i>Gmelina arborea</i> saw dust	23	-	23.3	Kalita et al., 2015a
<i>Salvadora oleoides</i> saw dust	24	-	21.8	Kalita et al., 2015a
Switchgrass	31	24	18	Lee et al., 2009
Coastal Bermuda Grass	30	29	23	Lee et al., 2009
Napier Grass	47	31	22	Reddy et al., 2018
Elephant Grass	36	24	28	Scholl et al., 2015
Bamboo	45	24	20	Li et al., 2015
Waste papers	65	13	1	Chen et al., 2004

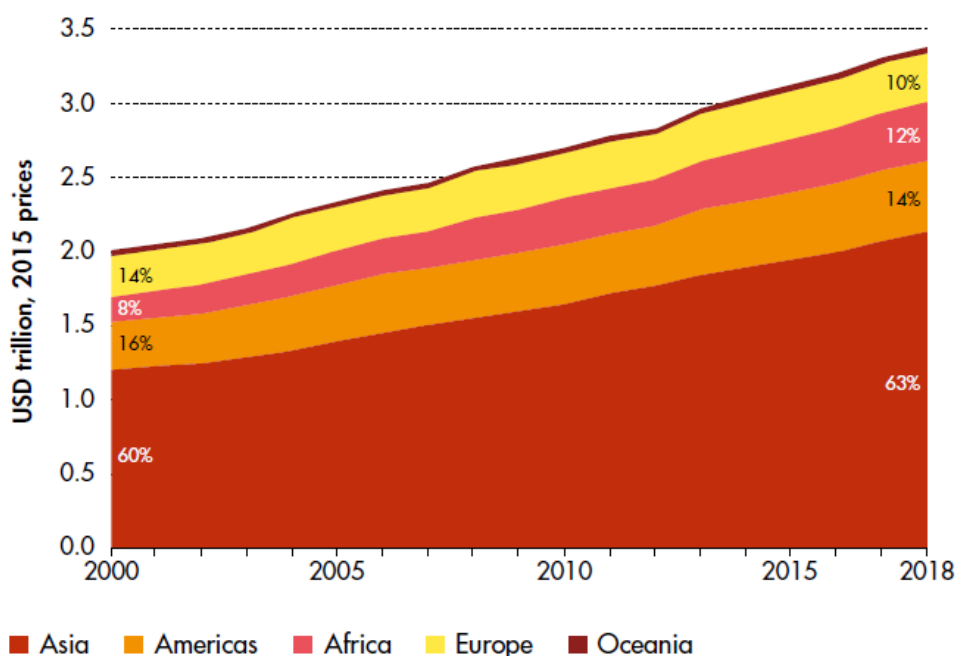
1.2 Η Οικονομία της Λιγνοκυτταρινούχας Βιομάζας

1.2.1 Η Λιγνοκυτταρινούχα Βιομάζα Παγκοσμίως

Στις μέρες μας η χρήση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας για την παραγωγή διάφορων βιομηχανικών προϊόντων έχει αυξηθεί, η κατανάλωση όμως προϊόντων από βιομάζα είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με την κατανάλωση προϊόντων από πετρέλαιο. Η συνεισφορά της γεωργίας και της υλοτομίας στην παγκόσμια οικονομία είναι μεγάλη, δίνοντας έτσι ώθηση και στην αξιοποίηση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας που προκύπτει από τις αγροτικές εργασίες. Σύμφωνα με Food and Agriculture Organization των Ηνωμένων Εθνών^[5], η παγκόσμια προστιθέμενη αξία από τη γεωργία, την υλοτομία και την αλιεία αυξήθηκε κατά

68% από το 2000 έως το 2018, φτάνοντας τα 3,4 τρισεκατομμύρια δολάρια το 2018. Αυτό αντιπροσωπεύει μία αύξηση 1,4 τρισεκατομμυρίων δολαρίων σε σχέση με το 2000.

Στην Αφρική, η προστιθέμενη αξία υπερδιπλασιάστηκε με τον καιρό, καθώς αυξήθηκε από 170 δισεκατομμύρια σε 397 δισεκατομμύρια δολάρια. Δεδομένου του μεγέθους της, η Ασία παρουσίαζε τη μέγιστη συνεισφορά στην παγκόσμια γεωργία, υλοτομία και αλιεία, με ποσοστό 63% παγκοσμίως το 2018. Η ήπειρος δείχνει μία αύξηση 77%, από 1,2 τρισεκατομμύρια δολάρια το 2000, σε 2,2 τρισεκατομμύρια δολάρια το 2018. Η Αμερικανική ήπειρος και η Ωκεανία, παρουσίασαν αύξηση 47% και 21% αντίστοιχα, την περίοδο 2000-2018, ενώ η Ευρώπη αύξησε την γεωργική της προστιθέμενη αξία κατά 18%, από 278 δισεκατομμύρια δολάρια το 2000 σε 329 δισεκατομμύρια δολάρια το 2018. Οι χώρες με το μεγαλύτερο τομέα γεωργίας, υλοτομίας και αλιείας σε όρους προστιθέμενης αξίας, είναι οι Κίνα, Ινδία, και οι Η.Π.Α.

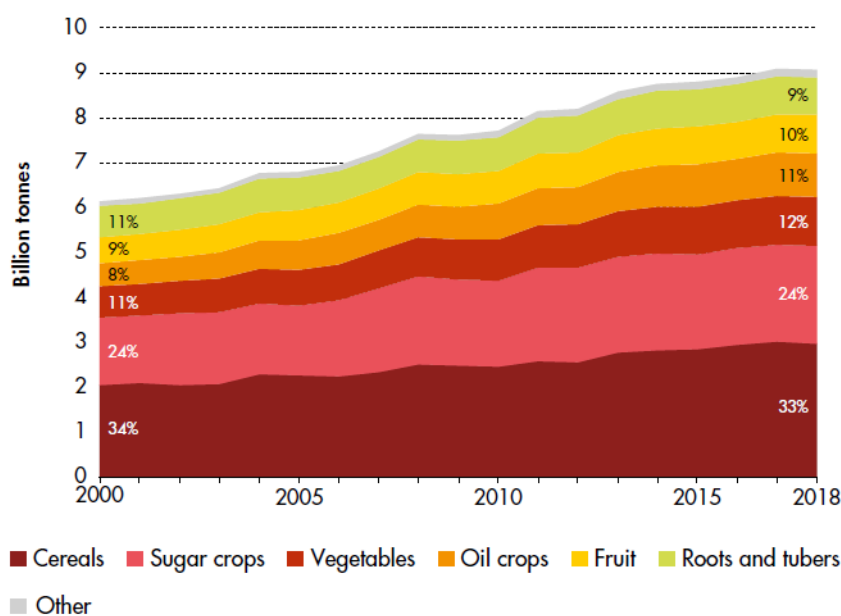


Σχήμα 1.1 Προστιθέμενη αξία από τους τομείς της γεωργία, υλοτομία και αλιεία ανά χώρα.^[5]

Γενικά παρατηρείται απομάκρυνση από την αγροτική δραστηριότητα, καθώς είναι ένας τομέας με πολλές δυσκολίες και συχνά απρόβλεπτα αποτελέσματα. Η κλιματική αλλαγή επίσης προκαλεί σημαντική μεταβλητότητα σε χρονικές κλίμακες, από εποχές έως δεκαετίες, που είναι σημαντικές στη γεωργία. Η ανθρωπογενής κλιματική αλλαγή και η αυξημένη κλιματική μεταβλητότητα, καθώς και τα άλλα υφιστάμενα περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως η υποβάθμιση των εδαφών, η απώλεια της βιοποικιλότητας, η αυξημένη ρύπανση της ατμόσφαιρας και των υδάτων, και η μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος, έχουν αρνητικές συνέπειες στα γεωργικά οικοσυστήματα.^[6]

Χαρακτηριστικό είναι ότι το 2018, η παγκόσμια καλλιεργήσιμη γη ήταν 4,8 δισεκατομμύρια εκτάρια, δηλαδή 2 τοις εκατό, ή κατά 0,08 δισεκατομμύρια εκτάρια λιγότερη σε σχέση με το 2000. Μεταξύ του 2000 και του 2018, μετά βίας τα δύο τρίτα της καλλιεργήσιμης γης χρησιμοποιήθηκαν αποκλειστικά για καλλιέργεια και σαν βοσκοτόπια (3,2 δισεκατομμύρια εκτάρια), ποσοστό το οποίο μειώθηκε κατά 5 τοις εκατό (0,15 δισεκατομμύρια εκτάρια). Το ένα τρίτο της συνολικής καλλιεργήσιμης γης χρησιμοποιήθηκε για τη γεωργία, ποσοστό που αυξήθηκε κατά 5 τοις εκατό (0,07 δισεκατομμύρια εκτάρια). Αν και η καλλιεργήσιμη γη μειώθηκε από το 2000 και μετά, παρ' όλα αυτά αυξήθηκε κατά μέσο όρο κατά 0,1 τοις εκατό ανά έτος, την περίοδο 1961-2018, με σημαντική επέκταση ως το 1990.^[5]

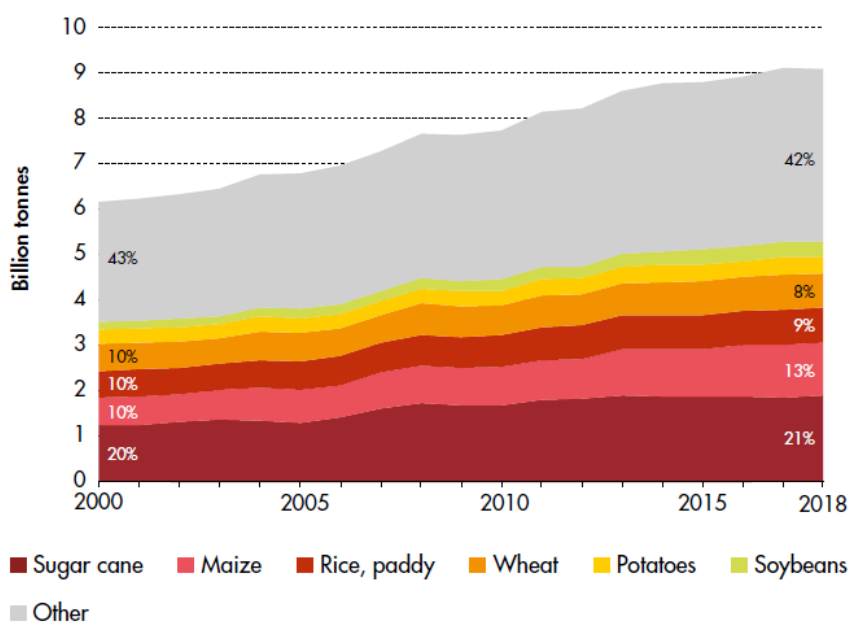
Η συνολική παραγωγή των κύριων καλλιεργειών, αυξήθηκε σχεδόν κατά 50% μεταξύ 2000 και 2018, σε 9,1 δισεκατομμύρια τόνους το 2018, ελάχιστα κάτω από την υψηλότερη παραγωγή του 2017. Αυτό αντιπροσωπεύει 2,9 δισεκατομμύρια τόνους περισσότερο από το 2000. Με περίπου το ένα τρίτο της συνολικής παραγωγής, τα δημητριακά ήταν η κύρια καλλιέργεια που παράχθηκε το 2018, ακολουθούμενη από τη ζάχαρη (24 τοις εκατό), και τα λαχανικά (12 τοις εκατό). Οι καλλιέργειες ελαιωδών καρπών, φρούτων και ριζών, αποτελέσαν η κάθε μία από 9 έως 11 % της συνολικής παραγωγής. Η αύξηση της παραγωγής, οφείλεται κυρίως σε έναν συνδυασμό παραγόντων όπως τα λιπάσματα, τα παρασιτοκτόνα, και σε ένα μικρότερο ποσοστό η αύξηση της καλλιεργήσιμης γης. Άλλοι παράγοντες όπως καλύτερες πρακτικές γεωργίας και η χρήση καλλιεργειών μεγάλης παραγωγής, παίζουν επίσης έναν ρόλο σε αυτή την αύξηση.^[5]



Σχήμα 1.2 Παγκόσμια παραγωγή σημαντικότερων καλλιεργειών.^[5]

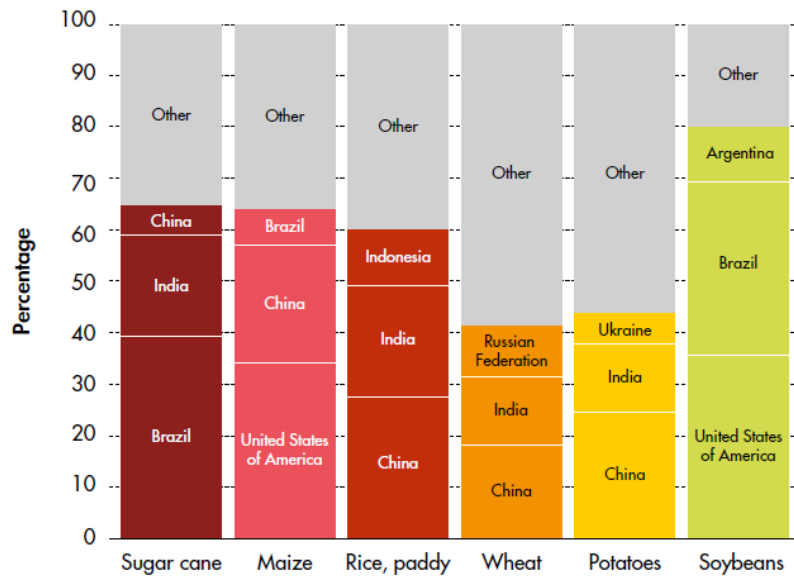
Ενώ ένας μεγάλος αριθμός καρπών καλλιεργούνται σε όλο τον κόσμο, μόνο τέσσερα αποτελέσαν τη μισή παγκόσμια παραγωγή το 2018: ζαχαροκάλαμα (21 τοις εκατό επί του

συνόλου, με 1,9 δισεκατομμύρια τόνους), αραβόσιτος (13 τοις εκατό, με 1,1 δισεκατομμύρια τόνους) και σιτάρι (8 τοις εκατό, με 0,7 δισεκατομμύρια τόνους). Οι πατάτες και τα φασόλια σόγιας, συμμετείχαν στη συνολική παραγωγή το καθένα κατά 4 τοις εκατό. Τα ζαχαροκάλαμα, αποτέλεσαν περί το 20% της παγκόσμιας παραγωγής κατά την περίοδο 2000 έως 2018. Αυτό το ποσοστό είναι σχεδόν το διπλάσιο του αραβόσιτου, ο οποίος ξεπέρασε την παραγωγή ρυζιού το 2001 και έγινε το δεύτερο πιο καλλιεργήσιμο φυτό παγκοσμίως.^[5]



Σχήμα 1.3 Παγκόσμια παραγωγή σημαντικότερων καλλιεργειών.^[5]

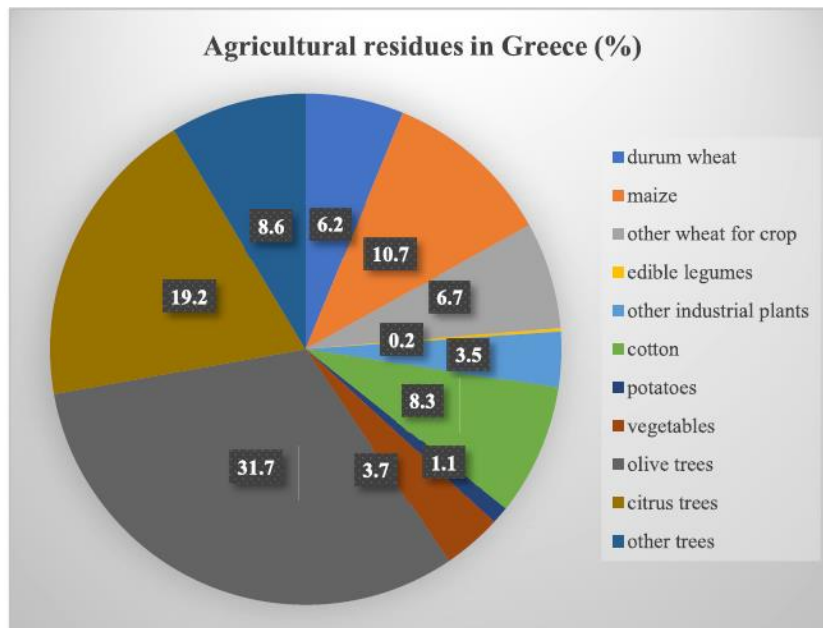
Η Αμερική είναι κυρίαρχη στην παραγωγή ζαχαροκάλαμου (54% της παγκόσμιας παραγωγής), αραβόσιτου (50%) και φασολιών σόγιας (87%), ενώ η Ασία είναι κυρίαρχη στην παραγωγή ρυζιού (90%), σιταριού (45%) και πατάτας (51%). Το Σχήμα 1.4 δείχνει ότι για κάθε βασική καλλιέργεια, οι τρεις μεγαλύτεροι παραγωγοί συνδυαστικά, αποτελούν ένα σημαντικό μερίδιο της παγκόσμιας παραγωγής. Για κάθε σοδιά, ο κορυφαίος παραγωγός έχει επίσης μεγάλο μερίδιο στην παγκόσμια παραγωγή: το 2018, η Βραζιλία αποτέλεσε περίπου 40 τοις εκατό της παγκόσμιας παραγωγής ζαχαροκάλαμου, οι Η.Π.Α. περί το 35 τοις εκατό της παγκόσμιας παραγωγής αραβόσιτου και φασολιών σόγιας, ενώ η Κίνα (η οποία βρίσκεται στους τρεις κορυφαίους παραγωγούς για πέντε από τις 6 καλλιέργειες) παρήγαγε περί το 25 τοις εκατό της παγκόσμιας παραγωγής ρυζιού και πατάτας, και λίγο πιο κάτω από το 20 τοις εκατό από την παγκόσμια παραγωγή σιταριού. Αυτή η συγκέντρωση μπορεί να έχει μεγάλη επίπτωση στις τιμές, όταν επηρεάζονται οι καλλιέργειες, είτε θετικά, είτε αρνητικά, στις χώρες που είναι κύριες παραγωγοί και εξάγουν μέρος της παραγωγής τους.^[5]



Σχήμα 1.4 Παγκόσμια παραγωγή σημαντικότερων καλλιεργειών ανά χώρα.^[5]

1.2.2 Η Λιγνοκυτταρινούχα Βιομάζα στην Ελλάδα

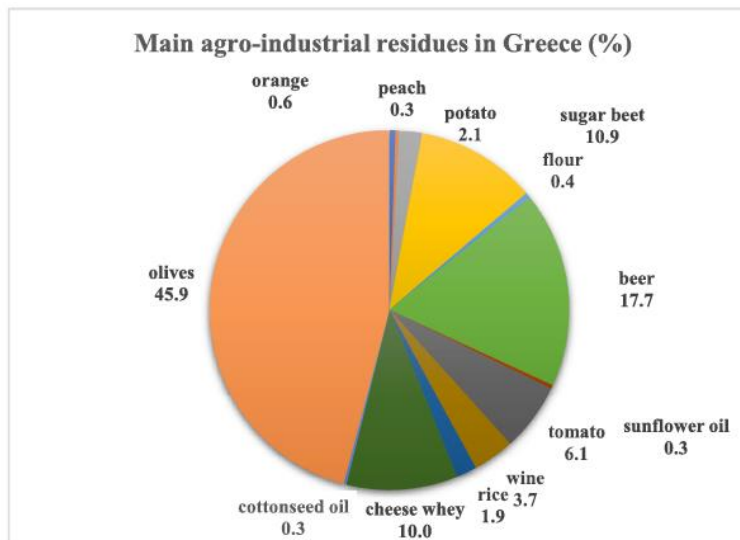
Στην Ελλάδα οι κύριες κατηγορίες καλλιεργειών είναι το σιτάρι, τα βρώσιμα όσπρια, τα βιομηχανικά φυτά (βαμβάκι, καπνός, ζαχαρότευτλα), λαχανικά και καρποφόρα δέντρα. Η μέση παραγωγή αγροτικών παραπροϊόντων ανέρχεται σε 10 μεγατόνους ανά έτος. Η μεγαλύτερη παραγωγή σιταριού, βιομηχανικών φυτών και βρώσιμων οσπρίων παρατηρείται στην ανατολική, κεντρική και δυτική Μακεδονία καθώς και στη Θεσσαλία. Η ανατολική Μακεδονία και Θράκη καθώς και η δυτική Ελλάδα και η Κρήτη, κατέχουν εξέχουσα θέση στην καλλιέργεια πατάτας, ενώ στην δυτική Ελλάδα, τη Θεσσαλία και την Κρήτη παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό καλλιέργειας λαχανικών. Όσον αφορά τα καρποφόρα δέντρα τη μεγαλύτερη παραγωγή έχουν η Πελοπόννησος, η Κρήτη, η Μακεδονία και η Θεσσαλία.^[7]



Σχήμα 1.5 Ποσοστά αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα (2011-2018).^[7]

Τα αγροτικά υπολείμματα, επίσης αποτελούν τη μεγαλύτερη πηγή λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας στην Ελλάδα και ανέρχονται σε 13,2 μεγατόνους το χρόνο. Πρώτη θέση στην παραγωγή υπολειμμάτων, κατέχουν τα ελαιοτριβεία και ακολουθούν οι ζυθοποιίες και η επεξεργασία ζαχαρότευτλων. Λόγω του κλίματος πολλές περιοχές της Ελλάδας καλλιεργούν καρποφόρα δέντρα με τις καλλιέργειες πορτοκαλιών να αγγίζουν τα 765,300 τόνους το χρόνο. Μεγάλο ποσοστό των πορτοκαλιών χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία παραγωγής χυμών, με αποτέλεσμα το 40-60% του πορτοκαλιού να απομακρύνεται σαν υπόλειμμα (σπόροι, φλούδες, ίνες).

Το ίδιο παρατηρείται και με τα ροδάκινα, των οποίων παραγωγή είναι περίπου 624,627 τόνοι το χρόνο, με το 10% του φρούτου να μένει μη αξιοποιήσιμο σε μορφή πούλπας. Οι καλλιέργειες πατάτας ανέρχονται σε 660,363 τόνους το χρόνο και η πιο συχνή επεξεργασία τους είναι το ξεφλούδισμα, με τις φλούδες να αποτελούν ένα σημαντικό υπόλειμμα της τάξεως του 15-40%.^[7]



Σχήμα 1.6 Ποσοστά βιομηχανικών αγροτικών υπολειμμάτων στην Ελλάδα (2011-2018).^[7]

1.3 Υπολείμματα Λιγνοκυτταρινούχας Βιομάζας

1.3.1 Εισαγωγή

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, ανάλογα με την προέλευση της διαχωρίζεται σε βιομάζα που παράγεται από ενεργειακές καλλιέργειες και στις υπολειμματικές μορφές βιομάζας. Στις υπολειμματικές μορφές ανήκουν τα υπολείμματα που παραμένουν στον χώρο καλλιέργειας μετά την συγκομιδή του κύριου προϊόντος όπως το άχυρο σιτηρών, τα βαμβακοστελέχη, τα κλαδοδέματα κ.α. και τα υπολείμματα δασικών και γεωργικών βιομηχανιών όπως τα πριονίδια και οι ελαιοπυρήνες. Στις υπολειμματικές μορφές βιομάζας επίσης συγκαταλέγονται τα βιομηχανικά απόβλητα (αγροτοβιομηχανίες και βιομηχανίες παραγωγής ξύλου) καθώς και τα δημοτικά απόβλητα (αστικά απορρίμματα, λύματα, ιλύς σκουπίδια).^[8]

1.3.2 Αγροτικά Υπολείμματα

Τα αγροτικά υπολείμματα αποτελούν ένα μεγάλο μέρος της ετήσιας παραγωγής λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και σημαντική πηγή ενέργειας τόσο για οικιακή αλλά και για βιομηχανική χρήση, καθώς και για την παραγωγή χημικών προϊόντων. Σήμερα μεγάλα ποσοστά των αγροτικών υπολειμμάτων δεν αξιοποιούνται κατάλληλα, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται μόνο ως καύσιμα ή να καίγονται στα χωράφια. Τα πιο κυρίαρχα είδη υπολειμματικής αγροτικής βιομάζας είναι^[9]:

Ρύζι

Άχυρο Ρυζιού: Σε πολλές χώρες το συγκεκριμένο μέρος του φυτού καίγεται στα χωράφια και η στάχτη που παράγεται χρησιμοποιείται ως λίπασμα. Μικρές ποσότητες χρησιμοποιούνται στην κτηνοτροφία, ως ζωοτροφή και ως υπόστρωμα και σαν πρώτη ύλη για την κατασκευή χαρτιού και ως οικοδομικό υλικό. Σε χώρες όπως το Μπαγκλαντές, η Κίνα, το Βιετνάμ, η Ινδία και το Νεπάλ το συγκεκριμένο μέρος του ρυζιού χρησιμοποιείται ως οικιακό καύσιμο. Κατά τη συγκομιδή, το ποσοστό που απομακρύνεται εξαρτάται από το ύψος στο οποίο κόβεται το φυτό. Συνολικά τα μέρη του άχυρου που παραμένουν στο φυτό και αυτά που απομακρύνονται δίνουν απόδοση σε βιομάζα μεταξύ 7,5 και 8 τόνους ανά εκτάριο. Ενώ μόνο το μέρος που συλλέγεται κατά τη συγκομιδή δίνει απόδοση σε βιομάζα 2,7 έως 8% τόνους ανά εκτάριο και αποτελεί το 50-100% της συνολικής βιομάζας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περεταιίρω επεξεργασία.^[10]

Φλοιός Ρυζιού: Ο φλοιός του ρυζιού αποτελείται από 15% άνθρακα, 18% στάχτη και 67% πτητικά. Σχηματίζεται από 2 πολυφαινολικές ενώσεις, το πυρίτιο και τη λιγνίνη, τα οποία αποτελούν δομικές μονάδες του φυτού, οι οποίες προστατεύουν το σπόρο κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του. Η υψηλή περιεκτικότητα σε πυρίτιο και λιγνίνη προσδίδει στο φλοιό αντιοξειδωτικές ιδιότητες, οι οποίες αποτρέπουν το σπόρο να εμφανίσει οξειδωτικό στρες. Το πυρίτιο προστατεύει το σπόρο και συμβάλει στην αργή καύση του φλοιού. Κατά την καύση του το πυρίτιο εμφανίζεται σε δύο μορφές οι οποίες εξαρτώνται από το θερμοκρασιακό προφίλ της καύσης, το άμορφο πυρίτιο και το κρυσταλλικό, το καθένα με διαφορετικές ιδιότητες και εφαρμογές. Ο φλοιός του ρυζιού συνήθως καίγεται σε μύλους επεξεργασίας ρυζιού, αλλά σε κάποιες χώρες όπως η Ταϊλάνδη χρησιμοποιείται περίπου ένα 50-70% για την παραγωγή ενέργειας και την αξιοποίηση της σε μεγάλους ρυζόμυλους και στη βιομηχανία τούβλου^[11], ενώ σε πολλές χώρες όπως η Μαλαισία, οι Φιλιππίνες, και η Ινδονησία αυτό το είδος αγροτικού υπολείμματος παραμένει αναξιοποίητο.^[10]

Άχυρα δημητριακών

Τα δημητριακά είναι μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες φυτών που καλλιεργούνται ανά τον κόσμο. Είναι μονοετή φυτά και χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες. Τα σιτηρά (σιτάρι, ρύζι, κεχρί κ.α.), τα οσπριοειδή (διάφορα είδη φασολιών, φακές, σόγια) και τα ελαιώδη δημητριακά (σόγια, ηλιόσπορος κ.α.). Το σιτάρι είναι το δεύτερο πιο σημαντικό δημητριακό, μετά από το ρύζι.^[12] Το άχυρο είναι το αποξηραμένο στέλεχος των δημητριακών, που παραμένει μετά τη συγκομιδή και χρησιμοποιείται σαν ζωοτροφή, σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή χαρτοπολτού και χαρτιού, καθώς και στην παραγωγή βιοαερίου και βιοαιθανόλης. Τα άχυρα αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες κ.α.^[13]

Καλαμπόκι

Το καλαμπόκι θεωρείται ένα από τα πιο γνωστά και σημαντικά φυτά καθώς καλλιεργείται ευρέως ανά τον κόσμο και κάθε χρόνο η ποσότητα του καλαμποκιού που παράγεται είναι μεγαλύτερη από κάθε άλλο καρπό. Οι Ηνωμένες Πολιτείες παράγουν σχεδόν το μισό της παγκόσμιας παραγωγής, ενώ άλλες κορυφαίες χώρες παραγωγής είναι η Κίνα, η Βραζιλία, ή

Γαλλία, η Ινδονησία και η Νότια Αφρική. Τα μέρη του καλαμποκιού που αποτελούν υπολείμματα λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας είναι το στέλεχος, τα φύλλα, η αρσενική ταξιανθία, τα βράκτια και ο σπάδικας.^[12]

Βαγάση Ζαχαροκάλαμου

Η βαγάση από ζαχαροκάλαμο αποτελεί ένα από τα κυριότερα αγροτικά υπολείμματα και είναι η ίνα που προκύπτει μετά την εξαγωγή των χυμών του ζαχαροκάλαμου, όταν η εναπομείνουσα ίνα συμπιέζεται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλής πίεσης. Χρησιμοποιείται κυρίως από τα εργοστάσια ζάχαρης ως καύσιμο αλλά και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, προϊόντων με βάση τη ζύμωση όπως ένζυμα, βιοαιθανόλη, οργανικά οξέα, αλκαλοειδή, ζωοτροφές εμπλουτισμένες με πρωτεΐνες και αντιβιοτικά. Επίσης χρησιμοποιείται σαν πρώτη ύλη στο 20% της παραγωγής χαρτιού, αφού καταναλώνεται λιγότερη ενέργεια σε σχέση με τη διαδικασία πολτοποίησης του ξύλου, για τη δημιουργία χάρτινων προϊόντων. Δεδομένου ότι πρόκειται για προϊόν δευτερεύουσας επεξεργασίας, δεν απαιτεί επιπλέον καλλιεργήσιμη γη και δεν επηρεάζει τις δασικές περιοχές. Η βαγάση περιέχει 50% κυτταρίνη, 25% ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Επίσης αποτελείται από 50% α-κυτταρίνη, 30% πεντοζάνη και 2.4% τέφρα. Λόγω του χαμηλού ποσοστού τέφρας, θεωρείται πως έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα αγροτικά υπολείμματα, όπως το άχυρο από ρύζι και σιτάρι (17,5% και 11,5% τέφρα αντίστοιχα).^[14]

1.3.3 Δασικά Υπολείμματα

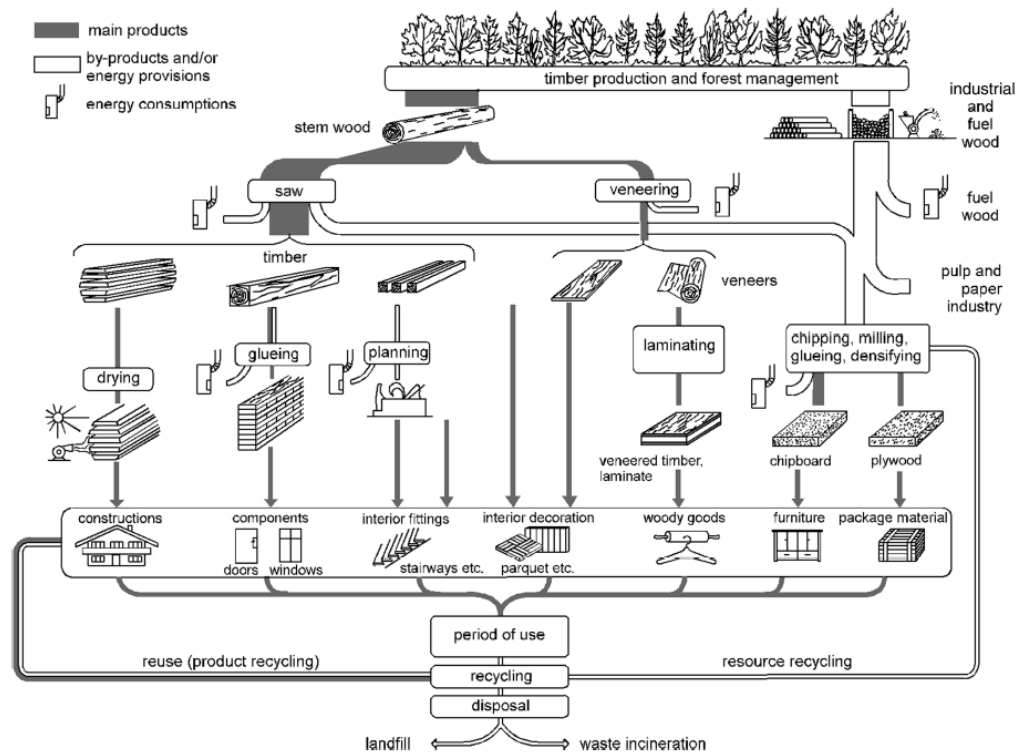
Υπολείμματα υλοτομίας

Τα υπολείμματα από την υλοτομία περιλαμβάνουν κλαδιά, ρίζες, φύλλα, κορυφές δέντρων καθώς και κλαδιά δέντρων τα οποία έχουν καταστραφεί από ασθένειες, πυρκαγιές και έντομα. Όλα αυτά τα υπολείμματα συνήθως αφήνονται στα δάση αναξιοποίητα, κυρίως λόγω της χαμηλής ζήτησης, αφού περιέχουν μεγάλα ποσοστά υγρασίας και η μεταφορά τους είναι δύσκολη αλλά και ακριβή. Παρόλα αυτά σε κάποιες χώρες όπως η Σουηδία παραλαμβάνουν τέτοιου είδους δασικά υπολείμματα υπό τη μορφή ροκανιδιών, που είναι πιο εύκολα διαχειρίσιμα, σε ποσότητες περίπου 300 kg/m³ και τα οποία προορίζονται για βιομηχανική αλλά και οικιακή χρήση. Στο Μπουτάν επίσης, τα δασικά υπολείμματα έχουν μεγάλη ζήτηση στη βιομηχανία ανθρακασβεστίου ή αλλιώς ακετυλιδίου του ασβεστίου (CaC₂). Το ακετυλιδίου του ασβεστίου παράγεται βιομηχανικά με χρήση του οξειδίου του ασβεστίου και του κοκ. Έτσι λόγω των αυξημένων απαιτήσεων σε κοκ, τα δασικά υπολείμματα συχνά μετατρέπονται σε ξυλάνθρακα, ο οποίος μεταπωλείται στις βιομηχανίες παραγωγής ανθρακασβεστίου.^[9]

Ξυλουργικά υπολείμματα

Τα υπολείμματα της βιομηχανίας ξύλου (πριονίδι, πούδρα, ξακρίδια), χρησιμοποιούνται αρκετά, λόγω του ότι είναι καθαρά, ομοιόμορφα και περιέχουν χαμηλά ποσοστά υγρασίας. Σύμφωνα με έκθεση του Υπουργείου Γεωργίας των Ηνωμένων Πολιτειών, μόνο για το 2010

παράχθηκαν περίπου 83,4 εκατομμύρια τόνοι υπολειμμάτων από την επεξεργασία ξύλου. Μεγάλο ποσοστό από αυτά τα υπολείμματα ανακτήθηκε και χρησιμοποιήθηκε άμεσα για την παραγωγή θερμότητας αλλά και ηλεκτρικής ενέργειας ή για την παραγωγή ξυλάνθρακα και πέλλετ. Το Υπουργείο Γεωργίας, Υδάτων και Περιβάλλοντος της Αυστραλίας, παρουσίασε μια έκθεση για τις μελλοντικές ευκαιρίες για τη χρήση των δασικών και ξυλουργικών υπολειμμάτων καθώς και εκτιμήσεις για την παραγωγή και χρήση των υπολειμμάτων αυτών το 2050.^[15] Σύμφωνα με την έκθεση αυτή το 2050 περίπου 5,6 εκατομμύρια τόνοι υπολειμμάτων θα είναι διαθέσιμοι για περαιτέρω χρήση από τα 28,6 εκατομμύρια κυβικά μέτρα ξυλείας που θα παραχθούν συνολικά, ενώ 1,2 εκατομμύρια τόνοι υπολειμμάτων θα είναι υψηλής ποιότητας και κατάλληλα για παραγωγή ροκανιδιών και τα υπόλοιπα 4,4 εκατομμύρια τόνοι χαμηλής ποιότητας. Σημαντικό αποτελεί το γεγονός πως το 90% των ξυλουργικών υπολειμμάτων αναμένετε να αξιοποιηθεί με κάποιον τρόπο. ^[16]

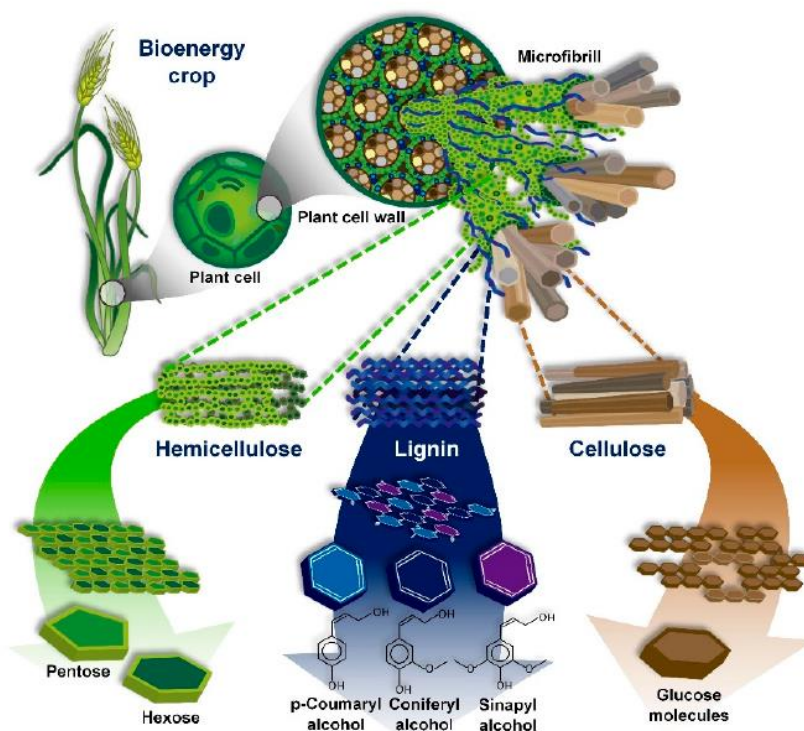


Σχήμα 1.7 Διάγραμμα ροής βασικών προϊόντων και παραπροϊόντων του ξύλου. ^[16]

1.4 Δομή Λιγνοκυτταρινούχας Βιομάζας

1.4.1 Εισαγωγή

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελεί το βασικό συστατικό των τοιχωμάτων όλων των φυτών. Τα φυτά κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης τους, δημιουργούν τοιχώματα τα οποία έχουν διαφορετικούς ρόλους, απαντώνται μόνο στα φυτικά κύτταρα και περιβάλλουν την κυτταρική μεμβράνη. Το πρωτογενές τοίχωμα, είναι το πρώτο που σχηματίζεται, είναι εύκαμπτο και λεπτό, ενώ αποτελείται από κυτταρίνη η οποία οργανώνεται σε μικροϊνίδια τα οποία είναι προσανατολισμένα σε στρώσεις και συνδέονται μεταξύ τους μέσω πηκτινών ενώ στην επιφάνεια τους συνδέονται οι ημικυτταρίνες. Κατά την ολοκλήρωση της ανάπτυξης του κυττάρου, το πρωτογενές τοίχωμα υφίσταται πάχυνση δημιουργώντας το δευτερεύον κυτταρικό τοίχωμα. Το δευτερογενές τοίχωμα είναι άκαμπτο, παρέχει αντοχή σε θλίψη και αποτελείται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη.^[17]



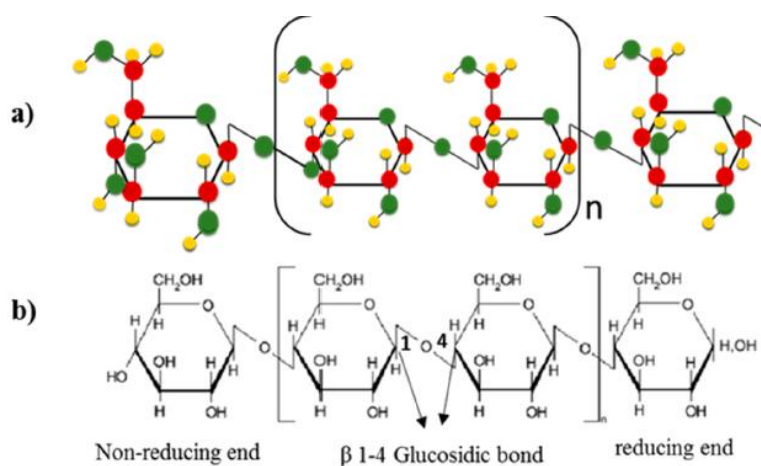
Σχήμα 1.8 Δομή της Λιγνοκυτταρινούχας Βιομάζας.^[17]

Η κυτταρίνη αποτελεί το βασικό δομικό συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών και είναι υπεύθυνη για την μηχανική τους αντοχή, ενώ τα μακρομόρια της ημικυτταρίνης είναι επαναλαμβανόμενα πολυμερή από πεντόζες και εξόζες. Η λιγνίνη αποτελείται από τρεις αρωματικές αλκοόλες (κονιφερλική αλκοόλη, σιναπλική αλκοόλη, π-κουμαρλική

αλκοόλη), οι οποίες παράγονται μέσω μιας βιοσυνθετικής διαδικασίας και δημιουργούν ένα 'τοιχός προστασίας' γύρω από την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη.^[18]

1.4.2 Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι ένα εξαιρετικά σταθερό γραμμικό πολυμερές της γλυκόζης και το μήκος της μπορεί να φτάσει τα 12.000 μόρια γλυκόζης. Ο δισακχαρίτης κελλοβιόζη, αποτελείται από δύο μόρια γλυκόζης, ενωμένα με β-1,4-γλυκοζιτικό δεσμό και αποτελεί την επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς. Τα μόρια της κυτταρίνης συγκρατούνται ενδομοριακά με δεσμούς υδρογόνου αλλά και διαμοριακά μεταξύ των υδροξυλίων γειτονικών μορίων, γεγονός που αυξάνει την ακαμψία της κυτταρίνης και την καθιστά αδιάλυτη και ανθεκτική στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Οι αλυσίδες της κυτταρίνης ενώνονται σε ομάδες των 36 με δεσμούς υδρογόνου και σχηματίζουν μια υπερμοριακή δομή η οποία είναι γνωστή ως μικροϊνίδιο. Αυτοί οι δεσμοί υδρογόνου είναι υπεύθυνοι για τον μεγάλο βαθμό προσανατολισμού, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται περιοχές μεγάλης τακτοποίησης που ονομάζονται κρυσταλλικές, με βαθμό κρυσταλλικότητας περίπου 70% και οι οποίες παρεμβάλλονται από περιοχές μικρότερης τακτοποίησης, τις άμορφες. Η δραστηριότητα της κυτταρίνης, εξαρτάται από τα ελεύθερα υδροξύλια που έχει. Καθώς οι κρυσταλλικές περιοχές δεν έχουν ελεύθερα υδροξύλια, οι άμορφες περιοχές αποτελούν τα σημεία χημικής και βιοχημικής μετατροπής.^[19]

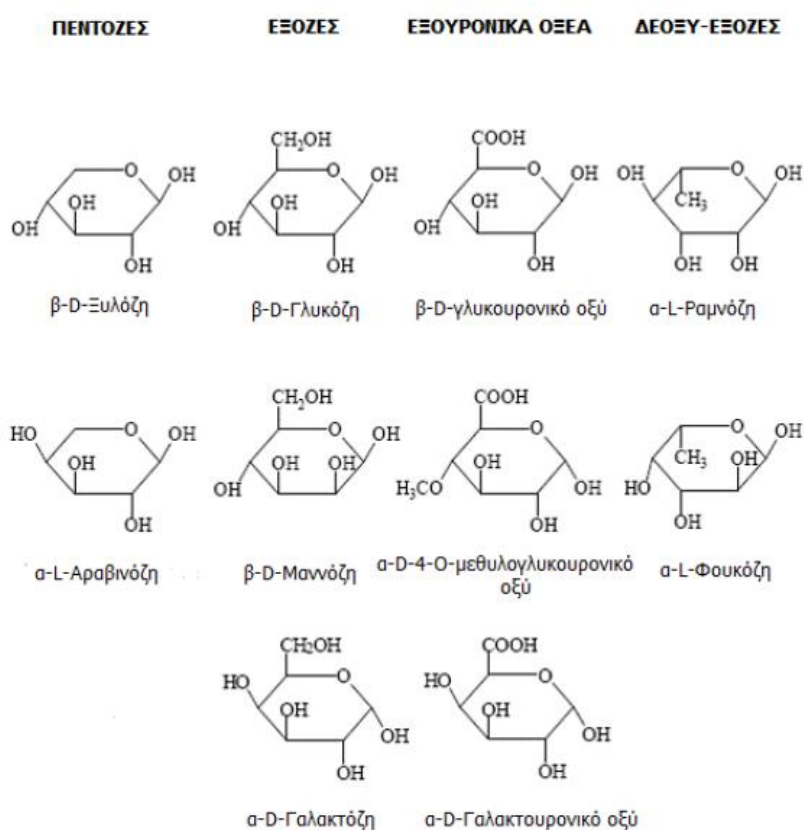


Σχήμα 1.9 α) Τρισδιάστατη δομή της Κυτταρίνης. β) Δομή Κυτταρίνης.^[20]

1.4.3 Ημικυτταρίνη

Η ημικυτταρίνη είναι ένας διακλαδιζόμενος ετεροπολυσακχαρίτης. Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη είναι άμορφη και έχει μικρότερο βαθμό πολυμερισμού, ενώ είναι διαλυτή σε βασικά διαλύματα και υδρολύεται εύκολα με οξέα. Αποτελείται κυρίως από πεντόζες – C5 σάκχαρα (ξυλόζη, αραβινόζη) και περιέχει μικρά ποσοστά εξοζών – C6 σάκχαρα (γαλακτόζη, γλυκόζη, μανόζη) και ουρονικών οξέων (γλυκουρονικό, γαλακτουρονικό). Ανάλογα με το είδος της βιομάζας, παρατηρούνται και διαφορετικές μορφές ημικυτταρινών. Έτσι στα αγγειόσπερα, το άχυρο και τα γρασίδια υπάρχουν οι ξυλάνες, στα γυμνόσπερμα τις μαννάνες και γλυκομαννάνες, καθώς και τις ξυλογλυκάνες κ.α.^[18]

Οι ξυλάνες είναι αυτές που απαντώνται πιο συχνά στη φύση και αποτελούνται από έναν σκελετό με μονάδες D-ξυλόζης, ενωμένων με β-1, 4-γλυκοζιτικό δεσμό και με μικρές πλευρικές αλυσίδες από μόρια σακχάρων. Λόγω αυτών των πλευρικών αλυσίδων, δεν αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των πολυμερών της ξυλάνης, με αποτέλεσμα η ημικυτταρίνη να είναι άμορφη και να υδρολύεται πιο εύκολα. Ένα ποσοστό των μονάδων ξυλόζης έχουν ακετυλιωμένο τον C-2 ή τον C-3. Αυτό το ποσοστό εξαρτάται από το είδος της βιομάζας, με τα αγγειόσπερμα, δηλαδή τα ανθοφόρα φυτά να περιέχουν αρκετές οξικές ομάδες, ενώ τα γυμνόσπερμα να έχουν λίγο ή καθόλου οξικό οξύ.^[19]



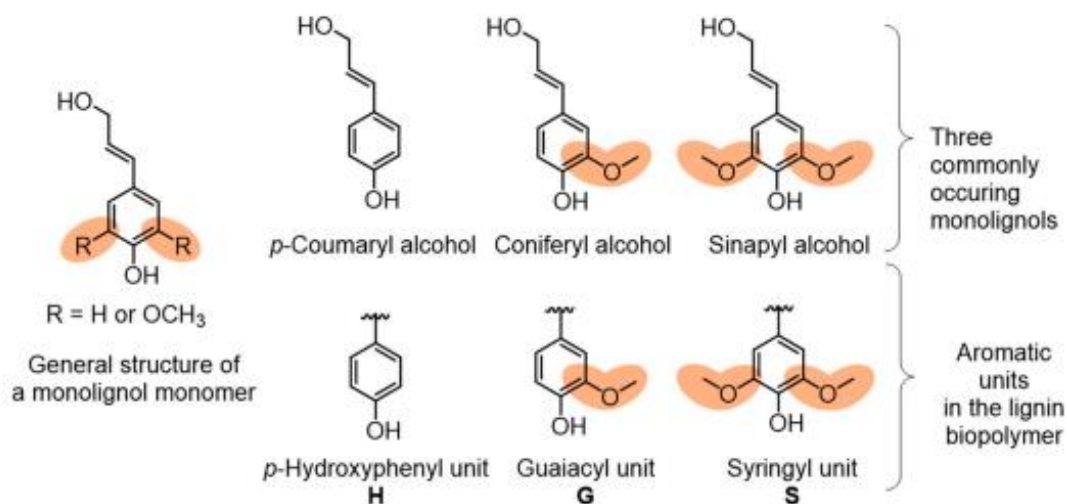
Σχήμα 1.10 Βασικότερα σάκχαρα ημικυτταρινών.^[19]

Οι μαννάνες διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τις γλυκομαννάνες με αναλογία γαλακτόζη:γλυκόζη:μαννόζη περίπου 0,1:1:4 και τις γαλακτομαννάνες με αναλογία γαλακτόζη:γλυκόζη:μαννόζη, 1:1:3. Πιο συχνά συναντώνται οι γαλακτογλυκομαννάνες, οι οποίες αποτελούνται από μια αλυσίδα β-D-γλυκόζης και β-D-μαννόζης, ενωμένες με β-1, 4-γλυκοζιτικό δεσμό. Οι πλευρικές ομάδες α-D-γαλακτόζης συνδέονται με την αλυσίδα με α-1,6-γλυκοζιτικό δεσμό.^[19] Οι εξόζες της αλυσίδας, δηλαδή η μαννόζη και η γλυκόζη, λόγω της ακετυλίωσης τους με τρία ή τέσσερα μόρια σακχάρου στη θέση C-2 και C-3, υδρολύονται εύκολα παρουσία οξέων και οι οξικές ομάδες μπορούν να απομακρυνθούν με αλκαλική κατεργασία.^[21]

Οι ξυλογλυκάνες συναντώνται κυρίως στα δικοτυλήδονα φυτά (βαλσαμόχορτο, καμέλια, ιβίσκος, μολόχα). Η αλυσίδα τους μοιάζει με αυτή της κυτταρίνης, καθώς έχει μόρια γλυκόζης ενωμένα με β-1, 4-γλυκοζιτικό δεσμό. Τα μόρια της γλυκόζης όμως στις ξυλογλυκάνες συνδέονται με άλλα σάκχαρα στον έκτο άνθρακα, όπως ο δεσμός α-1,4-με ξυλόζη, β-1,2- με γαλακτόζη, α-1,6- με ξυλόζη κ.α.^[22]

1.4.4 Λιγνίνη

Η λιγνίνη είναι το πιο περίπλοκο συστατικό των κυτταρικών τοιχωμάτων και σε σχέση με τα άλλα δύο βασικά συστατικά (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη), βρίσκεται σε μικρότερες ποσότητες (περίπου 10-25% του συνολικού βάρους της βιομάζας). Είναι ένα τρισδιάστατο ακανόνιστο πολυμερές, το οποίο δρα ως κόλλα γεμίζοντας τα κενά γύρω από την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη και απαρτίζεται από μονάδες φαινυλοπροπανίου συνδεδεμένες με αιθερικούς δεσμούς μεταξύ των υδροξυλίων ή μέσω του προπανίου, είτε μέσω των φαινολικών δακτυλίων.^[18] Οι βασικές ομάδες φαινυλοπροπανίου είναι το π-υδροξυ-φαινυλο-προπάνιο (κουμαρυλική ομάδα ή H), τα 3-μεθοξυ- (γουαϊακυλική ομάδα ή G) και 3,5 μεθόξυ- (συρινγκυλική ομάδα, S) υποκατεστημένα παράγωγα του. Οι αναλογίες αυτών των παραγώγων διαφέρουν, ανάλογα με το είδος της βιομάζας, με της μονάδες S και G να συναντώνται στα αγγειόσπερα, ενώ τη μονάδα G στα γυμνόσπερμα. Η λιγνίνη κατανέμεται σε όλο το δευτέρων τοίχωμα, ενώ τη μεγαλύτερη συγκέντρωση παρουσιάζει στη μεσοκυττάρια στρώση (middle lamella). Η μεσοκυττάρια στρώση είναι το πρώτο στρώμα που σχηματίζεται και αποτελεί το εξωτερικό τοίχωμα του κυττάρου, το οποίο και μοιράζεται από κοινού στα γειτονικά κύτταρα. Η λιγνίνη είναι υδρόφοβη και λόγω των αιθερικών δεσμών δεν μπορεί να αποσυντεθεί από της περισσότερους οργανισμούς. Γι' αυτό το λόγο δρα ως ενισχυτικός παράγοντας και προστατεύει το κύτταρο από μύκητες και παθογόνους μικροοργανισμούς.^[19]



Σχήμα 1.11 Δομή λιγνίνης.^[23]

Η απομόνωση της λιγνίνης παρουσιάζει εξαιρετικές δυσκολίες και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται επιφέρουν αλλαγές στη δομή της φυσικής λιγνίνης. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος απομόνωσης της λιγνίνης είναι αυτή που εφάρμοσε πρώτος ο Klason, χρησιμοποιώντας θειικό οξύ. Αν και ήταν ήδη γνωστό ότι το θειικό οξύ περιεκτικότητας 70% υδρολύει την κυτταρίνη, ο Klason και άλλοι ερευνητές, μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης του οξέος, της θερμοκρασίας αλλά και του χρόνου κατεργασίας σε διάφορα είδη φυτών. Η λιγνίνη που απομονώνεται με αυτή τη μέθοδο ονομάζεται λιγνίνη Klason.^[24] Η ηπιότερη μέθοδος απομόνωσης της λιγνίνης, είναι η εκχύλιση με ουδέτερους οργανικούς διαλύτες. Έτσι μπορεί να παραληφθεί η ενζυματική λιγνίνη, η οποία παρασκευάζεται με εκχύλιση και ενζυμική υδρόλυση των πολυσακχαριτών και πλησιάζει αρκετά τη φυσική λιγνίνη που υπάρχει στη βιομάζα και η λιγνίνη Bjorkman (ή Milled Wood Lignin-MWL), η οποία παρασκευάζεται με εκχύλιση σκόνης ξύλου, με δοξάνιο ή τολουόλιο.^[21]

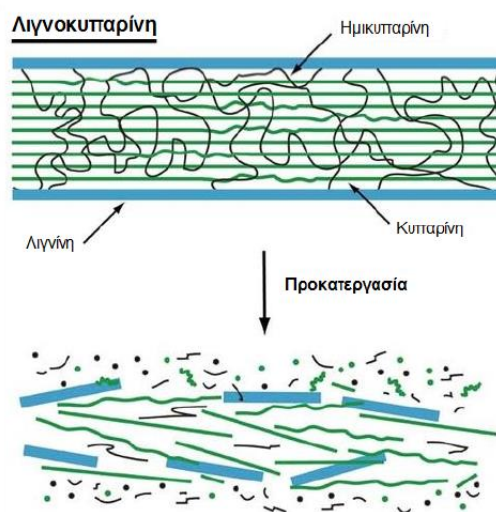
Πίνακας 1.2 Σύσταση βασικών ειδών λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας.^[19]

Πηγή	Γλυκάνη	Ξυλάνη	Γαλακτάνη	Αραβινάνη	Λιγνίνη	Μαννάνη	Εκχυλίσμα	Τέφρα
Καλαμπόκι (Στέλεχος)	36.4	18.0	1.0	3.0	16.6	0.6	7.3	9.7
Καλαμπόκι (Στέλεχος & «κόνος»)	40.9	21.5	1.0	1.8	16.7			6.3
Σιτάρι (άχυρο)	38.2	21.2	0.7	2.5	23.4	0.3	13.0	10.3
Ρύζι (άχυρο)	34.2	24.5			11.9		17.9	16.1
Tall fescue	23.4	13.8	1.1	2.9	12.6	0.3	19.8	10.6
Switchgrass	31.0	20.4	0.9	2.8	17.6	0.3	17.0	5.8
Bagasse								

1.5 Προκατεργασία Λιγνοκυτταρινούχας Βιομάζας

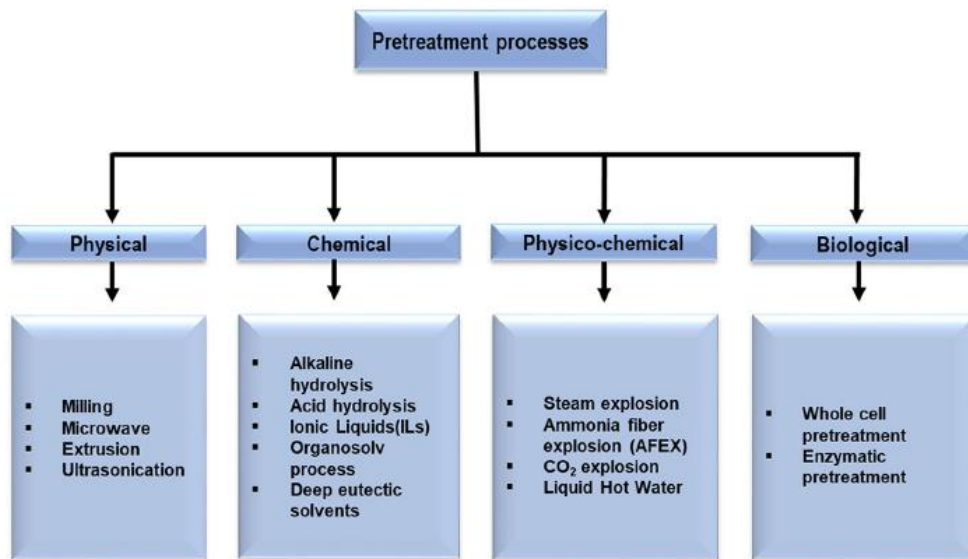
1.5.1 Εισαγωγή

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα έχει μια πολύπλοκη δομή όπως παρατηρήσαμε στο κεφάλαιο 1.4. Η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη εσωκλείονται σε μια μήτρα από λιγνίνη, η οποία λόγω της υδροφοβικότητας της λιγνίνης εμποδίζει την διέλευση του νερού και δεν επιτρέπει στα ένζυμα που εκκρίνουν διάφοροι μικροοργανισμοί να πλησιάσουν τους πολυσακχαρίτες. Αυτοί οι αμυντικοί μηχανισμοί προσδίδουν ανθεκτικότητα στη βιομάζα έναντι βιομηχανικών διεργασιών μετατροπής της, όπως για παράδειγμα η μετατροπή της βιομάζας σε προϊόντα ζύμωσης. Βασικός στόχος της προκατεργασίας της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας είναι η απομάκρυνση της ημικυτταρίνης ή και της λιγνίνης, σε κάποιες περιπτώσεις η ελάττωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης και η αύξηση της επιφάνειας έτσι ώστε να είναι πιο εύκολη η μετατροπή των σακχάρων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.11.^[4]



Σχήμα 1.12 Σκοπός της προκατεργασίας.^[19]

Η διαδικασία της προκατεργασίας αποτελεί ένα σημαντικό αν και δαπανηρό βήμα για την περαιτέρω αξιοποίηση της βιομάζας, με ελάχιστο ποσοστό 20% του συνολικού κόστους μετατροπής, ενώ οι μέθοδοι προκατεργασίας μπορεί να είναι φυσικές χημικές, φυσικοχημικές και βιολογικές.^[4]



Σχήμα 1.13 Διάγραμμα ροής μεθόδων προκατεργασίας.^[4]

1.5.2 Μέθοδοι Προκατεργασίας

Φυσικές Μέθοδοι

Οι φυσικές μέθοδοι προκατεργασίας πραγματοποιούνται πάντα πριν από κάθε άλλη μέθοδο και κυρίως χρησιμοποιούνται για την μείωση του μεγέθους των σωματιδίων με σκοπό την αύξηση της επιφάνειας όπως και τη μείωση του βαθμού πολυμερισμού και της κρυσταλλικότητας.^[25] Οι βασικότερες φυσικές μέθοδοι είναι η άλεση, εκβολή ή εξώθηση, επεξεργασία με μικροκύματα και υπερήχους.

Χημικές Μέθοδοι

- *Όξινη Προκατεργασία*

Η προκατεργασία με οξέα βασίζεται στην ευαισθησία που παρουσιάζουν οι γλυκοζιτικοί δεσμοί της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης απέναντι στα οξέα, λόγω των υδροξονίων που απελευθερώνονται και σπάνε τις πολυμερικές αλυσίδες σε μονομερή. Τα οξέα που χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι ανόργανα όπως το θειικό οξύ, το φωσφορικό οξύ, το νιτρικό οξύ και το υδροχλωρικό οξύ αλλά και οργανικά όπως το μεθανικό οξύ, μηλεϊνικό οξύ και οξαλικό οξύ. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (<100°C), τα οξέα μπορούν να χρησιμοποιηθούν συμπυκνωμένα (30-70%), ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες (100 °C -250 °C) αραιά (0,1-10%).^[4]

- *Αλκαλική Προκατεργασία*

Η χρήση βάσεων για την προκατεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας έχει σκοπό την απομάκρυνση της λιγνίνης, καθώς αυτή διασπάται σε αλκαλικά διαλύματα, αλλά και την διόγκωση της κυτταρίνης με αποτέλεσμα την μείωση της κρυσταλλικότητάς της. Είναι πιο διαδεδομένη μέθοδος προκατεργασίας καθώς οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται παρέχουν πιο ήπιες συνθήκες. Στη μέθοδο αυτή γίνεται χρήση ανόργανων και οργανικών βάσεων όπως τα υδροξείδια του νατρίου, του καλίου του ασβεστίου και του αμμωνίου. Από αυτά το υδροξείδιο του νατρίου έχει μελετηθεί περισσότερο και έχει αποδειχτεί ότι δίνει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης της λιγνίνης και σακχαροποίησης της κυτταρίνης.^[26]

- *Ιοντικά Υγρά (Ionic Liquids)*

Τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται για την προκατεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας από το 2002 όπου και ο Swatloski et al. μελέτησαν την διαλυτοποίηση της κυτταρίνης σε αυτά. Τα ιοντικά υγρά είναι άλατα και αποτελούνται από ανιόντα και κατιόντα (κυρίως οργανικά), τα οποία μειώνουν την ενέργεια του πλέγματος της κρυσταλλικής μορφής με αποτέλεσμα να έχουν χαμηλό σημείο τήξης. Ανάλογα με το κατιόν, τα ιοντικά υγρά χωρίζονται σε παράγωγα: ιμιδαζολίου ($[(C_3N_2)X_n]^+$), πυριδινινίου ($[(C_5N)X_n]^+$), πυρρολιδινίου ($[(C_4N)X_n]^+$), αμμωνίου $[NX_4]^+$ και φωσφωνίου $[SO_3]^+$. Έχουν αρκετά πλεονεκτήματα καθώς μπορούν να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν και είναι μη πτητικά, μη τοξικά με μεγάλη θερμική και χημική σταθερότητα.^[27]

- *Οργανική Διαλυτοποίηση (Organosolv)*

Σε αυτές τις μεθόδους χρησιμοποιείται οργανικός διαλύτης με σκοπό την διαλυτοποίηση και απομάκρυνση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης, που έχει ως αποτέλεσμα την απομόνωση της κυτταρίνης. Κατά την διαδικασία διαλυτοποίησης αυξάνεται η επιφάνεια και οι πόροι της κυτταρίνης, και έτσι ενισχύεται η σακχαροποίηση της. Οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι η μεθανόλη, η ακετόνη, η αιθανόλη, οργανικά οξέα, ενώ συχνά προστίθενται και καταλύτες (ανόργανα οξέα, βάσεις και κάποια άλατα) για την μείωση της συνολικής θερμοκρασίας της προκατεργασίας και την αύξηση του ρυθμού διαλυτοποίησης.^[4]

Φυσικοχημικές Μέθοδοι

- *Έκρηξη Ατμού*

Σε αυτού του είδους την προκατεργασία, η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα υποβάλλεται σε υψηλής πίεσης κορεσμένο ατμό (0,69–4,83 Mpa) και σε θερμοκρασίες 160–260°C. Λόγω της εκτόνωσης του ατμού διαχωρίζονται οι ίνες της βιομάζας και η ημικυτταρίνη υδρολύεται σε γλυκόζη και ξυλόζη, οι οποίες απελευθερώνουν οξικό οξύ το οποίο δρα ως καταλύτης (αυτο-υδρόλυση).^[28] Για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας χρησιμοποιούνται διάφοροι καταλύτες όπως το θειικό οξύ και το διοξείδιο του θείου.

- *Έκρηξη ινών με αμμωνία (AFEX)*

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην προκατεργασία της βιομάζας με υγρή αμμωνία σε υψηλές πιέσεις (10-52 atm) και μέτριες θερμοκρασίες (25-90 °C) για 5-30 λεπτά. Η υψηλή πίεση και

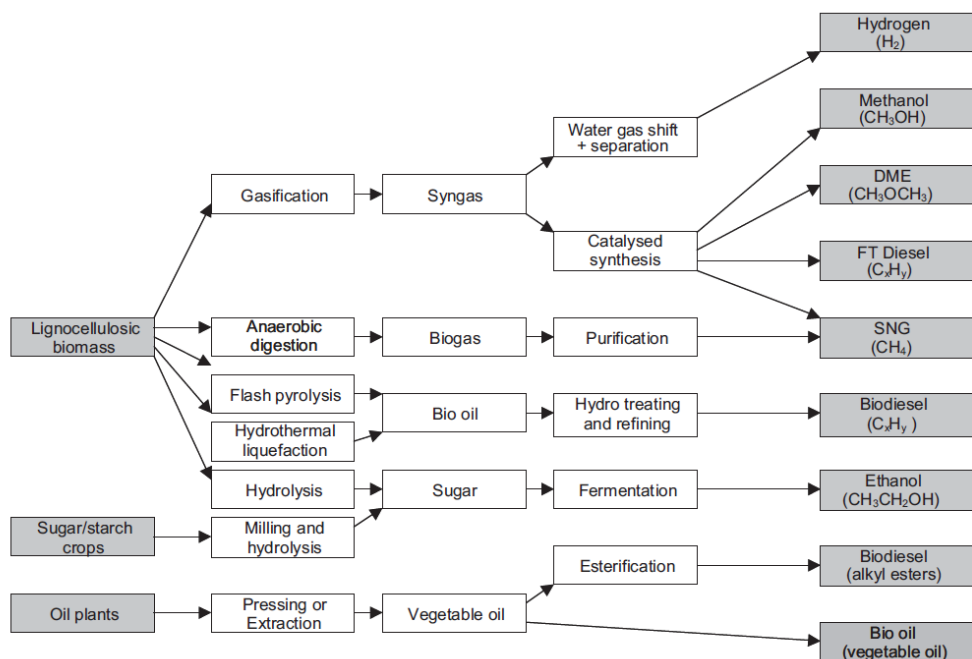
το συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών, προκαλεί διόγκωση στις βιομάζας και η γρήγορη απελευθέρωση της πίεσης διαταράσσει την ινώδη δομή της. Έτσι μειώνεται η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης και βελτιώνεται η προσβασιμότητα των ενζύμων. Από πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί προκύπτει ότι η συγκεκριμένη μέθοδος ενδείκνυται για λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα με χαμηλά ποσοστά λιγνίνης όπως τα αγροτικά υπολείμματα και τα ποώδη φυτά (άχυρο ρυζιού, καλαμπόκι, switch grass κ.α.).^[29]

1.6 Αξιοποίηση Λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας

1.6.1 Εισαγωγή

Τα αγροτικά παραπροϊόντα με κατάλληλες διεργασίες μπορούν να αξιοποιηθούν και να μετατραπούν σε βιοκαύσιμα ή σε χημικά προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας. Οι συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες για ανανεώσιμη και φθηνή πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας και προϊόντων, καθώς και η αύξηση του κόστους εξόρυξης και κατεργασίας των συμβατικών προϊόντων από πετρέλαιο, έχει οδηγήσει στην καλύτερη αξιοποίηση των καλλιεργήσιμων εκτάσεων, αλλά και στην βελτίωση υπαρχουσών τεχνολογιών και εύρεση καινούριων για τη βέλτιστη εκμετάλλευση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας.

Μια από τις βασικές διεργασίες επεξεργασίας της βιομάζας, αποτελεί η θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας, μέσω της θερμικής διάσπασης (πυρόλυση). Κατά την πυρόλυση, η οργανική μήτρα αποσυντίθεται, με θέρμανση απουσία οξυγόνου. Η διεργασία μπορεί να χωριστεί σε τρεις τύπου: την αργή πυρόλυση ή ανθρακοποίηση, τη ταχεία πυρόλυση και την ακαριαία πυρόλυση. Το υγρό προϊόν της ταχείας πυρόλυσης γνωστό και ως βιοέλαιο σχηματίζεται από τους συμπυκνώσιμους ατμούς, ενώ το εξανθράκωμα και τα μη συμπυκνώσιμα αέρια (CO_2 , CO , CH_4 , H_2) είναι τα κύρια προϊόντα της αργής πυρόλυσης.^[30]



Σχήμα 1.14 Διάγραμμα ροής μετατροπής λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας σε βιοκαύσιμα.^[31]

Το βιοέλαιο που παράγεται από την πυρόλυση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, είναι ένα σύνθετο μίγμα νερού και πάνω από 400 οργανικών χημικών ενώσεων. Λόγω της ταχείας συμπύκνωσης των προϊόντων διάσπασης, αλλά και του αποπολυμερισμού της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης, το μοριακό βάρος των συστατικών διαφέρει σημαντικά (από 18 g/mol το νερό έως 5000g/mol και πάνω οι πυρολυτικές λιγνίνες), με αποτέλεσμα να θεωρείται ασταθές στην αποθήκευση και μεταφορά του. Επίσης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν καύσιμο μεταφορών απευθείας, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε οξυγόνο, νερό, τέφρα, το υψηλό ιξώδες και της χαμηλής θερμογόνου δύναμης. Το βιοέλαιο πλέον μπορεί να αντικαταστήσει τα καύσιμα που προέρχονται από το πετρέλαιο και χρησιμοποιούνται σε boilers, μηχανές εσωτερικής καύσης κ.α., ενώ είναι λιγότερο τοξικό και πιο βιοαποικοδομήσιμο από άλλα καύσιμα.^[32]

Προσπάθειες έχουν γίνει και για την ταυτόχρονη σύνθεση βιοκαυσίμων, όπως οι E. Tomás-Rejó et al., οι οποίοι χρησιμοποίησαν ως πρώτη ύλη άχυρο σιταριού και με την ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης συνέθεσαν βιοαιθανόλη. Στη συνέχεια μέσω της ταχείας πυρόλυσης, με χρήση καταλύτη (zeolite HZSM-5), της λιγνίνης που βρίσκεται στην βιοαιθανόλη παρασκευάστηκε το βιοέλαιο.^[33] Επίσης οι de Wild et al. μέσω της οργανικής διαλυτοποίησης (Organosolv), απομόνωσαν τη λιγνίνη από άχυρο σιταριού και μέσω πυρόλυσης συνέθεσαν βιοέλαιο και εξανθράκωμα.^[34]

Το εξανθράκωμα είναι το κύριο προϊόν της αργής πυρόλυσης και είναι ένα σταθερό και πλούσιο σε άνθρακα στερεό. Η περιεκτικότητά του σε άνθρακα, είναι περισσότερη από ότι στην αρχική βιομάζα, με αποτέλεσμα να έχει μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα και μεγάλη θερμογόνο δύναμη. Έτσι η ενέργεια του εξανθράκωματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ίδια τη διεργασία πυρόλυσης της βιομάζας ή να αξιοποιηθεί ως καύσιμο για την παραγωγή

ενέργειας.^[8] Επίσης μπορεί να βελτιώσει τις ιδιότητες του εδάφους, αυξάνοντας το pH, ενεργοποιώντας τη μικροβιακή δραστηριότητα του εδάφους και παρέχοντας θρεπτικά συστατικά όπως K, N, P.^[35] Τέλος έχει την ικανότητα να δεσμεύει τους ρύπους από το έδαφος, το νερό και αέρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα, λειτουργώντας ως προσροφητικό υλικό.^[36]

Η ανάγκη χρήσης πιο φιλικών προς το περιβάλλον διεργασιών έχουν οδηγήσει τους ερευνητές τα τελευταία χρόνια στην μελέτη εναλλακτικών μεθόδων παραγωγής χημικών προϊόντων και υλικών. Μια από αυτές είναι η εκμετάλλευση της υπολειμματικής λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας ως πηγή άνθρακα αλλά και άλλων στοιχείων, για την σύνθεση νανοϋλικών και συγκεκριμένα κβαντικών τελειών άνθρακα καθώς και της νόθευσης τους.

1.6.2 Προϊόντα Κυτταρίνης

- *Βιοαέριο*

Η κυτταρίνη των αγροτικών υπολειμμάτων χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοκαυσίμων και θεωρείται σημαντική πρώτη ύλη. Η αναερόβια χώνευση αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο για την παραγωγή βιοαερίου από την βιολογική αποδόμηση της οργανικής ύλης σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Σε σύγκριση με την καύση, την πυρόλυση και την αεριοποίηση παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα καθώς είναι μια απλή και φθηνή μέθοδος, χωρίς ενεργειακές απαιτήσεις και με πολύ λιγότερες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.^[12]

- *Βιοϋδρογόνο*

Βιοϋδρογόνο είναι το υδρογόνο το οποίο παράγεται από βιολογικές μεθόδους. Η κυτταρίνη των αγροτικών υπολειμμάτων αποτελεί μια σημαντική ανανεώσιμη πηγή υδρογόνου, με αποδόσεις πολύ υψηλότερες από αυτές των υδρογονανθράκων. Οι Nasirian et al. χρησιμοποίησαν μια προκατεργασία με θειικό οξύ για την σύνθεση βιοϋδρογόνου από σιτάρι.^[37] Ανάλογα με την προκατεργασία αλλά και με τη μέθοδο σύνθεσης (υδρόλυση-ζύμωση, σακχαροποίηση-ζύμωση), παρατηρείται και διαφορά στην απόδοση, ενώ η οικονομική παράμετρος αποτελεί σημαντικό στοιχείο στις επιλογές των μεθόδων.

- *Βιοαιθανόλη*

Η βιοαιθανόλη είναι ένα πτητικό, εύφλεκτο και άχρωμο υγρό καύσιμο και προέρχεται από αγροτικές πρώτες ύλες όπως άχυρο, ζαχαροκάλαμο, δημητριακά κ.α. Ανάλογα με την προέλευση της μπορεί να είναι 1^{ης} γενιάς (συμβατική) και προέρχεται από υποστρώματα εδώδιμων καλλιεργειών ή 2^{ης} γενιάς (προηγμένη), όπου παράγεται από υποστρώματα μη εδώδιμης κυτταρινούχας βιομάζας. Ως βιοκαύσιμο αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη πηγή ενέργειας, ενώ αξιοποιείται σε πλήθος βιοχημικών, φαρμακευτικών και βιομηχανικών προϊόντων. Η παραγωγή της βιοαιθανόλης πραγματοποιείται σε στάδια: προκατεργασία, υδρόλυση, ζύμωση και απόσταξη. Οι Nasirian et al. μελέτησαν μια συνδυαστική μέθοδο, χρησιμοποιώντας καταλυτικές και βιοτεχνολογικές διεργασίες, για την σύνθεση βιοαιθανόλης από το μεταβολισμό των μικροοργανισμών *Kluyveromyces Marxianus* και *Ogataea Polymorpha*.^[37]

- *Βιοντίζελ*

Το βιοντίζελ είναι οι μεθυλεστέρες ή αιθυλεστέρες λιπαρών οξέων που προέρχονται από οργανική πρώτη ύλη και μπορεί να παραχθεί από σπορέλαια, όπως ελαιοκράμβη, σόγια, κοκκοφοίνικα, βαμβάκι κ.α. με τη διεργασία της μετεστεροποίησης, όπου οι πολτοποιημένοι καρποί αντιδρούν με μικρές ποσότητες μεθανόλης παρουσία καταλύτη. Η ενζυμικά καταλυόμενη μετεστεροποίηση (κυρίως με χρήση λιπασών) είναι μια μέθοδος με αρκετά πλεονεκτήματα, καθώς είναι εύκολη η ανάκτηση της γλυκερίνης.^[38] Επίσης οι Karlsson et al. μελέτησαν μια συνδυαστική μέθοδο για την σύνθεση βιοντίζελ και βιοαερίου, από φλοιό φιστικιού, με τη χρήση του μύκητα *Aspergillus niger*.^[39]

Αρκετά είναι και τα πολυμερή προϊόντα της κυτταρίνης όπως η αναγεννημένη κυτταρίνη (σελοφάν), η οποία χρησιμοποιείται για την παραγωγή φιλμ, ινών υψηλών αντοχών κ.α.^[40], οι εστέρες και οι αιθέρες κυτταρίνης, οι οποίοι αποτελούν πρώτες ύλες για την παραγωγή βερνικιών και πλαστικών, καθώς και η μικροκρυσταλλική κυτταρίνη, η οποία δρα σαν σταθεροποιητής στη φαρμακευτική και στη βιοχημεία.^[41] Επίσης, μέσω του υδρολυτικού απο-πολυμερισμού της κυτταρίνης, παράγεται γλυκόζη μέσω της οποίας παράγεται πληθώρα προϊόντων, όπως η υδροξυμεθυλφουρφουράλη, από την οποία συντίθενται πολυεστέρες και πολυαμίδια, οργανικά οξέα, τα οποία αποτελούν την τρίτη μεγαλύτερη κατηγορία μεταξύ των βιολογικών προϊόντων και θεωρούνται βασικά χημικά δομικά στοιχεία και μπορούν να παραχθούν με μικροβιακή επεξεργασία κ.α.^[42]

1.6.3 Προϊόντα Ημικυτταρίνης

- *Φουρφουράλη*

Τα πολυμερή της ημικυτταρίνης, όταν υδρολυθούν στα μονομερή τους δίνουν πεντόζες και εξόζες. Κατά την όξινη καταλυτική αφυδάτωση των πεντοζών και συγκεκριμένα της ξυλόζης παράγεται η φουρφουράλη. Μπορεί να μετατραπεί σε μια μεγάλη ποικιλία πολυμερών, καυσίμων και άλλων χημικών ουσιών. Η υδρογόνωση της δίνει την φουρφουρυλική αλκοόλη (FAL), η οποία χρησιμοποιείται για την παραγωγή ρητίνης φουρανίου και έχει εφαρμογές σε θερμοσκληρυνόμενες σύνθετες μήτρες πολυμερούς, τσιμέντα, κόλλες, ρητίνες χύτευσης και επικαλύψεις. Η υδρογόνωση της φουρφουρυλικής αλκοόλης, δίνει την τετραϋδροφουρφουρυλική αλκοόλη (THFA), η οποία χρησιμοποιείται στη γεωργία σαν βοηθητικό μέσο των ζιζανιοκτόνων.^[43] Επίσης η ημικυτταρίνη στην πολυμερισμένη της μορφή αξιοποιείται στην παραγωγή χαρτοπολτού, συμβάλλοντας στην καλύτερη ποιότητα του προϊόντος.

Πίνακας 1.3 Προϊόντα από ημικυτταρίνη.^[12]

S. No	Type of agricultural residues	Extraction technique	Mode of action	Products recovered	Yield	Application
1.	Sugarcane bagasse	Microwave hydrothermal liquefaction	Break hydrogen bonds in cellulose for reducing the crystallinity and increasing the specific surface area, all of which can improve the hydrolysis efficiency	HMF	8.1 wt%	Food additives
2.	Lignocellulosic materials	Ultrasound assisted acid hydrolysis	Increase the convection and acoustic Cavitation leads to the production of highly reactive radicals	Furfural	Rice husk-3.64% Sugarcane straw - 4.99% 82.45%	Solvent for the refining of lubricating oils and diesel Fuels, for the production of plastics, and agrochemicals
3.	Kans grass, sugarcane bagasse, wheat Straw	Fractional hydrolysis and fermentation	Breaks down cellulose and hemicellulose polymers into their six and five carbon sugar monomers	Ethanol		Platforms for different chemicals and fuel productions
4.	Wheat straw	Microwave assisted acid pretreatment	Application of heat with hot water or steam weakens h-bonding and water dissociates into hydronium and hydroxide ions	Furfural and HMF	Furfural - 84.01% Hmf - 76.42%	Platforms for different chemicals and fuel productions
5.	Aspenwood sawdust, Sugarcane trash	Microwave-assisted pressurized hot water system	Formation of hydronium and hydroxyl ions turning water to behave like polar and a polar solvent deconstruct the lignocellulosic matrix	Xylan	Aspenwood sawdust - 66% Sugarcane trash - 50%	Gels, Films, adhesives, coatings
6.	Rice straw and wood chops	Acid or alkali pretreatment Catalytic conversion, CrCl ₃ ·6H ₂ O - catalyst	Separate hemicellulose from biomass Separate the cellulose and lignin enhancing the	HMF	50%	Biofuels and chemicals, food improvement agent
7.	Rice straw	Steam explosion	High pressure Steams into the fibers and released from the closed pore in the form of air, which causes mechanical fracture on fiber	Furfural	375 g/kg	Chemical solvent, demand in the plastic, food, pharmaceutical, and agricultural Industries
8.	Rice straw	Hydrolysis Acid catalyst Liquid phase reforming	Breaks down cellulose and hemicellulose polymers into their six and five carbon sugar monomers	Furfural	35.19%	Chemical raw material For pesticides, pharmaceuticals, food additives
9.	Rice husk	Acid hydrolysis	Breaks down cellulose and hemicellulose polymers into their six and five carbon sugar monomers	Furfural	8.9%	Solvents for various industrial Applications
10.	Wheat straw	Microwave	Break hydrogen bonds in cellulose for reducing the crystallinity and increasing the specific surface area, all of which can enhance the efficiency of hydrolysis	Furfural, HMF	Furfural - 66%, Hmf - 3.4%	Fungicides, transportation fuels, gasoline additives

1.6.4 Προϊόντα Λιγνίνης

Η αξιοποίηση της λιγνίνης σε αντίθεση με της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης, είναι αρκετά περιορισμένη, καθώς δεν έχουν αναπτυχθεί διεργασίες για την βιομηχανική εκμετάλλευση της και την σύνθεση προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Παρόλα αυτά γίνονται πολλές μελέτες για την σύνθεση διάφορων προϊόντων όπως διάφορα αλκάνια,^[44,45] αλδεΐδες^[46] και αρωματικοί υδρογονάνθρακες.^[47]

- *Βιοπολυμερή*

Η απομονωμένη λιγνίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την παραγωγή βιοπολυμερών, όπως οι φαινολικές ρητίνες, τα πολυ-υδρόξυ αλκανικά (Polyhydroxyalkanoates - PHAs), οι πολυουρεθάνες κ.α.^[48]

Πίνακας 1.4 Προϊόντα από λιγνίνη.^[12]

S. No.	Type of agricultural residues	Pretreatment technique/process involved	Mode of action	Products recovered	Yield	Application
1.	Lignin rich stream from ethanol production plant	Hydrothermal liquefaction Two steps solvent extraction	Convert lignocellulosic Biomass mostly into a liquid fraction by using solely hot compressed water, or mixtures of water, Co-solvents and chemicals	Biocrude	65.7%	Fuel
2.	Organosolv lignin	Mechanochemical oxidation	Oxidation of lignin model compounds and lignin induce simultaneously structural changes in the biomacromolecule and to Trigger a mechanically-induced lignin depolymerization route	Phenolic compounds	95%	Agrochemical and fine chemical industries
3.	Lignocellulosic biomass	Hydrogenation Extraction by biomass-derived solvent, γ -valerolactone (gvl)	Carbon-carbon or carbon-heteroatom Bonds are cleaved, generally in the presence of a homogeneous or heterogeneous catalyst	Phenolic compounds	76.41%	Low value material applications
4.	Alkali lignin	Depolymerization	Cleavage of the 1,4 β -glycosidic bonds to form either cellobioses Or glucose	Phenols	28.5%	Production of phenolic resins, animal nutrition
5.	Alkali lignin	Fast pyrolysis	Addition of nickel formate (Fixed Bed Reactor)	Liquid yield Alkyl phenols	30.20 wt % 13.25%	Important precursors in various fields like pesticide formulations, Detergents, as additives for fuels and lubricants, polymers
6.	Kraft lignin	Extraction by centrifugation	Lignin-degrading strain pandoraea sp. ISTKB	Polyhydroxyalkanoate (pha)	66%	Packaging, plastic Processing, cosmetics, food and agriculture, medical, and Biomaterials
7.	Lignin	Depolymerization	Deconstruction of the solid lignocellulosic material into reactive intermediates that can be used as building blocks for fuels and chemicals	Monomeric phenols	47 wt%	Dispersants
8.	Kraft lignin	Catalytic hydrotreatment	Depolymerization	Monomer Yield Alkylphenolics and guaiacolics	28 wt% 76%	Carriers for pesticides and fertilizers, carbon fibers, blends with thermoplastic polymers
9.	Black-liquor lignin	Microwave Acidic solvolysis	Microwave magnetic field Make certain chemical bonds volatility and fracture in the Microwave field, leading to the degradation of lignin in a moderate Condition.	Bio oil	64.08%	Fuel

- *Φαινολικές Ενώσεις*

Η λιγνίνη στη βιομάζα, είναι η κύρια πηγή ενώσεων φαινολικού χαρακτήρα, οι οποίες μπορούν να παραχθούν μέσω πυρόλυσης των μονομερών και ολιγομερών φαινόλων. Οι de Wild et al. απομόνωσαν την λιγνίνη μέσω οργανικής διαλυτοποίησης και στη συνέχεια συνέθεσαν φαινολικό βιοέλαιο και εξανθράκωμα από την πυρόλυση της.^[34] Επίσης οι Dong et al. μελέτησαν την σύνθεση φαινολικών ενώσεων μέσω της χρήσης της μεθόδου έκρηξης ατμού για την προκατεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, καταλήγοντας στην 2-μεθόξυ-4-βινυλοφαινόλη.^[49]

2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΚΒΑΝΤΙΚΕΣ ΤΕΛΕΙΕΣ ΆΝΘΡΑΚΑ (CQDs)

2.1 Εισαγωγή

Μεγάλο ενδιαφέρον συγκεντρώνεται τα τελευταία χρόνια στις εφαρμογές συστημάτων με πολύ μικρές διαστάσεις (1-100 nm), τις νανοδομές. Τα νανοϋλικά αυτά, παρουσιάζουν νέες και βελτιωμένες ιδιότητες, λόγω της μορφολογίας, της φάσης και του μεγέθους τους και εμφανίζουν φυσικές ιδιότητες με χαρακτηριστικές διαφορές από αυτές της στερεάς ύλης καθώς στο επίπεδο της νανοκλίμακας παρατηρείται η μετάβαση από άτομα ή μόρια στη τελική στερεά μορφή.^[50] Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι κρύσταλλοι οι οποίοι στη νανοκλίμακα έχουν πολύ χαμηλότερο σημείο τήξης από ότι στη μεγαλύτερη κλίμακα και έχουν μικρότερες σταθερές πλέγματος. Έτσι ημιαγωγοί σε κανονική κλίμακα, μετατρέπονται σε μονωτές στη νανοκλίμακα, όπως για παράδειγμα ο χρυσός, ο οποίος σε νανοκρυσταλλική μορφή και σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι θαυμάσιος καταλύτης.^[51] Ορισμένα παραδείγματα νανοδομών σε ημιαγωγικά υλικά είναι οι κβαντικές τελείες (quantum dots), τα κβαντικά νήματα (quantum wires) και τα κβαντικά πηγάδια (quantum wells).^[50]

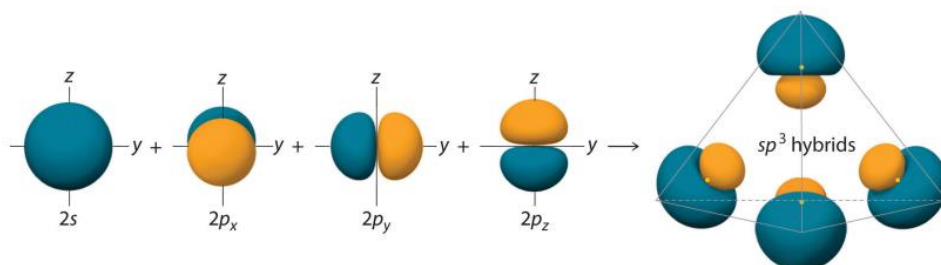
2.2 Άνθρακας

Ο άνθρακας, είναι ένα αμέταλλο χημικό στοιχείο της 2^{ης} περιόδου και 14^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό 6 και ηλεκτρονιακή δομή $1s^2, 2s^2, 2p^2$.^[52] Ετυμολογικά η λέξη άνθρακας προέρχεται από την πρόθεση ανά και τα ρήματα θέρω (θερμαίνω) και άγω (μέλλων άξω). Άνθρακες ονομάζονταν πράγματι στην αρχαιότητα τα ξυλοκάρβουνα που μπορούσαν ξανά (ανά) να άγουν τη θερμότητα (να ανάβουν θερμαίνοντας) όπως και η πρώτη ύλη τους, το ξύλο.^[53] Είναι ένα από τα πιο άφθονα στοιχεία στη φύση μετά το υδρογόνο, το ήλιο, το οξυγόνο, το νέο και το άζωτο. Στη γη ο άνθρακας βρίσκεται ελεύθερο στη φύση σε κρυσταλλική μορφή ή άμορφος (γαιάνθρακες). Ο ορυκτός, άμορφος άνθρακας συλλέγεται με εξόρυξη και δημιουργήθηκε όταν νεκροί φυτικοί οργανισμοί που καταπλακώθηκαν από πετρώματα, μετά από 12 μεγάλες γεωλογικές περιόδους υπό την επήρεια υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών καθώς και με τη βοήθεια αναερόβιων βακτηρίων, υπέστησαν ενανθράκωση βάσει μηχανισμών αποδόμησης των δομικών τους συστατικών (π.χ. κυτταρίνη). Οι κυριότερες μορφές γαιανθράκων είναι ο ανθρακίτης, ο λιθάνθρακας και ο λιγνίτης. Ο γραφίτης και το διαμάντι είναι οι μόνες ορυκτές μορφές άνθρακα που βρίσκονται σε κρυσταλλική μορφή.^[53] Ο άνθρακας έχει την ικανότητα να σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα και με άλλα στοιχεία δίνοντας μια πληθώρα ενώσεων.

Ο ομοιοπολικός δεσμός δημιουργείται μεταξύ δύο ατόμων και αντιστοιχεί στην υπερκάλυψη δύο ατομικών τροχιακών, που το καθένα τους περιλαμβάνει ένα μόνο ηλεκτρόνιο. Από αυτή την υπερκάλυψη προκύπτει ένα νέο τροχιακό, το οποίο περιλαμβάνει δύο ηλεκτρόνια αντι-

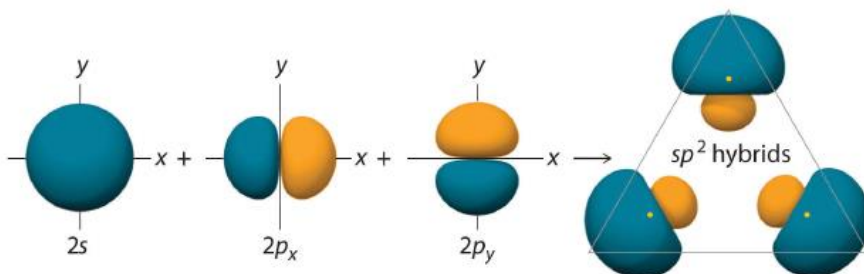
παράλληλου sp . Έτσι λοιπόν και σύμφωνα με την ηλεκτρονιακή δομή του άνθρακα, τα δύο τροχιακά $2p$ (τα οποία έχουν από ένα μονήρες ηλεκτρόνιο) του άνθρακα θα έπρεπε να σχηματίσουν με τα δύο τροχιακά $1s$ του υδρογόνου, δύο δεσμούς σ ($2p\text{ C} - 1s\text{ H}$), δηλαδή την ένωση CH_2 . Αυτό όμως δεν συμβαίνει, καθώς το απλούστερο οργανικό μόριο είναι το CH_4 , γεγονός που δείχνει τον τετρασθενή χαρακτήρα του ατόμου του άνθρακα.^[54]

Ο τετρασθενής χαρακτήρας του άνθρακα και η ισοτιμία των δεσμών του, εξηγούνται από τον υβριδισμό (hybridization), δηλαδή την γενική ανάμειξη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών η οποία οδηγεί σε τέσσερα υβριδικά ατομικά τροχιακά του άνθρακα. Καθένα από αυτά περιλαμβάνει από ένα ηλεκτρόνιο του ίδιου sp και είναι ενεργειακά ισοδύναμα.^[54] Κατά τον υβριδισμό ενός τροχιακού s και τριών τροχιακών p , προκύπτουν τα τροχιακά sp^3 και λόγω της άπωσης μεταξύ των τεσσάρων ηλεκτρονίων τους, βρίσκονται στην μεγαλύτερη δυνατή απόσταση μεταξύ τους (τετραεδρικός άνθρακας). Αυτού του είδους ο υβριδισμός είναι χαρακτηριστικό των κορεσμένων ενώσεων του και χαρακτηρίζει τους απλούς δεσμούς (C-C).^[54]



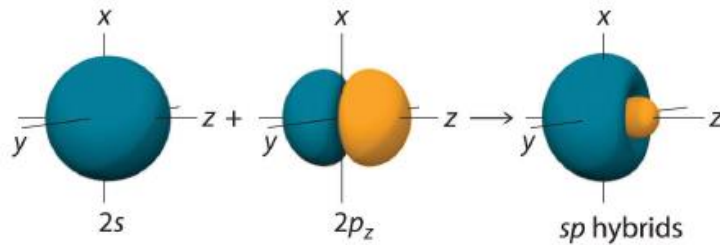
Σχήμα 2.1 Ο σχηματισμός του sp^3 υβριδισμού^[55]

Εκτός από τον υβριδισμό sp^3 , μπορεί να υπάρξει και συνδυασμός ενός τροχιακού $2s$ και δύο τροχιακών $2p$, δίνοντας τρία υβριδικά τροχιακά sp^2 , τα οποία λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης σχηματίζουν μεταξύ τους γωνίες 120° (τριγωνικός άνθρακας). Βάσει αυτού του υβριδισμού σχηματίζονται οι διπλοί δεσμοί ($\text{C}=\text{C}$), καθώς συνδυάζεται ένας σ δεσμός (sp^2-sp^2) και ένας π ($2p-2p$).^[56]



Σχήμα 2.2 Ο σχηματισμός του sp^2 υβριδισμού^[55]

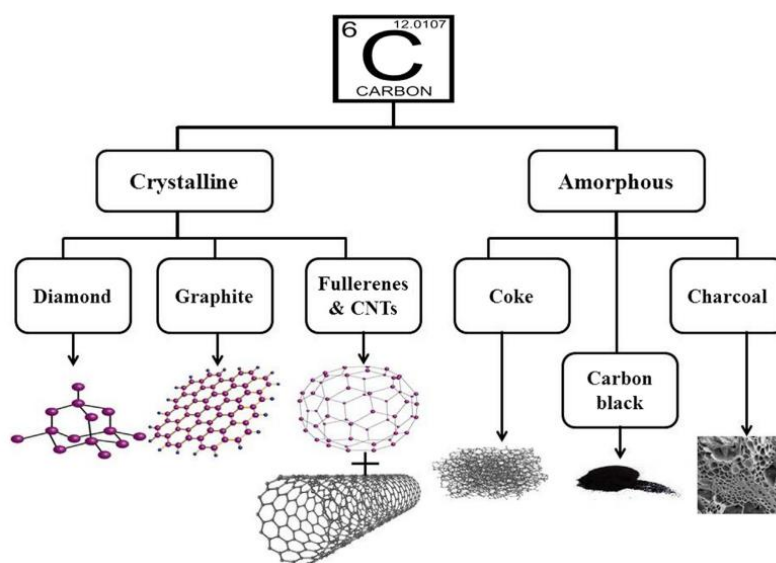
Τέλος, ο συνδυασμός ενός τροχιακού s και ενός τροχιακού p οδηγεί σε δύο υβριδικά τροχιακά sp , τα οποία λόγω της άπωσης σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 180° (γραμμικός άνθρακας). Από αυτόν τον υβριδισμό προκύπτει ο σχηματισμός τριπλού δεσμού ($C\equiv C$), αφού τα sp υβριδικά τροχιακά από κάθε άνθρακα αλληλεπικαλύπτονται μετωπικά σχηματίζοντας έναν σ ($sp-sp$) δεσμό και τα τροχιακά p_z (p_z-p_z), p_y (p_y-p_y) από κάθε άνθρακα σχηματίζουν έναν π δεσμό, με πλευρική αλληλοεπικάλυψη.^[56]



Σχήμα 2.3 Ο σχηματισμός του sp υβριδισμού^[55]

2.3 Αλλοτροπικές Μορφές Άνθρακα

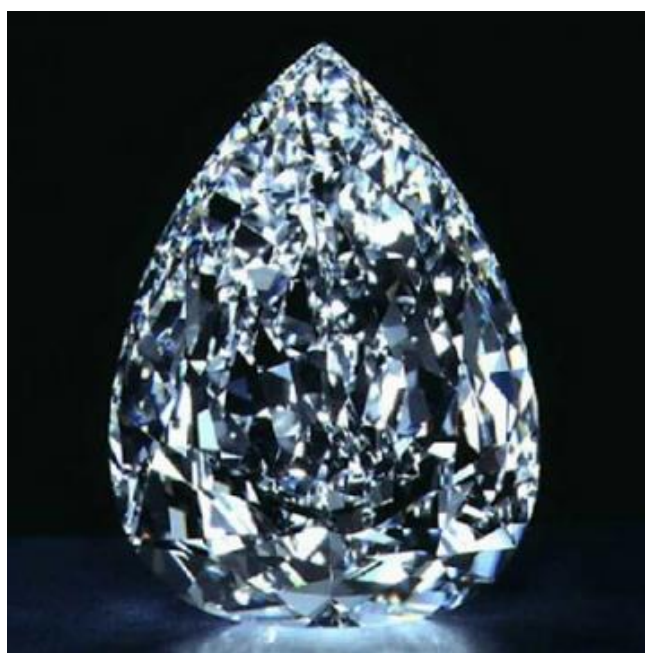
Οι sp^3 και sp^2 υβριδισμοί του άνθρακα είναι υπεύθυνοι για τις αλλοτροπικές μορφές του. Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τον υβριδισμό των ατόμων του άνθρακα, σύμφωνα με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά τους ή ακόμα και από τον αριθμό των διαστάσεων τους. Έκτος από τις κλασικές αλλοτροπικές μορφές άνθρακα, όπως το διαμάντι, ο γραφίτης και ο άμορφος άνθρακας, ανακαλύπτονται και άλλες όπως τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα κ.α.^[52]



Σχήμα 2.4 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα.^[57]

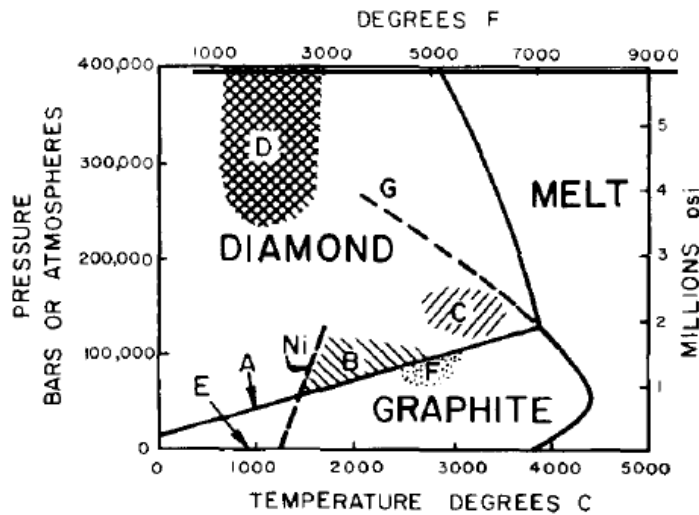
Διαμάντι

Το διαμάντι είναι ένα πολύ σταθερό, σκληρό (10 Mohs) και άκαμπτο υλικό. Αυτό οφείλεται στον υβριδισμού sp^3 (με μήκος δεσμού $1,56 \text{ \AA}$) που εμφανίζουν τα άτομα άνθρακα, με αποτέλεσμα οι τέσσερις δεσμοί να προσανατολίζονται προς τις γωνίες κανονικού τετραέδρου και έτσι να δημιουργείται ένα τρισδιάστατο πλέγμα. Λόγω της συνοχής της κρυσταλλικής δομής και της ισχύς των ομοιοπολικών δεσμών σ , το διαμάντι παρουσιάζει υψηλή θερμοκρασία εξάχνωσης, υψηλό σημείο τήξης, ελαττωμένη χημική δραστηριότητα και μονωτικές ιδιότητες.^[52] Τα φυσικά διαμάντια δημιουργήθηκαν στο φλοιό της γης και λαμβάνονται από φυσικές αποθέσεις (Νότια Αφρική, Βραζιλία, Ναμίμπια). Το βάρος των πολύτιμων λίθων, και ιδιαίτερα των διαμαντιών, μετριέται σε καράτια (1 carat = 0,2 g) και το μεγαλύτερο διαμάντι που βρέθηκε ποτέ ήταν το Cullinan, γνωστό και ως 'the Great Star of Africa', το 1905 στη Νότια Αφρική όπου το βάρος του ήταν 3106,7514 καράτια (621,35 g).^[53]



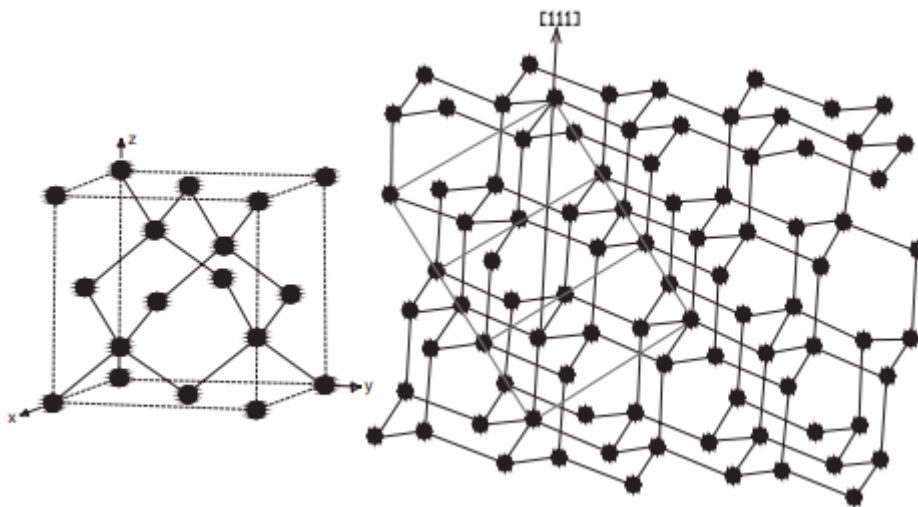
Σχήμα 2.5 'The Great Star of Africa', το μεγαλύτερο διαμάντι που βρέθηκε ποτέ.^[58]

Η πρώτη απόπειρα δημιουργίας συνθετικού διαμαντιού, πραγματοποιήθηκε το 1955 από την General Electric Company στην Αμερική, στην Σουηδία(AESA) και στη Σοβιετική Ένωση (Institute for High-Pressure Physics). Το βασικό πρόβλημα στις μελέτες για τη σύνθεση διαμαντιού, ήταν η επίτευξη πολύ υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων έτσι ώστε ο γραφίτης να μετατραπεί σε διαμάντι, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα φάσης του άνθρακα (Σχήμα 2.6). Στη λύση αυτού του προβλήματος συνέβαλε ο P.W Bridgman, ο οποίος θεωρούνταν αυθεντία στο πεδίο των υψηλών πιέσεων και έλαβε το Νόμπελ το 1946, για την εφεύρεση συσκευής με την οποία μπορούν να επιτευχθούν πολύ υψηλές πιέσεις.^[59]



Σχήμα 2.6 Διάγραμμα φάσης άνθρακα.^[59]

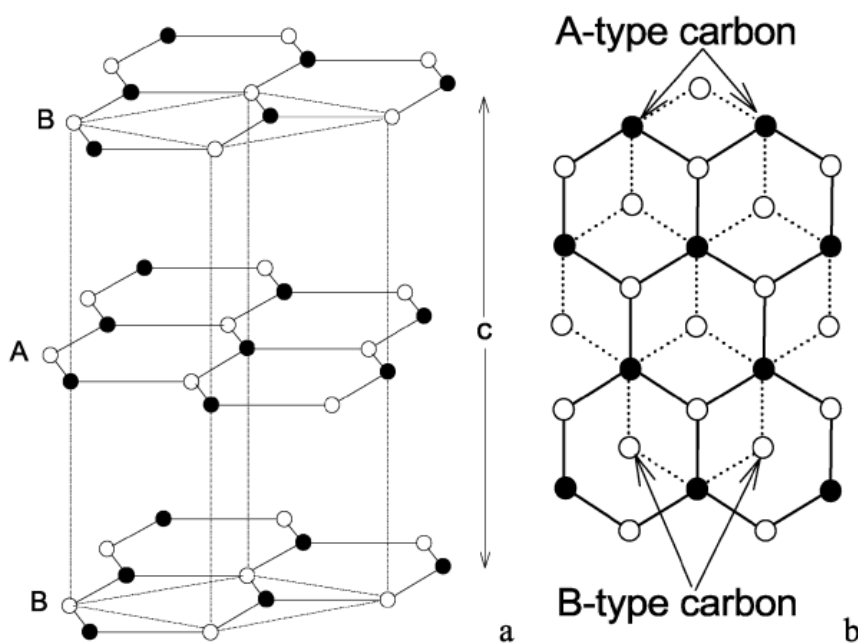
Τα σημεία B, C, D, E είναι οι περιοχές στις οποίες γίνεται η σύνθεση του διαμαντιού από άλλες μορφές άνθρακα. Το σημείο B αποτελεί την περιοχή στην οποία επιτεύχθηκε η μετατροπή γραφίτη σε διαμάντι από την General Electric και αντιστοιχεί σε πιέσεις 1 εκατομμύριο Psi και 2000 °C με παρουσία νικελίου. Αρχικά υπήρχε η πεποίθηση πως η παρουσία μετάλλου είχε καταλυτική δράση, όμως αργότερα αποδείχθηκε ότι απλά δρα ως διαλύτης. Στη περιοχή C, δηλαδή σε υψηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες η μετατροπή πραγματοποιείται χωρίς την ανάγκη ύπαρξης διαλύτη, ενώ στην περιοχή D η σύνθεση πραγματοποιείται με χρήση ωστικών κυμάτων.^[59]



Σχήμα 2.7 Η μοναδιαία κυψελίδα του διαμαντιού (αριστερά) και το πλέγμα του (δεξιά).^[60]

Γραφίτης

Ο γραφίτης είναι μια ακόμα κρυσταλλική δομή του άνθρακα και παρουσιάζει υβριδισμό sp^2 . Καθένα από τα τρία sp^2 τροχιακά σχηματίζει τρεις νέους δεσμούς σ σε τριγωνική διάταξη, καθώς επικαλύπτεται με τα τροχιακά γειτονικών ατόμων άνθρακα, ενώ το p_z τροχιακό διατηρεί την κατεύθυνση του, κάθετα προς το επίπεδο υβριδίωσης και επικαλύπτεται με το παρόμοιο τροχιακό ενός γειτονικού ατόμου σχηματίζοντας δεσμό π . Το μήκος των δεσμών είναι ίσο με 1.42 \AA και είναι μεταξύ απλού και διπλού δεσμού. Στην ιδανική κρυσταλλική δομή του, ο γραφίτης αποτελείται από στρώματα, στα οποία τα άτομα του άνθρακα είναι τακτοποιημένα σε ένα κυψελοειδές δίκτυο. Σε κάθε μοναδιαία κυψελίδα περιέχονται δύο άτομα άνθρακα, τα οποία ονομάζονται A και B και τα στρώματα είναι διευθετημένα έτσι ώστε τα άτομα A των διαδοχικών στρωμάτων να βρίσκονται το ένα πάνω στο άλλο και τα B να βρίσκονται πάνω από τα μη κατειλημμένα κέντρα των γειτονικών στρωμάτων. Αυτά τα διακριτά επίπεδα που δημιουργούνται, στοιβάζονται σύμφωνα με την ABAB ρύθμιση επιστοίβασης κατά Bernal.^[52]



Σχήμα 2.8 a) Η 3D δομή του γραφίτη, όπου φαίνονται τα διακριτά επίπεδα A, B. b) Η 3D κάτοψη της γραφιτικής δομής.^[61]

Ο γραφίτης, βρίσκεται σαν ορυκτό στη φύση και είναι μαύρος και αδιαφανής, ενώ η σκληρότητα του βρίσκεται μεταξύ 1 και 2 της κλίμακας Mohs. Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του, οφείλονται στον τύπο των δεσμών του άνθρακα και στην εύκολη απόσπαση των γραφιτικών επιπέδων. Έτσι παρουσιάζει θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Ο γραφίτης άγει τον ηλεκτρισμό σε αποκλειστικά παράλληλη προς τα επίπεδα των ατόμων κατεύθυνση. Παρόλο που δεν είναι ισχυρό υλικό,

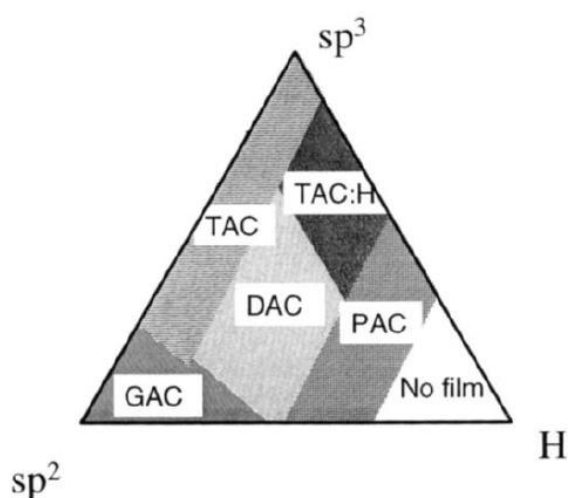
οι μηχανικές του ιδιότητες αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας (έως 2400 °C απουσία οξυγόνου).^[52,62]

Λόγω των ιδιοτήτων του, ο γραφίτης χρησιμοποιείται ως λιπαντικό, αλλά και για την κατασκευή χωνευτηρίων για μεταλλουργικές εργασίες, αποστακτήρων, επικαλύψεων υψικάμινων κ.α.. Επίσης, από γραφίτη κατασκευάζονται πρέσες, ηλεκτρόδια, θερμαντικά στοιχεία και βαφές καθώς ενισχύει την διάρκεια ζωής του χρώματος αλλά και διατηρεί το ξύλο.^[62]

Άμορφος Άνθρακας

Ο άμορφος άνθρακας ή a-C είναι η μη κρυσταλλική μορφή του άνθρακα και το μεγαλύτερο ποσοστό των δεσμών είναι sp^2 , ενώ οι υπόλοιποι sp^3 . Αποτελούνται από επίπεδα γραφενίου, αλλά οι αποστάσεις μεταξύ των διαδοχικών επιπέδων διαφέρουν από αυτές του κρυσταλλικού πλέγματος του γραφίτη. Ο άμορφος άνθρακας, ανάλογα με τα ποσοστά sp^3 προσεγγίζει τις δομές του γραφίτη ή του διαμαντιού.^[63]

Ο άμορφος άνθρακας που πλησιάζει τη δομή διαμαντιού ονομάζεται Diamond-like amorphous carbon (DAC) και εμφανίζεται υπό την μορφή υμενίων a-C με ποσοστό υβριδισμού περίπου 40-60%. Πρώτοι το 1971, οι Aisenberg και Chabot με την τεχνική της ιοντοβολής συνέθεσαν τέτοια υμένια που παρουσίαζαν μηχανικές, οπτικές και φυσικές ιδιότητες που προσομοίαζαν αυτές του διαμαντιού.^[64] Οι Aksenov et al. με απόθεση καθοδικού τόξου συνέθεσαν ανθρακικά υμένια με πολύ υψηλά ποσοστά sp^3 υβριδισμού (60-85%) και τα οποία ονομάστηκαν τετραεδρικός άμορφος άνθρακας (TAC) και αποτελούν τα υλικά τα οποία παρουσιάζουν την μεγαλύτερη ομοιότητα με το διαμάντι. Κατά τη σύνθεση των λεπτών υμενίων άμορφου άνθρακα, αν χρησιμοποιηθεί κάποια πηγή υδρογονάνθρακα, τότε μέρος του υδρογόνου ενσωματώνεται στη δομή των υμενίων. Όταν το ποσοστό του υδρογόνου στα υμένια υπερβεί το 40%, τότε παράγονται πολύ μαλακά a-C υμένια τα οποία ονομάζονται polymer-like amorphous carbon(PAC).^[65]



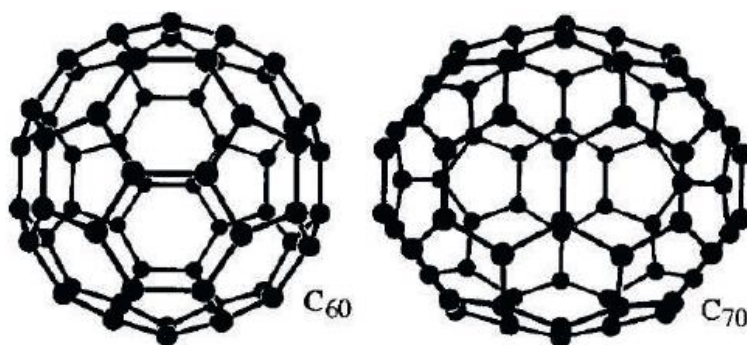
Σχήμα 2.9 Τριαδικό διάγραμμα φάσης του άμορφου άνθρακα. Οι τρεις κορυφές αντιστοιχούν στο διαμάντι, στο γραφίτη και στους υδρογονάνθρακες αντίστοιχα.^[65]

Τα a-C υμένια των οποίων η δομή πλησιάζει αυτή του γραφίτη ονομάζονται graphite-like amorphous carbon (GAC) και εκτός από τα υψηλά ποσοστά sp^2 υβριδισμού προσεγγίζει και τη δομή μιας νέας δομής άμορφου άνθρακα, τον υαλώδη άνθρακα. Τα συγκεκριμένα υμένια έχουν πολύ μικρά ποσοστά sp^3 υβριδισμού (0-30%) και είναι λεπτά, μαλακά και με μαύρο χρώμα.^[65]

Μεταξύ των ιδιοτήτων των υμενίων a-C περιλαμβάνονται η υψηλή σκληρότητα και η αντίσταση στην φθορά, η χημική αδράνεια με οξέα και αλκάλια, η έλλειψη μαγνητικών ιδιοτήτων, και το οπτικό θεμελιώδες χάσμα που κυμαίνεται από μηδέν μέχρι μερικά eV και το οποίο εξαρτάται από τις συνθήκες εναπόθεσης. Έτσι, τέτοια υμένια μπορούν να αναπτυχθούν για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών που περιλαμβάνουν τριβολογικές, οπτικές, ηλεκτρονικές και βιοϊατρικές εφαρμογές.^[63]

Φουλερένια

Τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους Robert Carl, Harold Kroto και Richard Smalley και τους οδήγησαν στο Νόμπελ Χημείας το 1996.^[66] Κατά την εκπομπή δέσμης λέιζερ για την εξάχνωση ατόμων άνθρακα μέσα σε ένα φέρον αέριο (ήλιο) και με τη προσθήκη δραστικών αερίων στο φέρον αυτό αέριο μπορούν να παραχθούν ενώσεις του χημικού τύπου HC_nN (ειδικά HC_7N και HC_9N). Ωστόσο η απροσδόκητη ανακάλυψη ήταν το C_{60} , δηλαδή το φουλερένιο. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, όταν η πύρωση του λέιζερ εξάτμισης πραγματοποιούνταν τη στιγμή της μέγιστης πίεσης ηλίου, η ισχυρότερη κορυφή ήταν αυτή του C_{60} και του C_{70} . Το φουλερένιο αποτελείται από 60 ισοδύναμα άτομα άνθρακα, τα οποία καταλαμβάνουν τις 60 κορυφές ενός περικομμένου εικοσαέδρου, το οποίο αποτελείται από 20 εξάγωνα και 12 πεντάγωνα. Σύμφωνα με το θεώρημα του Euler, υπάρχουν 90 ακμές, δηλαδή δεσμοί μεταξύ των ατόμων, από τους οποίους οι 60 είναι απλοί (1,74 Å) και οι 30 είναι διπλοί δεσμοί (1,36 Å).^[52] Λόγω της μοριακής τάσης οι πιο σταθερές δομές είναι αυτές που αποφεύγουν τα συνεχόμενα πεντάγωνα (που μοιράζονται ακμές), έτσι τα μικρότερα συμπλέγματα ατόμων άνθρακα για τα οποία αυτό είναι εφικτό, είναι τα C_{60} , C_{70} .

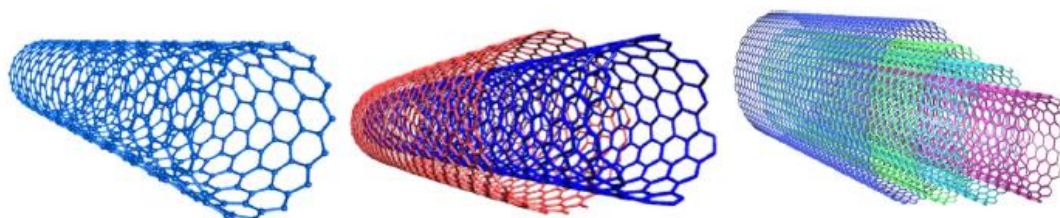


Σχήμα 2.10 Οι δομές των C_{60} και C_{70} .^[67]

Το φουλερένιο είναι ένα μη γραμμικά οπτικό υλικό και τα διαλύματα του είναι οπτικώς ενεργά, με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή υλικών (με sol-gel διεργασίες). Επίσης τα μεταλλοφουλερένια χρησιμοποιούνται σαν σκιαγραφικά μαγνητικής τομογραφίας, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτρονικές εφαρμογές (φωτοβολταϊκές κυψελίδες) και ως φωτοευαίσθητοποιητής.^[68] Το 2001 η Sony, ανέπτυξε fuel cell βασισμένο σε φουλερένια, ενώ το 2003 η C Sixty με την φαρμακευτική εταιρεία Merck & Co συνεργάστηκαν για την ανάπτυξη φαρμάκων.^[69] Τα φουλερένια απορροφούν επίσης τα άτομα υδρογόνου και για αυτό το λόγο, θεωρείται ότι μπορεί να είναι καλύτερο μέσο αποθήκευσης υδρογόνου, και άρα πιθανά να αποτελούν σημαντικό παράγοντα στη δημιουργία νέων μπαταριών για αυτοκίνητα που δε θα ρυπαίνουν το περιβάλλον. Άλλες πιθανές εφαρμογές τους στη βιομηχανία είναι: οπτικές συσκευές, χημικοί αισθητήρες και συσκευές χημικού διαχωρισμού, παραγωγή διαμαντιών και καρβιδίων ως εργαλεία κοπής, μπαταρίες και άλλες ηλεκτροχημικές εφαρμογές, πολυμερή και καταλύτες.^[68]

Νανοσωλήνες Άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον S. Iijima στα εργαστήρια της NEC στην Ιαπωνία, ο οποίος επαναλαμβάνοντας τα πειράματα παραγωγής φουλερένιου (εξάτμιση ηλεκτροδίων γραφίτη με δημιουργία ηλεκτρικού τόξου σε μερική ατμόσφαιρα ηλίου), εστίασε στο υλικό εναπόθεσης στην κάθοδο.^[70] Το υλικό αυτό ήταν οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (Multi Wall Carbon Nanotubes-MWCNTs) και αποτελούνταν από ομοαξονικούς κυλίνδρους που απέχουν μεταξύ τους 3,4 Å (λίγο περισσότερο από τις αποστάσεις των φύλλων γραφίτη) με μήκος ένα μικρόμετρο και διάμετρο από 2-100nm.^[52] Δύο χρόνια μετά με ταυτόχρονες δημοσιεύσεις, οι S. Iijima και D.S. Bethune παρουσίασαν τους νανοσωλήνες άνθρακα μονού γραφίτικου τοιχώματος (Single Wall Carbon Nanotubes-SWCNTs)^[71], οι οποίοι έχουν ένα κυλινδρικό κέλυφος πάχους όσο ένα άτομο και αποτελούν τη δομική μονάδα των νανοσωλήνων πολλαπλών τοιχωμάτων. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από ένα γραφίτικό επίπεδο sp^2 τυλιγμένο σε κυλινδρικό σχήμα ενώ τα δύο άκρα είναι σφραγισμένα με δύο μισά φουλερένια.^[52]



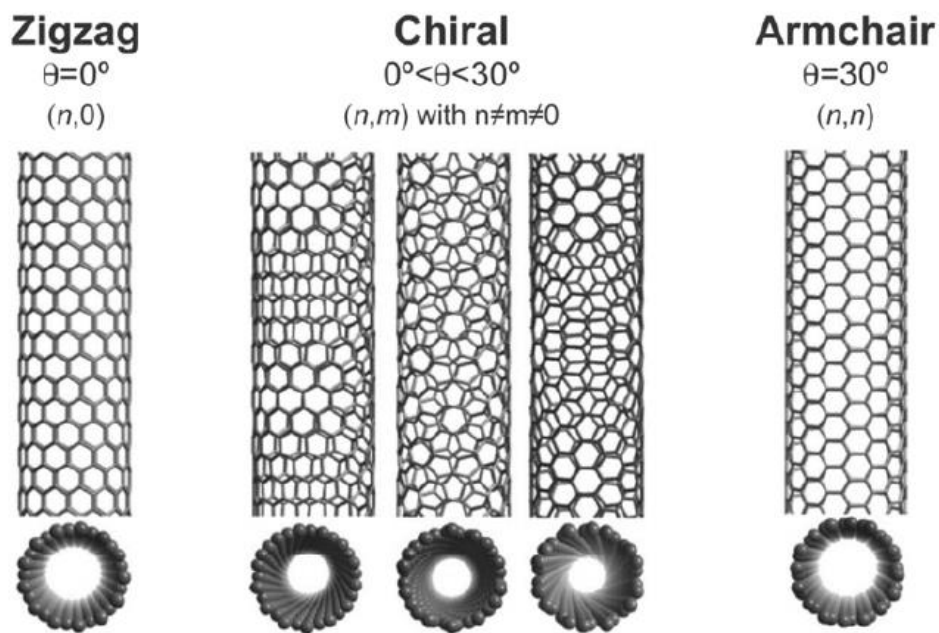
Σχήμα 2.11 Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (αριστερά), διπλού τοιχώματος (μέση) και πολλαπλών τοιχωμάτων (δεξιά).^[72]

Ανάλογα με το διάνυσμα, που ορίζει τα δύο σημεία ένωσης κατά την αναδίπλωση του φύλλου και το σχηματισμό του κυλίνδρου, υπάρχουν τρεις τύποι μονού τοιχώματος: zig zag, armchair και chiral. Το διάνυσμα αυτό δίνεται από τη σχέση:

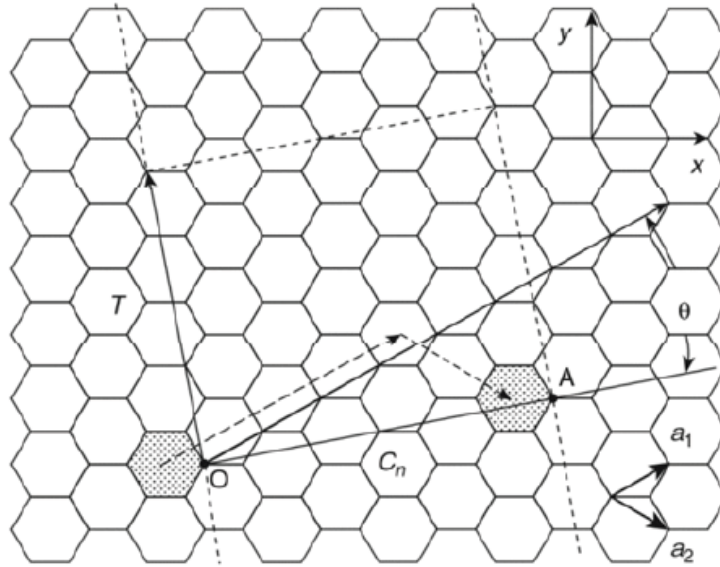
$$C_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2 \quad (2.1)$$

Όπου n, m οι δείκτες του νανοσωλήνα και \hat{a}_1, \hat{a}_2 τα διανύσματα του εξαγωνικού πλέγματος του γραφιτικού φύλλου.^[52]

Όταν η γωνία μεταξύ του χειρικού διανύσματος C_h και του διανύσματος \hat{a}_1 είναι 0° , τότε ο νανοσωλήνας έχει τη zig zag δομή. Όταν η γωνία μεταξύ του χειρικού διανύσματος C_h και του διανύσματος \hat{a}_1 είναι $\pm 30^\circ$, τότε ο νανοσωλήνας έχει δομή armchair. Στις υπόλοιπες περιπτώσεις, όπου η γωνία είναι $0^\circ < \theta < 30^\circ$, ο νανοσωλήνας μονού τοιχώματος έχει δομή chiral.^[52]



Σχήμα 2.12 Οι τρεις τύποι των SWCNTs.^[73]



Σχήμα 2.13 Οι γεωμετρικοί κανόνες που επιτρέπουν την αναδίπλωση του γραφιτικού φύλλου προς δημιουργία SWCNTs.^[73]

Λόγω του ισχυρού sp^2 δεσμού, οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, με το μέτρο του Young να δείχνει ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων είναι πολύ πιο μηχανικά ισχυροί από τις ίνες άνθρακα και πιο ευλύγιστοι σε μεγάλες τάσεις.^[52] Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού γραφιτικού τοιχώματος έχουν μεταλλικό χαρακτήρα, ενώ οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα μονού γραφιτικού τοιχώματος εξαρτώνται από τη διάμετρο του νανοσωλήνα και τη χειρομορφία του γραφιτικού πλέγματος.^[71] Έτσι οι νανοσωλήνες armchair δομής έχουν μεταλλική συμπεριφορά, ενώ οι νανοσωλήνες με zig zag δομή έχουν συμπεριφορά ημιαγωγού.^[74] Γενικά η τελική συνθήκη για την αγώγιμη συμπεριφορά είναι : $(n - m/3 = \text{ακέραιος})$. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις οι zig zag και chiral νανοσωλήνες είναι ημιαγωγά.^[52]

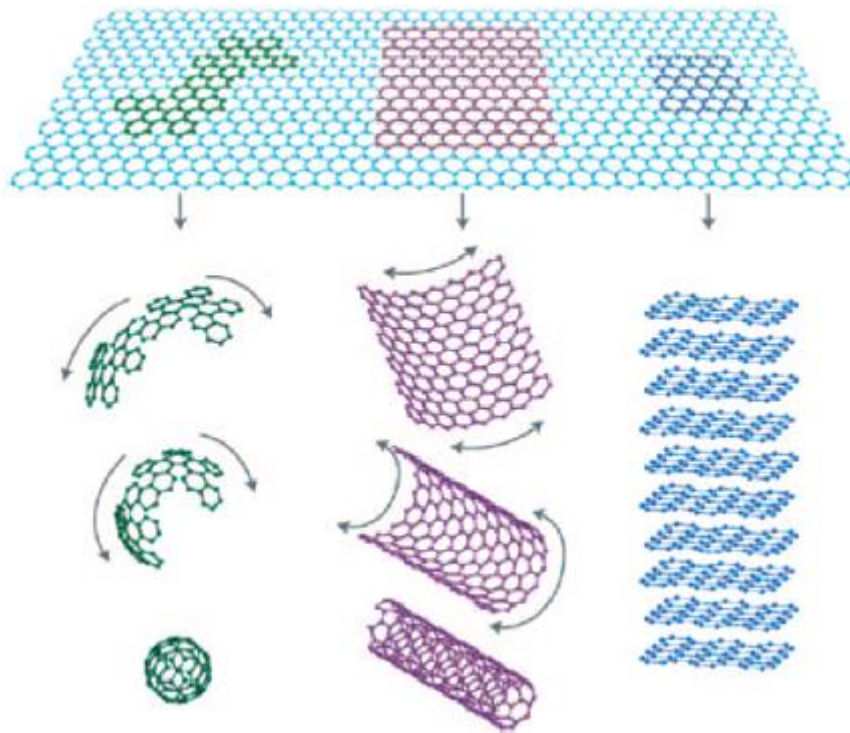
Οι νανοσωλήνες άνθρακα βρίσκουν εφαρμογές στην ηλεκτρονική και την οπτικοηλεκτρονική λόγω της καλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, η οποία ξεπερνάει αυτή του χαλκού.^[74] Επίσης χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση αερίων όπως τα Ar_2 , N_2 , ως χημικοί αισθητήρες και ως συσκευές αποθήκευσης μαγνητικών δεδομένων, αλλά και σαν ενισχυτικό υλικό σε νανοσύνθετα υλικά.^[52] Η εφαρμογή τους, όμως είναι ακόμα περιορισμένη, καθώς η απουσία διαλυτότητας σε οργανικούς διαλύτες και ο σχηματισμός ανομοιογενών συσσωματωμάτων διαφορετικού μήκους και διαμέτρου περιορίζουν την εφαρμογή τους στην νανοτεχνολογία και τη βιοτεχνολογία.^[74]

Πίνακας 2.1 Συνοπτικός πίνακας εφαρμογών των CNTs.^[74]

Πεδίο Έρευνας	Λειτουργία	Προβλήματα
Χημικές Έρευνες	Στην Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM): Χρήση των νανοσωλήνων στο tip της γραφίδας μπορεί να ανιχνεύσει μόρια DNA	Δεν χρησιμοποιείται εκτενώς. Μέχρι ώρας έχουν ανιχνευτεί μικρά μόρια DNA
Μηχανική Μνήμη	Τα CNTs συνδεδεμένα σε κατάλληλες μήτρες, έχουν μελετηθεί ως δυαδικές μονάδες μνήμης	Το όριο ταχύτητας είναι μικρό σε σχέση με τα κλασικά συστήματα μνήμης
Υπερευαίσθητοι Ανιχνευτές	Ημισαγώγιμα CNTs αλλάζουν την ηλεκτρική τους αντίσταση όταν εκτείνονται σε αλκάλια, αλογόνα και άλλα αέρια σε θερμοκρασία δωματίου. Χρήση τους ως χημικοί αισθητήρες.	Τα CNTs, είναι ευαίσθητα στο O ₂ και στο νερό. Υπάρχει περίπτωση να μην γίνει σωστός διαχωρισμός.
Αποθήκευση H ₂ και Ιόντων	Τα CNTs μπορούν να αποθηκεύουν H ₂ και να το απελευθερώνουν σταδιακά (κυψέλες καυσίμων). Ακόμα μπορούν να συγκρατούν ιόντα λιθίου γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε μπαταρίες μεγαλύτερης διάρκειας.	Μέχρι σήμερα, η μέγιστη ποσότητα H ₂ που έχει αποθηκευτεί είναι 6,5%, ενώ το θέμα των ιόντων λιθίου βρίσκεται υπό διερεύνηση.
Υψηλής Αντοχής Υλικά	Τα CNTs είναι εξαιρετικής αντοχής υλικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παρασκευή αυτοκινήτων και κτιρίων που θα ταλαντεύονται και δεν θα «σπάνε» στην περίπτωση ατυχημάτων ή σεισμών.	Τα CNTs είναι ακριβά υλικά για να χρησιμοποιηθούν σε τέτοιες κατασκευές.

Γραφένιο

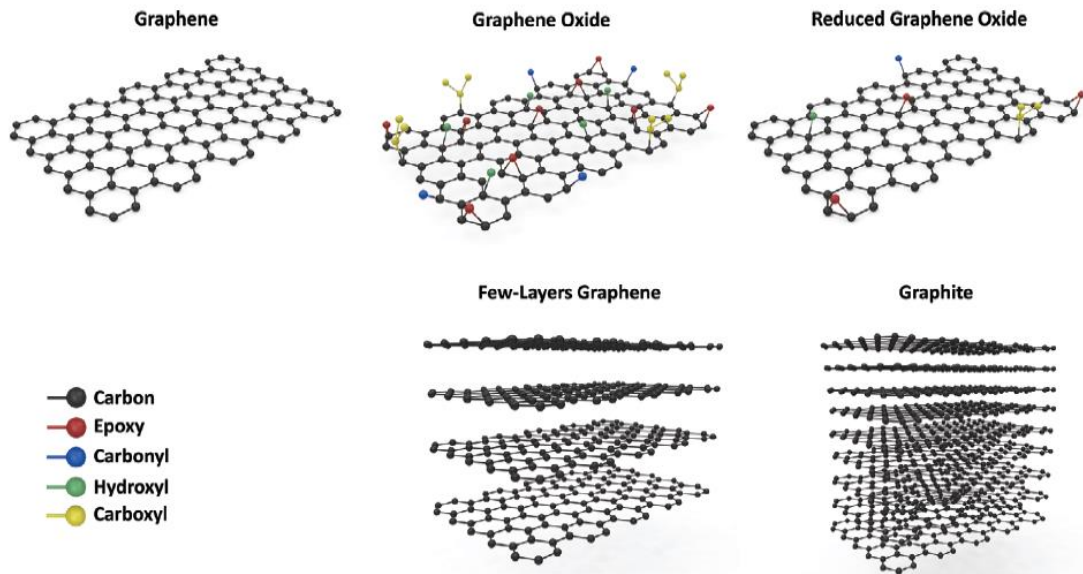
Το γραφένιο αποτελεί την επίπεδη μονό-στιβάδα sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα στις δύο διαστάσεις (2D) και είναι η βασική δομική μονάδα των γραφιτικών υλικών με διαστάσεις 0D, 1D, 3D. Αν και αναφέρεται ως μεμονωμένο φύλλο γραφίτη, μπορεί να έχει και παραπάνω στρώματα (single – layer, bilayer, few – layer).^[75] Στη 0D διάσταση, όταν αναδιπλωθεί δίνει τα φουλερένια, στη 1D διάσταση όταν πάρει τη μορφή κυλίνδρου δημιουργούνται οι νανοσωλήνες άνθρακα, ενώ όταν αλληλοεπιδράσει με άλλες μόνο-επιφάνειες γραφενίου, με δυνάμεις van der Waals, παράγεται ο γραφίτης στη 3D διάσταση.^[52]



Σχήμα 2.14 Το γραφένιο αποτελεί τη δομική μονάδα όλων των γραφιτικών υλικών.^[75]

Το 2004 κατά την απομόνωση φύλλων γραφενίου για τη μελέτη των ηλεκτρικών του ιδιοτήτων παρατηρήθηκε η ημimetallική του φύση γεγονός που δημιούργησε νέες ευκαιρίες για την αξιοποίηση και την εφαρμογή του γραφίτη στη σύνθεση νέων νανοϋβριδικών υλικών και την παρασκευή κβαντικών τελειών.^[76]

Ειδικά για την σύνθεση κβαντικών τελειών γραφενίου, χρησιμοποιείται το οξείδιο του γραφενίου (GO) και το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (rGO). Το οξείδιο του γραφενίου είναι η οξειδωμένη μορφή του γραφενίου και συντίθεται μέσω της οξείδωσης και αποφλοίωσης του γραφίτη προς ένα φύλλο οξειδίου του γραφενίου το οποίο περιέχει διάφορες οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες, όπως υδροξύλια και εποξειδικές ομάδες στο βασικό επίπεδο και καρβοξυλικές, καρβονυλικές και φαινολικές ομάδες στα άκρα.^[77]



Σχήμα 2.15 Μοριακή δομή διάφορων παραγώγων του γραφενίου.^[77]

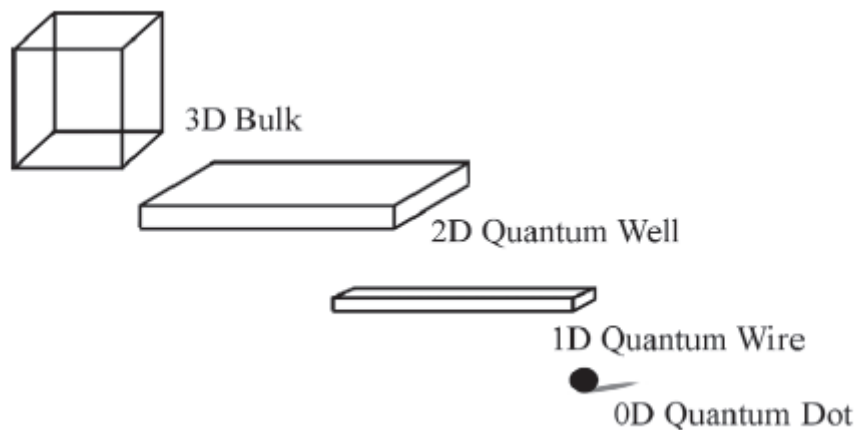
2.4 Εισαγωγή στις Κβαντικές Τελείες Άνθρακα

2.4.1 Κβαντικά Πηγάδια – Κβαντικά Σύρματα

Τη δεκαετία του 1970 στα Bell Labs, ανακαλυφθήκαν τα κβαντικά πηγάδια, δίνοντας ώθηση έτσι για την έναρξη μιας νέας εποχής στην έρευνα. Στα κβαντικά πηγάδια (quantum wells), η μία διάσταση είναι μειωμένη στη νανοκλίμακα, οι άλλες δύο διαστάσεις παραμένουν στο μακροσκοπικό μέγεθος^[51], ενώ η κίνηση στο στερεό περιορίζεται σε ένα στρώμα πάχους της τάξης του μήκους κύματος De Broglie (≈ 10 nm) και οδηγεί σε ενεργειακά επίπεδα που ονομάζονται 'ενεργειακές υποζώνες'.^[78] Τα κβαντικά πηγάδια, ουσιαστικά αποτελούνται από ένα λεπτό, επίπεδο στρώμα ημιαγωγού, που βρίσκεται σε δύο στρώματα ενός άλλου ημιαγωγού υψηλότερης ενέργειας ζώνης αγωγιμότητας και για την παρασκευή τους χρησιμοποιήθηκε περισσότερο το GaAs. Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του '80 οι ιδιότητες των κβαντικών πηγαδιών είχαν μελετηθεί διεξοδικά και το ενδιαφέρον των ερευνητών στράφηκε σε άλλες νανοδομές όπως τα κβαντικά σύρματα και οι κβαντικές τελείες.^[51]

Τα κβαντικά σύρματα κατασκευάστηκαν χάρη στην εξέλιξη των λιθογραφικών τεχνικών. Η λιθογραφία είναι μια τεχνική μεταφοράς ενός σχεδίου - μοτίβου σε δραστική ανθεκτική

πολυμερική μεμβράνη, η οποία ακολούθως χρησιμοποιείται για την αναπαραγωγή του μοτίβου σε κάποιο υπόστρωμα ή δοκίμιο. Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να παραχθούν νανοσωματίδια μεγέθους μικρότερο από 100nm, αλλά δεν εξασφαλίζει τέλειες επιφάνειες, γεγονός σημαντικό καθώς έτσι αλλάζουν οι φυσικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων. Στο κβαντικό σύρμα, οι δύο διαστάσεις είναι ελαττωμένες στην νανοκλίμακα, ενώ η τρίτη διάσταση είναι στο μακροσκοπικό μέγεθος. Οι πιο ανεπτυγμένες μέθοδοι σύνθεσης των κβαντικών συρμάτων είναι: η αυθόρμητη ανάπτυξη, η σύνθεση με βάση μοτίβο, η ηλεκτροπεριστροφή και η λιθογραφία.^[51]



Σχήμα 2.16 Αναπαράσταση δομών στη νανοκλίμακα.^[79]

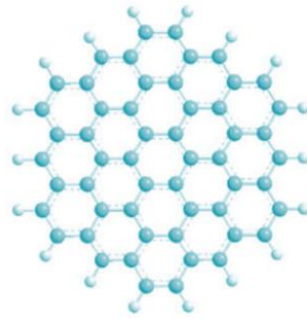
2.4.2 Τελείες Άνθρακα

Οι τελείες άνθρακα (CDs), κυρίως αναφέρονται στα νανοϋλικά μηδενικών διαστάσεων που αποτελούνται κυρίως από άνθρακα (CQDs) και μπορούν να χωριστούν σε κατηγορίες ανάλογα με τη δομή τους σε: κβαντικές τελείες γραφενίου (GQDs), νανοτελείες άνθρακα (Carbon Nanodots, CNDs), τελείες πολυμερών (PL).^[80]

- *Κβαντικές τελείες γραφενίου (GQDs)*

Οι κβαντικές τελείες γραφενίου αποτελούνται από μεμονομένα ή λίγα φύλλα γραφενίου, που είναι συνδεδεμένα με διάφορες χημικές ομάδες στα άκρα τους σχηματίζοντας έτσι το περίβλημα. Το είδος των ομάδων που βρίσκονται στο περίβλημα, εξαρτάται από τις πρόδρομες ενώσεις σύνθεσης, αλλά και από τα ετεροάτομα που χρησιμοποιήθηκαν για νόθευση. Οι κβαντικές τελείες του γραφενίου είναι ανισότροπες με πλευρικές διαστάσεις μικρότερες από το ύψος τους.^[80,81] Επίσης είναι μη τοξικές, διαλυτές σε διάφορους διαλύτες, μπορούν να τροποποιηθούν με λειτουργικές ομάδες στα άκρα τους και να εμφανίζουν όλες τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των κβαντικών τελειών. Οι ιδιότητες των GQDs, προκύπτουν από τα φαινόμενα κβαντικού περιορισμού και διαφέρουν από εκείνες των φύλλων

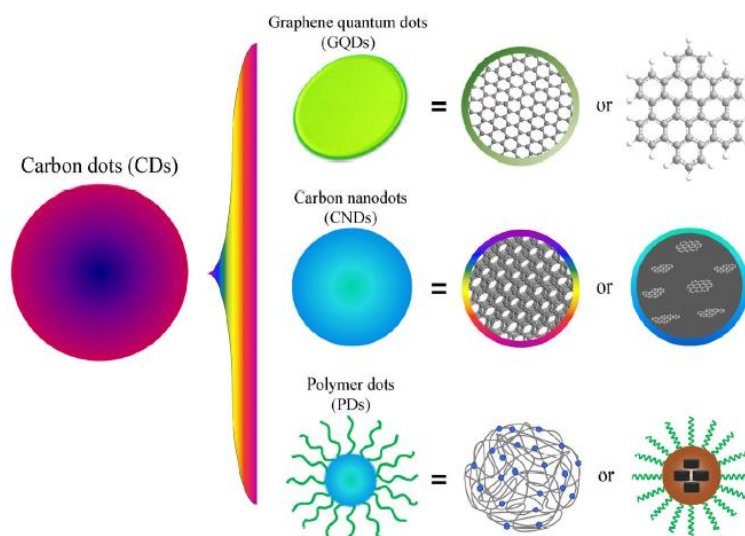
γραφενίου που έχουν ημιμεταλλικό χαρακτήρα. Τα φάσματα απορρόφησης τους παρουσιάζουν εμφανή κορυφή στα 230 nm, η οποία οφείλεται στην διέγερση π-π* των π δεσμών. Οι λειτουργικές ομάδες στα GQDs, εισάγουν παραπάνω δυνατότητες απορρόφησης και επηρεάζουν τον φθορισμό τους. Η βασική διαφορά με τους ημιαγωγούς QDs, είναι το γεγονός πως η ζώνη φθορισμού των GQDs είναι ευρύτερη και οι μέγιστες μετατοπίσεις είναι προς το κόκκινο, ενώ μειώνονται με την αύξηση του μήκους κύματος διέγερσης.^[82]



Σχήμα 2.17 Δομή κβαντικών τελειών γραφενίου (GQDs).^[83]

- *Νανοτελείες άνθρακα (CNDs)*

Οι νανοτελείες άνθρακα (CNDs), είναι πάντα σφαιρικές και διακρίνονται στα ανθρακικά νανοσωματίδια, τα οποία δεν εμφανίζουν κρυσταλλικότητα και στις κβαντικές τελείες άνθρακα (CQDs), οι οποίες έχουν κρυσταλλικό πλέγμα. Επίσης έχουν μικρότερο αριθμό χημικών ομάδων στην επιφάνειά τους και η φωτοφωταύγεια των συγκεκριμένων δομών προέρχεται κυρίως από την παρουσία ατελειών ή την επιφανειακή κατάσταση εντός του γραφενικού πυρήνα, χωρίς την επίδραση του κβαντικού περιορισμού του μεγέθους των σωματιδίων.^[81]



Σχήμα 2.18 Οι τρεις τύποι τελειών τελειών (CDs): κβαντικές τελείες γραφενίου (GQDs), νανοτελείες άνθρακα (CNDs) και τελείες πολυμερών (PL).^[81]

- *Τελείες πολυμερών(PL)*

Οι τελείες πολυμερών είναι συσσωματώματα πολυμερών ή διασταυρούμενα πολυμερή, που προκύπτουν από τη διαδικασία της αφυδάτωσης και της αποικοδόμησης και τα οποία συντίθενται από πολυμερή ή μονομερή. Διαθέτουν υβριδική δομή πολυμερούς/άνθρακα και μπορούν να αυτοσυναρμολογηθούν στις δομές των πολυμερικών τελειών^[81], με αποτέλεσμα να έχουν εξαιρετική κβαντική απόδοση φωτοφωταύγειας (PL) εμφανίζοντας διαφορετικές εντάσεις και διαφορετικές εκπομπές μήκος κύματος ανάλογα με τις επιφανειακές ομάδες.^[80] Από διάφορες μελέτες, έχει αποδειχθεί ότι οι τελείες πολυμερών λαμβάνονται μέσω του άνθρακα των πολυμερικών πλεγμάτων, με αποτέλεσμα ο βαθμός ανθρακοποίησης να αποτελεί σημαντική παράμετρο για την αξιολόγησή τους. Οι πολυμερικές ιδιότητες των PDs δεν απαντώνται στα GQDs, CQDs και CNDs.^[84]

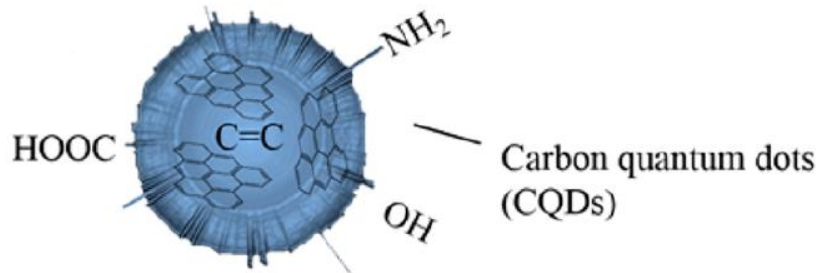
2.5 Δομή και Ιδιότητες Κβαντικών Τελειών Άνθρακα

2.5.1 Δομή Κβαντικών Τελειών Άνθρακα

Το 2004 οι Xu et al., ανακάλυψαν τυχαία τις κβαντικές τελείες άνθρακα κατά τη διαδικασία εξαγωγής νανοσωλήνων άνθρακα με μονό τοίχωμα (SWCNTs).^[85] Οι κβαντικές τελείες είναι ανόργανοι ημιαγωγιμοί νανοκρύσταλλοι πυρήνες με sp^3 συζευγμένο άνθρακα και παρουσιάζουν ιδιότητες εξαρτώμενες από το μέγεθός τους λόγω κβαντικών φαινομένων εγκλεισμού στις ηλεκτρονικές τους καταστάσεις, ενώ το μέγεθος και το σχήμα τους, και κατά συνέπεια ο αριθμός των ηλεκτρονίων που περιέχουν, μπορεί να ελεγχθεί με ακρίβεια.^[50] Η δομή των CQDs είναι ακόμα υπό διερεύνηση, αλλά το πιο συνηθισμένο σχήμα είναι το σφαιρικό με αποτέλεσμα να είναι πιο εύκολος ο υπολογισμός της κυματικής εξίσωσης του Schrodinger.^[79] Οι κβαντικές τελείες του άνθρακα αποτελούνται από έναν πυρήνα ή μήτρα (matrix) και ένα περίβλημα που αποτελεί την εξωτερική του επιφάνεια. Υπάρχουν πολλές μελέτες για την χημική δομή του περιβλήματος, καθώς αυτό είναι που προσδίδει στις κβαντικές τελείες τις εξέχουσες ιδιότητές τους.

- *Περίβλημα (Shell)*

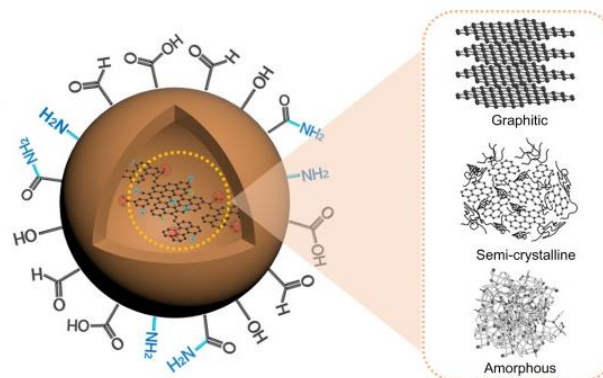
Συνδεδεμένη στην επιφάνεια των CQDs, υπάρχει μια πληθώρα οπτικά ενεργών δεσμών C=C και C=O, αλλά και διάφορες οξυγονούχες ομάδες, αμινο-ομάδες και πολυμερικές αλυσίδες, ανάλογα με τις πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση αλλά και για την νόθευση. Η χημική σύσταση του περιβλήματος ουσιαστικά ελέγχει την σταθερότητα των CQDs σε υδατικά διαλύματα αλλά και προσδίδει πολυπλοκότητα, με αποτέλεσμα την αξιοποίηση των κβαντικών τελειών άνθρακα σε ποικίλες εφαρμογές. Επιπλέον στο περίβλημα πραγματοποιούνται οι διάφοροι μηχανισμοί που προσδίδουν την σημαντική οπτική ιδιότητα των κβαντικών τελειών άνθρακα, τον φθορισμό, ενώ η αποπρωτονίωση των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας και κατά συνέπεια η ηλεκτροστατική αρνητική φόρτιση έχουν ως αποτέλεσμα την εξάρτηση της φωτοφωταύγειας από το pH.^[86]



Σχήμα 2.19 Δομή των CQDs.^[87]

- *Πυρήνας (Core)*

Αν και για το περίβλημα των κβαντικών τελειών άνθρακα, υπάρχουν αρκετά στοιχεία και μελέτες κυρίως λόγω των εξαιρετικών οπτικών ιδιοτήτων τους, η δομή του πυρήνα δεν είναι ακόμα κατανοητή, με τα περισσότερα δεδομένα να προκύπτουν από τη χρήση τεχνικών χαρακτηρισμού όπως TEM, XRD, NMR. Οι Bourlinos et al., ήταν οι πρώτοι που πρότειναν την ανθρακική δομή του πυρήνα, ο οποίος αποτελείται από ανθρακοποιημένα ενδιάμεσα που συνυπάρχουν με αρωματικές και αλειφατικές περιοχές με ατέλειες στη δομή.^[88] Σύμφωνα με πιο πρόσφατα στοιχεία, έχουν προταθεί δύο διαφορετικοί τύποι πυρήνων ανάλογα με την ύπαρξη sp^2 υβριδισμού, αυτοί με γραφιτική κρυσταλλική δομή και οι άμορφοι. Η γραφιτική κρυσταλλική δομή είναι η πιο συνήθης με μέγεθος 2-3 nm, παρόλα αυτά υπάρχουν και περιπτώσεις συνύπαρξης των δύο αυτών τύπων πυρήνα. Η μορφή του πυρήνα κυρίως εξαρτάται από τις συνθήκες σύνθεσης, αφού σε θερμοκρασίες πάνω από τους 300 °C προκαλείται γραφίτιοποίηση. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ευνοείται η άμορφη δομή, εκτός και αν στις πρόδρομες ενώσεις υπάρχουν άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^2/sp .^[86] Όπως αναφέραμε οι διάφορες μέθοδοι χαρακτηρισμού μπορούν να δώσουν στοιχεία για την δομή του πυρήνα, έτσι οι Martindale et al. μέσω της τεχνικής XRD, παρατήρησαν μια κορυφή που αντιστοιχεί στην ναοκρυσταλλική δομή του γραφίτη.^[89]

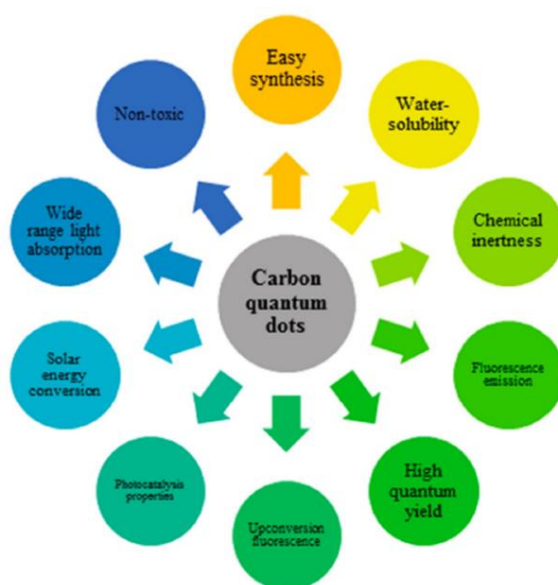


Σχήμα 2.20 Δομή του πυρήνα των CQDs.^[90]

Λόγω του περιορισμού τους σε μηδενικές διαστάσεις, οι κβαντικές τελείες δεν έχουν συνεχές φάσμα, αλλά παρουσιάζουν γραμμικό ενεργειακό φάσμα. Υπάρχουν δυο τύποι κβαντικών τελειών, οι Τύπου I, όπου το ηλεκτρόνιο και η οπή (εξιτόνιο) είναι περιορισμένα στην κβαντική τελεία και οι Τύπου II, όπου η οπή βρίσκεται στην τελεία, ενώ το ηλεκτρόνιο βρίσκεται στη μήτρα. Οι κβαντικές τελείες, μπορούν να παρασκευαστούν σε ημιαγωγικά συστήματα, εμβαπτίζοντας μια μικρή ποσότητα υλικού με χαμηλό εύρος ζώνης, σε υλικό με υψηλότερο εύρος ζώνης.^[91]

2.5.2 Ιδιότητες Κβαντικών Τελειών Άνθρακα

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα είναι αντικείμενο μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος στην επιστημονική κοινότητα. Συγκρινόμενες με τους συμβατικούς ανόργανους ημιαγωγούς, παρουσιάζουν εντυπωσιακές ιδιότητες όπως η φωτοσταθερότητα, η μη τοξικότητα, το χαμηλό κόστος παραγωγής και οι φιλικές προς το περιβάλλον μέθοδοι σύνθεσης. Οι πιο σημαντικές αλλά και χαρακτηριστικές ιδιότητες των κβαντικών τελειών είναι οι οπτικές τους ιδιότητες.^[92]

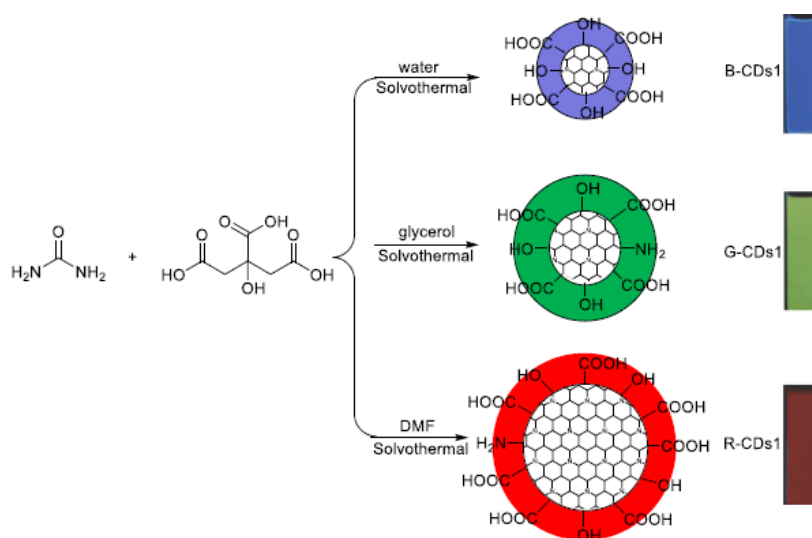


Σχήμα 2.21 Ιδιότητες κβαντικών τελειών.^[92]

Η φωταύγεια (Luminescent) είναι μια διαδικασία εκπομπής κατά την οποία οι φορείς που έχουν μεταβεί σε διεγερμένες καταστάσεις μετά από διέγερση, επανασυνδέονται εκπέμποντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και περιλαμβάνει όλους τους τύπους ακτινοβολίας εκτός από την θερμική. Όταν η διέγερση πραγματοποιείται με φως (φωτόνια) τότε καλείται φωτοφωταύγεια (Photoluminescent). Στην κατηγορία της φωτοφωταύγειας ανήκει ο φθορισμός (fluorescence) και ο φωσφορισμός (Phosphorescence). Η διαφορά τους έγκειται στους χρόνους αποδιέγερσης, καθώς στο φθορισμό η εκπομπή του φωτονίου γίνεται σε χρόνο 10^{-6} - 10^{-9} δευτερόλεπτα, ενώ στο φωσφορισμό σε 1 - 10^{-4} δευτερόλεπτα.^[93]

Οι κβαντικές τελείες λόγω του ισχυρού κβαντικού περιορισμού, έχουν έντονο το φαινόμενο της φωτοφωταύγειας και ειδικότερα του φθορισμού. Ο φθορισμός είναι μια διαδικασία τριών σταδίων. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η διέγερση, στην οποία κατά την απορρόφηση υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας προκαλείται μετάπτωση ηλεκτρονίων από μη δεσμικά ή δεσμικά τροχιακά σε αντιδεσμικά με αποτέλεσμα τη μετάβαση από τη θεμελιώδη κατάσταση σε διεγερμένες. Στο δεύτερο στάδιο είναι η διεγερμένη κατάσταση ή ο χρόνος ζωής, μέσα στον οποίο το μόριο υπόκειται σε αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον και υφίσταται αλλαγές διαμόρφωσης, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ταχύτατα η διεργασία της εσωτερικής μετατροπής και τα μόρια που μετέβηκαν σε υψηλότερες δονητικές στάθμες επανέρχονται στη χαμηλότερη. Η επιστροφή από τη στάθμη αυτή σε οποιαδήποτε δονητική στάθμη της θεμελιώδους κατάστασης προκαλεί εκπομπή φθορισμού. Το τρίτο στάδιο είναι η εκπομπή φθορισμού, η οποία πραγματοποιείται από τη χαμηλότερη δονητική στάθμη της πρώτης διεγερμένης κατάστασης. Κατά την επιστροφή του φθορισμοφόρου στη θεμελιώδη κατάσταση, εκπέμπεται ένα φωτόνιο. Αν το φθορισμοφόρο δεν καταστραφεί στη διεγερμένη κατάσταση (φωτολεύκανση), τότε μπορεί να διεγείρεται και να ανιχνεύεται επανειλημμένα.^[93,94]

Όταν οι κβαντικές τελείες διεγείρονται με ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, εκπέμπεται ακτινοβολία σε διάφορα χρώματα. Ο φθορισμός συσχετίζεται άμεσα με τα ενεργειακά επίπεδα των κβαντικών τελειών και ισχύει πως όσο μικρότερο είναι το μέγεθος της κβαντικής τελείας, τόσο μεγαλύτερο είναι το ενεργειακό χάσμα των ζωνών, με αποτέλεσμα η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στην υψηλότερη ζώνη σθένους και την χαμηλότερη ζώνη αγωγιμότητας να είναι μεγαλύτερη με αποτέλεσμα να φθορίζουν στο μπλε άκρο του φάσματος. Αντίστοιχα οι μεγαλύτερες κβαντικές τελείες έχουν περισσότερα ενεργειακά επίπεδα και έτσι απορροφούν φωτόνια που περιέχουν μικρότερη ενέργεια, τα οποία και βρίσκονται στο ερυθρό άκρο του φάσματος.^[95]



Σχήμα 2.22 Σύνθεση κβαντικών τελειών με διαφορετικό σχήμα και φθορισμό, από κιτρικό οξύ και ουρία σε διαφορετικούς διαλύτες (νερό, γλυκερόλη, DMF).^[96]

Παρόλο που έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για την κατανόηση της φωτοφωταύγειας στις κβαντικές τελείες άνθρακα δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως ακόμα ο μηχανισμός. Η προέλευση αυτής της τόσο σημαντικής οπτικής ιδιότητας των κβαντικών τελειών άνθρακα έχει αποδοθεί σε πολλούς μηχανισμούς όπως το quantum effect (εξάρτηση από το μέγεθος των σωματιδίων), οι επιφανειακές ατέλειες και οι επιφανειακές καταστάσεις, οι επιφανειακές δραστικές ομάδες, η παθητικοποίηση της επιφάνειας, τα φθοροφόρα μόρια και η επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίου – οπής στα δεσμικά και αντιδεσμικά τροχιακά των sp^2 περιοχών εντός της μήτρας που παρουσιάζει υβριδισμό sp^3 .^[97]

Εκτός από τον φθορισμό, οι κβαντικές τελείες άνθρακα παρουσιάζουν και άλλες εξέχουσες οπτικές ιδιότητες. Ο φωσφορισμός (Phosphorescence) αποτελεί μια οπτική ιδιότητα των κβαντικών τελειών άνθρακα που ανακαλύφθηκε σχετικά πρόσφατα. Συγκεκριμένα οι Deng et al. συνέθεσαν ένα οργανικό υλικό, διασπείροντας κβαντικές τελείες άνθρακα σε μια πολυμερική μήτρα (Polyvinyl Alcohol-PVA), το οποίο σε θερμοκρασία δωματίου παρουσίασε φωσφορισμό με χρόνο ζωής 380 ms. Ο μηχανισμός του φωσφορισμού που προτάθηκε, βασίζεται στην τριπλή διεγερμένη κατάσταση των αρωματικών καρβονυλίων που βρίσκονται στην επιφάνεια των κβαντικών τελειών και στην ικανότητα των μορίων του PVA να αποτρέπει την απώλεια ενέργειας λόγω δονήσεων και περιστροφών.^[97]

Επίσης οι κβαντικές τελείες άνθρακα εμφανίζουν το φαινόμενο της χημειοφωταύγειας (Chemiluminescence), κατά το οποίο εκπέμπεται φως από ένα διεγερμένο σωματίδιο, που παράγεται κατά την πορεία μιας χημικής αντίδρασης. Η ιδιότητα αυτή των κβαντικών τελειών άνθρακα ανακαλύφθηκε κατά την ανάμειξη τους με οξειδωτικά μέσα όπως το υπερμαγγανικό κάλιο και το δημήτριο (IV), όπου είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των οπών στα CQDs και την εξαΰλωση των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών με ταυτόχρονη απελευθέρωση ενέργειας με τη μορφή χημειοφωταύγειας. Η ιδιότητα αυτή των κβαντικών τελειών άνθρακα και ο διπλός τους ρόλος ως δότης και δέκτης ηλεκτρονίων, προσφέρει εξαιρετικές προοπτικές για την αξιοποίηση τους στην κατάλυση και την οπτοηλεκτρονική.^[97]

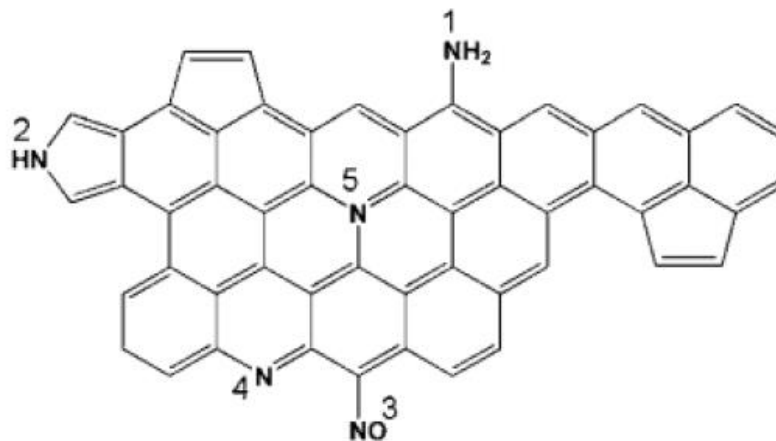
2.6 Νόθευση των Κβαντικών Τελειών Άνθρακα (Doping)

Ο φθορισμός των κβαντικών τελειών βασίζεται στο κβαντικό περιορισμό και στην επανασύνδεση των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στα έντονα εντοπισμένα p και p^* ηλεκτρονικά επίπεδα των sp^2 περιοχών. Η εισαγωγή ετεροατόμων ή αλλιώς νόθευση των κβαντικών τελειών άνθρακα, επηρεάζει τη συνολική ηλεκτρονιακή κατανομή και το ηλεκτρονικό επίπεδο ενέργειας με αποτέλεσμα να βελτιώνονται οι ιδιότητες των κβαντικών τελειών, καθώς ρυθμίζεται η φωταύγεια τους.^[98] Οι Yang et al. ήταν οι πρώτοι που μελέτησαν την νόθευση χρησιμοποιώντας πολυαιθυλενική γλυκόλη για την αδρανοποίηση της επιφάνειας των τελειών άνθρακα (CDs) και των νοθευμένων CDs με ZnS.^[99] Παρόλα αυτά τα άτομα μετάλλων και μετάλλων μετάπτωσης αποδείχθηκε ότι είναι αναποτελεσματικά, καθώς η νόθευση που πραγματοποιείται είναι ανομοιόμορφη λόγω της μεγαλύτερης ακτίνας τους από αυτή του άνθρακα και επίσης είναι αρκετά τοξικά. Σε αντίθεση με τα μεταλλικά ιόντα,

τα αμέταλλα μπορούν να αλλάξουν την ηλεκτρονική δομή των GQDs, λόγω του παρόμοιου μεγέθους με αυτό του ατόμου του άνθρακα και ως αποτέλεσμα λαμβάνονται ομοιόμορφα νοθευμένες κβαντικές τελείες με δομικές ατέλειες.^[100] Μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα ετεροάτομα όπως το άζωτο(N), το θείο (S), το βόριο (B), το σελήνιο(Se), ο φώσφορος (P), το πυρίτιο(Si) κ.α.

- **Κβαντικές Τελείες Γραφενίου Νοθευμένες με Άζωτο (N) - N-GQDs**

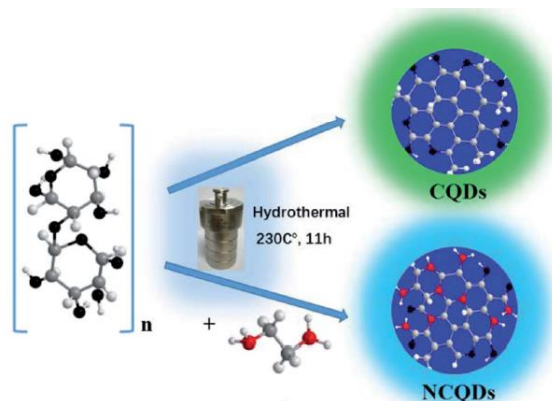
Τα άτομα του αζώτου είναι παρόμοια τόσο σε μέγεθος όσο και σε δομή με τον άνθρακα και έχουν πέντε ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία μπορούν να συνδεθούν με άτομα άνθρακα. Έτσι η νόθευση με άζωτο, αυξάνει τις επιφανειακές ατέλειες των κβαντικών τελειών άνθρακα/γραφενίου και βελτιώνει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες και την χημική δραστικότητα της επιφάνειάς τους, δίνοντας τη δυνατότητα σε λειτουργικές ομάδες να δρουν σαν κύρια κέντρα εκπομπής (-OH, -COOH, -N=C-, -, -NH₂, -CN) και να αυξάνουν τις κβαντικές αποδόσεις (Quantum Yield, QY). Οι νοθευμένες με άζωτο GQDs (N-GQDs), αποτελούνται από τρεις τύπους λειτουργικών ομάδων: πυριδινικό (Pyridinic) άζωτο, πυρολικό (pyrrolic) άζωτο (τα οποία συνδέονται με δύο άτομα άνθρακα (C-N=C) σε εξαγωνική διάταξη), γραφιτικό άζωτο κ.α. Το άζωτο μπορεί να είναι ισχυρά προσαρτημένο στην ανθρακούχα νανοδομή ή και να αποτελεί μέρος της δομής σε βαθμό που να επιτρέπεται και ο σχηματισμός αλλοτροπικών μορφών C-N με διαφορετικές ιδιότητες.^[101]



Σχήμα 2.23 Διευθέτηση του αζώτου στην ανθρακούχα δομή. 1) αμινική (aminic) ομάδα, 2) πυρολική (pyrrolic) ομάδα. 3) νίτρο (Nitro) ομάδα, 4) πυριδινικό (pyridinic) άζωτο 5) τεταρτοταγούς (quaternary) δομής άζωτο.

Αρχικά οι Liu et al. το 2012 συνέθεσαν νοθευμένες κβαντικές τελείες άνθρακα με άζωτο, μέσω υδροθερμικής κατεργασίας με μπλε φθορισμό, με φυσικά πρόδρομα υλικά όπως το γρασίδι. Παρατήρησαν πως η κβαντική απόδοση είχε άμεση σχέση με το μέγεθος των κβαντικών τελειών.^[102] Οι Wu et al. συνέθεσαν N-CQDs με αρκετά υψηλά ποσοστά κβαντικής απόδοσης (51%), μέσω υδροθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας αιθυλενοδιαμίνη ως πηγή αζώτου και μια μη τοξική πηγή άνθρακα όπως κρυσταλλική

κυτταρίνη.^[103] Η πιο πρόσφατη έρευνα είναι αυτή των Meiling et al., οι οποίοι βελτιστοποιώντας τις εξής παραμέτρους κατάφεραν να συνθέσουν κβαντικές τελείες με πολύ υψηλά ποσοστά κβαντικής απόδοσης (90%): α) συγκέντρωση και σύσταση πρόδρομων ενώσεων (πηγή N: Tris, ουρία, αιθυλενο-διαμινοτετραοξικό οξύ (EDTA), πηγή άνθρακα κυρίως καρβοξυλικά οξέα όπως: 1,2,3,4-βουτανοτετρακαρβοξυλικό οξύ, οξικό οξύ, μηλονικό οξύ, οξαλικό οξύ και σουκινικό οξύ β) χρόνους αντίδρασης, γ) εξάρτηση φωτοφυσικών ιδιοτήτων από το μήκος κύματος διέγερσης και το pH.^[104]



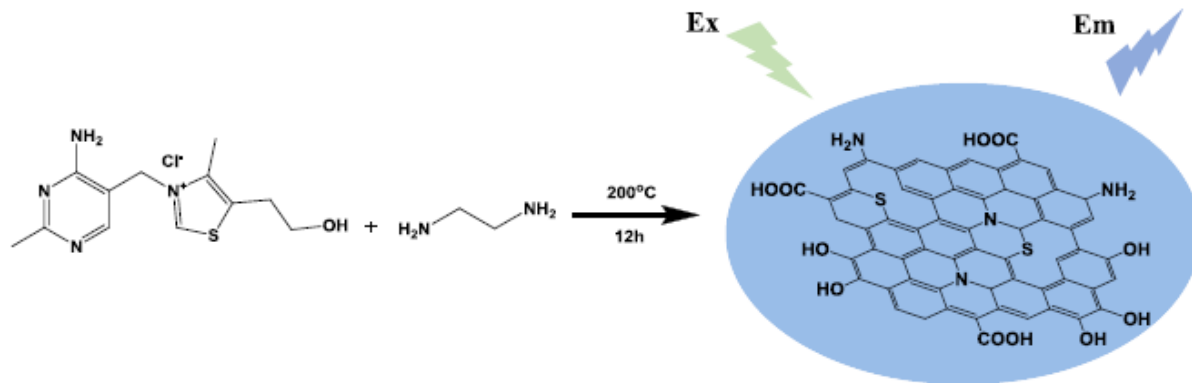
Σχήμα 2.24 Σύνθεση CQDs από κρυσταλλική κυτταρίνη ως πηγή άνθρακα και αιθυλενοδιαμίνη ως πηγή αζώτου. Οι γκρι, μαύρες και κόκκινες κουκίδες, απεικονίζουν τα άτομα άνθρακα, οξυγόνου και αζώτου, αντίστοιχα.^[103]

- **Κβαντικές Τελείες Άνθρακα Νοθευμένες με Θείο (S) - S-CQDs**

Η σύνθεση των S-CQDs είναι πιο δύσκολη από την σύνθεση των N-CQDs και αυτό γιατί οι δεσμοί C-S είναι πιο δύσκολο να σχηματιστούν. Λόγω της μεγαλύτερης ατομικής ακτίνας του θείου ο δεσμός C-S είναι 25% μεγαλύτερος από τον C-C. Παρόλα αυτά, το θείο και ο άνθρακας παρουσιάζουν παρόμοια ηλεκτραρνητικότητα και ο δεσμός τους δεν προκαλεί σημαντική μεταφορά φορτίου. Μελέτες έχουν δείξει πως η διαφορά του αριθμού των ηλεκτρονίων στην εξωτερική στοιβάδα, προκαλεί ανομοιόμορφη κατανομή της πυκνότητας spin, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η δραστηριότητα της επιφάνειας και οι καταλυτικές ιδιότητες των S-CQDs. Έτσι η νόθευση των CQDs με θείο προκαλεί αλλαγές στις χημικές ιδιότητες τους.^[100]

Αρχικά οι Chandra κ.α. (2013) προετοίμασαν CQDs νοθευμένες με θείο, οι οποίες επιδείξανε κβαντικές αποδόσεις (QY) 11.8% και μπλε εκπομπή, χρησιμοποιώντας θειικό οξύ και θειομαλικό οξύ ως πρόδρομες ενώσεις.^[105] Ενώ στη συνέχεια οι Hu κ.α. (2014) παρουσίασαν την πρώτη χρήση χρησιμοποιημένου λαδιού τηγανίσματος ως πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση S-CQDs (με μπλε εκπομπή/ κβαντική απόδοση 3.66%) μέσω ανθρακοποίησης χρησιμοποιώντας συμπυκνωμένο θειικό οξύ λόγω των ισχυρών αφυδατικών και οξειδωτικών ιδιοτήτων τους. Οι παραγόμενες S-CQDs επέδειξαν μερικώς άτακτη δομή που προσομοιάζει του γραφίτη. Επιπλέον, απέκτησαν φωτοφθορισμό ευαίσθητο στο pH, για τιμές pH από 3 ως 9.^[106]

Σε μια πιο πρόσφατη μελέτη οι Wu κ.α. (2018) χρησιμοποίησαν βιταμίνη B1 (υδροχλωρική θειαμίνη, ως πηγή S), και αιθυλενοδιαμίνη (όπως φαίνεται στο σχήμα 2.23) ώστε να συνθέσουν υδροθερμικά S-CQDs με μπλε εκπομπή και κβαντική απόδοση 4.4% (12 ώρες στους 200 °C), για την ανίχνευση ιόντων Fe³⁺.^[107]

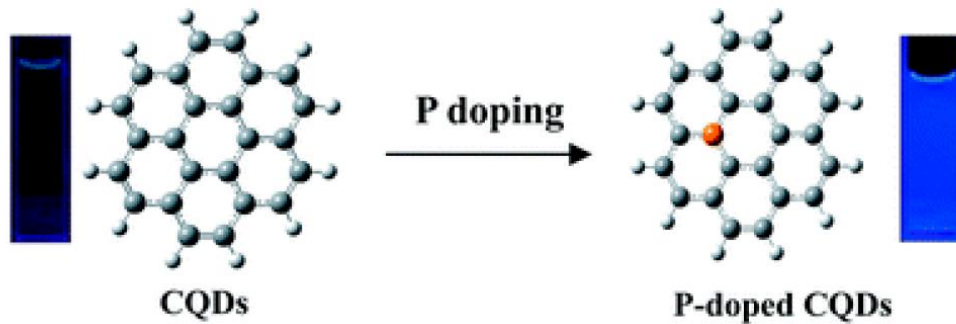


Σχήμα 2.25 Σύνθεση CQDs νοθευμένες με θείο.^[107]

- **Κβαντικές Τελείες Άνθρακα Νοθευμένες με Φώσφορο (P) - P-CQDs**

Η ατομική ακτίνα του φωσφόρου είναι μεγαλύτερη από αυτή του άνθρακα, με αποτέλεσμα ο φώσφορος να δρα ως n-δότης (n από negative καθώς υπάρχουν παραπάνω ηλεκτρόνια άρα και φορείς αρνητικού φορτίου), αυξάνοντας τις φωτοηλεκτρικές ιδιότητες των CQDs και αλλάζοντας τις ηλεκτρονικές ιδιότητες τους δημιουργώντας μεγάλο αριθμό ενεργών κέντρων. Η νόθευση με φώσφορο αυξάνει τον αριθμό των sp² υβριδικών τροχιακών των ατόμων άνθρακα, με αποτέλεσμα την αύξηση του φθορισμού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι CQDs να αξιοποιούνται σε φωτοβολταϊκά συστήματα.

Οι Zhou κ.α. (2014), ήταν αυτοί που πρότειναν ότι ο φώσφορος, λόγω της ιδιότητας του να συμπεριφέρεται ως δότης τύπου n, μπορεί να σχηματίσει ατέλειες αντικατάστασης στις CQDs, και έτσι να μετατρέψει τις ιδιότητες φθορισμού τους. Βασιζόμενοι σε αυτό, συνέθεσαν P-CQDs μέσω διαλυτοθερμικής μεθόδου (σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης 1, 3, 5 και 9 ώρες στους 200 °C), μεταξύ βρωμιδίου του φωσφόρου (III) ως πηγή P και υδροκινόνης. Σε αυτή την περίπτωση, οι P-CQDs έχουν έντονη μπλε ακτινοβολία (με κβαντική απόδοση 25.1%). Αυτή η ενίσχυση φθορισμού θα μπορούσε να οφείλεται στο αυξημένο ενεργειακό χάσμα στην περιοχή UV-Vis, το οποίο προκαλείται από την συνύπαρξη των περιοχών με ατέλειες και απομονωμένων sp² πλειάδων (clusters) άνθρακα (που προκαλούνται από την προσθήκη φωσφόρου), δίνοντας εντονότερο φθορισμό.^[108]



Σχήμα 2.26 Δομή CQDs με και χωρίς νόθευση με φώσφορο και η αλλαγή στο φθορισμό.^[98]

Οι Yang et al. (2018) συνέθεσαν φιλικές προς το περιβάλλον P-CQDs (με κβαντική απόδοση 3.5%) μέσω υδροθερμικής κατεργασίας (4 ώρες στους 160 °C, 200 °C ή 240 °C) φυτικών οξέων και κιτρικού νατρίου.^[109] Παρόλα αυτά, οι Wang κ.α. (2018), έφτιαξαν P-CQDs με βελτιωμένες κβαντικές αποδόσεις (21.65%) χρησιμοποιώντας μικροκύματα (700W για 10 λεπτά) από το φυτικό οξύ (ως πηγή P) και αιθυλενοδιαμίνη.^[110]

- **Κβαντικές Τελείες Άνθρακα Νοθευμένες με Βόριο (B) - B-CQDs**

Ο δεσμός μεταξύ των ατόμων βορίου και άνθρακα είναι 0,5% μεγαλύτερος από το δεσμό μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα και καθώς το βόριο είναι τρισθενές, μετατρέπεται σε αρνητικά φορτισμένο ιόν και λειτουργεί σαν αποδέκτης ηλεκτρονίων. Έτσι κατά την νόθευση με βόριο, αλλάζουν οι οπτικές ιδιότητες και δημιουργούνται περισσότερα ενεργά κέντρα. Οι Shan et al. (2014) αρχικά συνέθεσαν B-CQDs, με μπλε φθορισμό και κβαντική απόδοση 14.8%, μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου (2 ώρες στους 200 °C) χρησιμοποιώντας τριβρωμιούχο βόριο (ως πηγή βορίου) και υδροκινόνη (ως πηγή άνθρακα).^[111]

Επίσης οι Bourlinos et al. (2015) συνέθεσαν πράσινες (στο χρώμα της ελιάς) B-CQDs με χρήση μικροκυμάτων (700W για 4 λεπτά), από υδατικό διάλυμα κιτρικού οξέος, βορικού οξέος (ως πηγή B) και ουρία, με μπλε φθορισμό και κβαντική απόδοση της τάξης 10-15%.^[112]

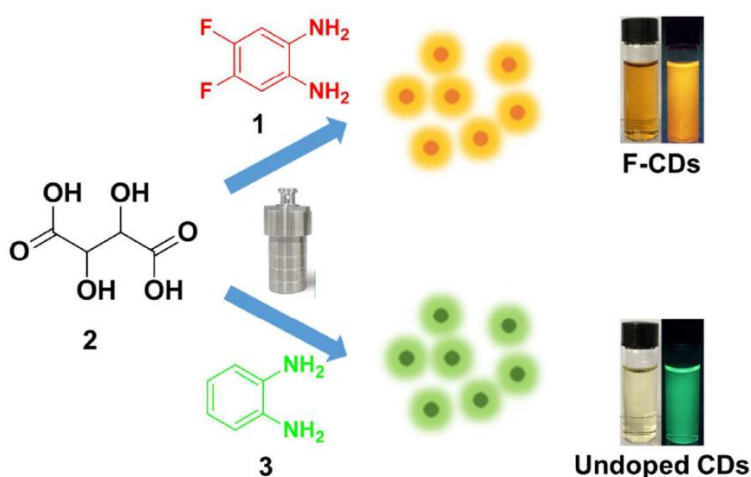
Επιπλέον, σε μία άλλη πρόσφατη μελέτη, οι Jia et al. (2019), δημιούργησαν B-CQDs μέσω υδροθερμικής μεθόδου (10 ώρες στους 200 °C) χρησιμοποιώντας φαινυλοβορονικό οξύ ως πρόδρομη ένωση το οποίο δρα ταυτόχρονα ως πηγή C και B, όπου οι CQDs εμφάνισαν διέγερση/εκπομπή σε μήκος 247/323nm, και βελτιωμένη κβαντική απόδοση 12%.^[113]

- **Κβαντικές Τελείες Άνθρακα Νοθευμένες με Φθόριο (F) - F-CQDs**

Το φθόριο είναι ένα σημαντικό στοιχείο το οποίο χρησιμοποιείται στην ιατρική, λόγω της εύκολης ενσωμάτωσης του σε οργανικές ενώσεις και καθώς προσδίδει βελτιωμένη εκλεκτικότητα μεταξύ φαρμάκων και υποδοχέων. Λόγω της μεγάλης διαφοράς του φθορίου και του άνθρακα στην ηλεκτραρνητικότητα, η νόθευση με φθόριο τροποποιεί τις χημικές,

δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των κβαντικών τελειών άνθρακα, με αποτέλεσμα την βελτίωση του φθορισμού, των βιολογικών και μαγνητικών χαρακτηριστικών των CQDs.^[114]

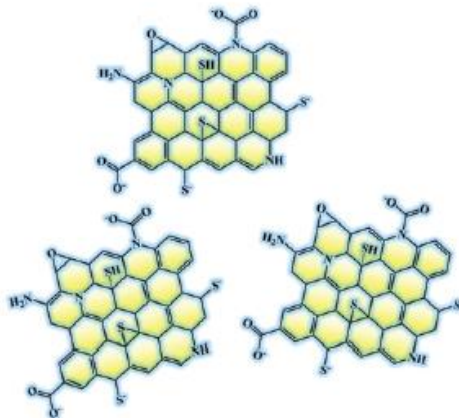
Οι Zuo et al. (2017) συνέθεσαν F-CQDs μέσω της διαλυτοθερμικής μεθόδου (8 ώρες στους 180 °C), χρησιμοποιώντας κιτρικό οξύ ως πηγή C και 4,5-διφθοροβενζόλιο-1,2-διαμίνη ως πηγή F (λόγω της υψηλής σταθερότητας του ατόμου F στον αρωματικό δακτύλιο) και τις συνέκρινε με μη νοθευμένες CQDs, οι οποίες συντέθηκαν χρησιμοποιώντας την παράφαινολενοδιαμίνη ως πηγή άνθρακα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.25.^[114] Σε μια ακόμα μελέτη οι Luo et al. συνέθεσαν F-CQDs συνδυάζοντας την υδροθερμική μέθοδο με την μέθοδο πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου-ανθρακοποίηση με αφυδάτωση, με το πολυαιθεριμίδιο (600Da) και το 2,2,3,3,4,4-εξάφθορο-1,5-πεντανοδιόλ διγλυκυδιλαιθέρα ως πηγή φθορίου με κβαντική απόδοση στο 5.6%.^[115]



Σχήμα 2.27 Σύνθεση CQDs και F-CQDs και η διαφορά τους στο φθορισμό.^[114]

- **Κβαντικές Τελείες Άνθρακα Νοθευμένες με Άζωτο και Θείο – N-S co-doped CQDs**

Τόσο το άζωτο όσο και το θείο αποτελούνται από μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων και έτσι μπορούν συνεργατικά να παρέχουν ηλεκτρόνια ενισχύοντας τον φθορισμό των CQDs, προσδίδοντας νέες ιδιότητες και υψηλές κβαντικές αποδόσεις. Οι Cheng et al. συνέθεσαν N-S CQDs με μπλε φθορισμό και κβαντική απόδοση περίπου 13.3% μέσω καύσης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας (άνθη ιτιάς) σε υδατικό διάλυμα που περιέχει ουρία και θειικό οξύ.^[116] Οι Simoes et al. συνέθεσαν επίσης N-S CQDs με χρήση μικροκυμάτων (700 W για 5 λεπτά) και με πρόδρομες ενώσεις το κιτρικό οξύ (πηγή άνθρακα), την ουρία (πηγή αζώτου) και το θειοθειικό νάτριο (πηγή θείου) σε αναλογίες 1:1:3.^[117]



Σχήμα 2.28 Πιθανή δομή GQDs νοθευμένων με άζωτο και θείο.^[118]

- Κβαντικές Τελείες Άνθρακα Νοθευμένες με Άζωτο και Φώσφορο – N-P CQDs*

Το άζωτο αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα στοιχεία για νόθευση των CQDs και μέχρι σήμερα έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες και συνθέσεις. Ο συνδυασμός του με τον φώσφορο μπορεί να δώσει κβαντικές τελείες άνθρακα με πράσινο φθορισμό και αυτό λόγω των ατελειών που προκύπτουν από τη νόθευση κοντά στο επίπεδο Fermi.^[100] Το επίπεδο Fermi είναι η ενέργεια στην οποία η πιθανότητα κατάληψής της από ένα ηλεκτρόνιο είναι ακριβώς $\frac{1}{2}$. Αυτές οι ατέλειες επίσης μπορούν να προκαλέσουν και μετατόπιση του φθορισμού προς το κόκκινο. Οι Omer et al. συνέθεσαν N-P CQDs με μπλε φθορισμό, χρησιμοποιώντας τέσσερις βασικές πρόδρομες ενώσεις: τριμεσικό οξύ, ουρία, διακλαδωμένη πολυαιθυλενοδιαμίνη και ορθοφωσφορικό οξύ.^[119] Οι Huang et al. χρησιμοποίησαν χαμηλότερες θερμοκρασίες, με πηγή άνθρακα την σουκρόζη και την 1,2-αιθυλενοδιαμίνη και το φωσφορικό οξύ, ως πηγή αζώτου και φωσφόρου, αντίστοιχα. Οι N-P CQDs που προέκυψαν παρουσίαζαν εξαιρετική σταθερότητα στο φθορισμό για μεγάλο εύρος pH (4-11) και πολύ υψηλή ιοντική ισχύ.^[120] Επίσης οι Li et al. συνέθεσαν N-P CQDs, μέσω της υδροθερμικής μεθόδου και χρήση των μεθυλοφωσφονικού οξέος και m-φαινυλοδιαμίνη, με ποσοστά κβαντικής απόδοσης 32% και ενισχυμένη φωτοσταθερότητα για pH 2-10.^[121]

- Κβαντικές Τελείες Άνθρακα Νοθευμένες με Άζωτο και Βόριο – N-B CQDs*

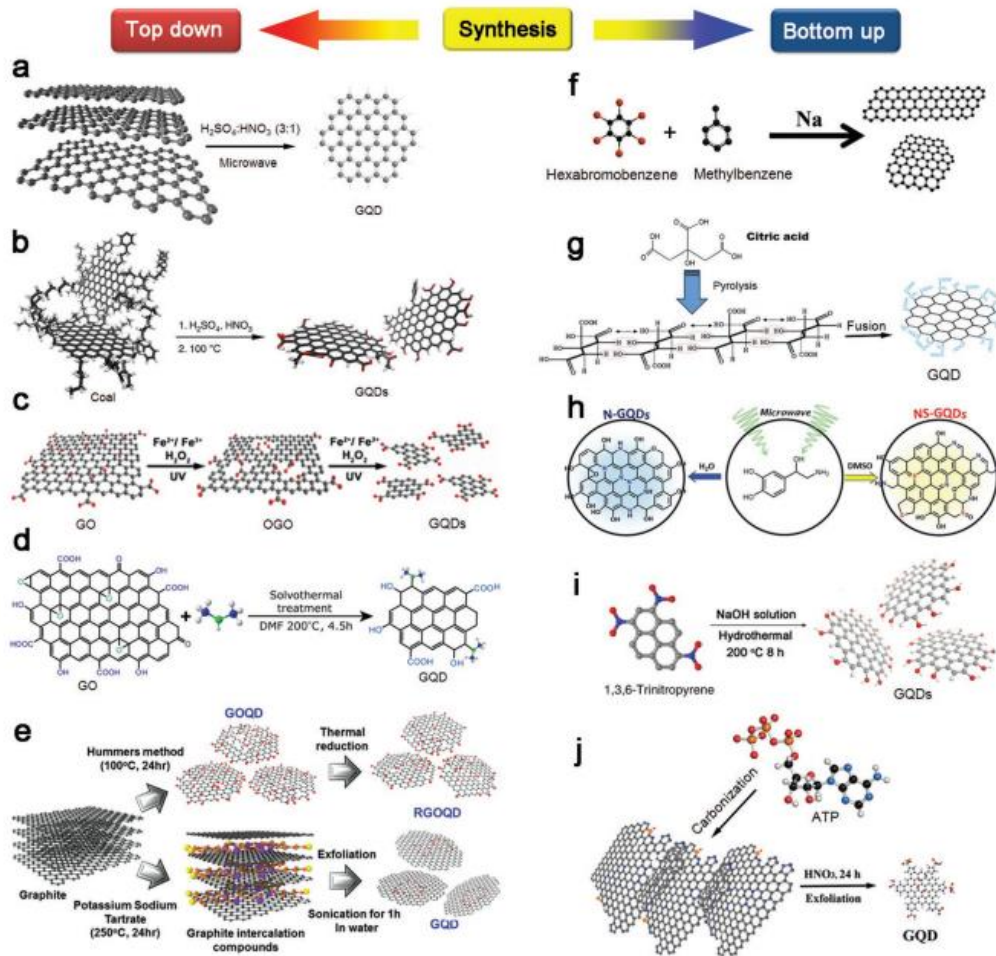
Εκτός από τη νόθευση κβαντικών τελειών άνθρακα, με συνδυασμό αζώτο-θείο, αζωτο-φώσφορο, έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί και για την ταυτόχρονη νόθευση με άζωτο και βόριο. Έχει αποδειχθεί πως το άζωτο και το βόριο, λόγω του παρόμοιου μεγέθους τους με τον άνθρακα μπορούν ομοιογενώς να εισέλθουν στις κβαντικές τελείες και μάλιστα να δημιουργήσουν στην επιφάνεια λειτουργικές ομάδες όπως -COOH, -CONH, -OH αλλά και βορικό οξύ.^[100]

Οι Ye et al. συνέθεσαν τρία διαφορετικά είδη N-B CQDs, μέσω της υδροθερμικής μεθόδου με χρήση άνυδρου κιτρικού οξέος και αιθυλενοδιαμίνης, καθώς και τρία διαφορετικά είδη βορικού ιόντος (βορικό οξύ, τετραβορικό νάτριο, βορικό μαγγάνιο).^[122] Επίσης οι Tian et al. υδροθερμικά, με χρήση του 3-άμινοφαινυλοβορονικό οξύ ως την ταυτόχρονη πηγή βορίου και αζώτου (self – doping), συνέθεσαν N-B CQDs με κβαντική απόδοση στο 25.9% και σταθερό φθορισμό σε μεγάλο εύρος pH (2-14), υπό συνεχή επιβολή UV ακτινοβολία και υψηλή ιοντική ισχύ.^[123]

2.7 Μέθοδοι σύνθεσης

2.7.1 Εισαγωγή

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα μπορούν να παρασκευαστούν με φυσικές και χημικές μεθόδους. Η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη κβαντικών τελειών, ήταν η λιθογραφία από τους Reed et al.^[124] Η λιθογραφία περιλαμβάνει πολλές μεθόδους που μοιράζονται τις ίδιες αρχές. Η μέθοδος της λιθογραφίας, που συχνά αναφέρεται και ως φωτοχάραξη (photoengraving), είναι η διαδικασία μεταφοράς ενός σχεδίου (μοτίβου) μέσα σε ένα δραστικό πολυμερικό φιλμ, το οποίο έχει οριστεί ως ανθεκτικό. Αυτό χρησιμοποιείται δευτερογενώς για να αντιγράψει το σχέδιο σε ένα λεπτό φιλμ ή υπόστρωμα που βρίσκεται από κάτω. Ο Reed και οι συνεργάτες του συνέθεσαν τα δείγματα πάνω σε στρώμα GaAs, με πρόσμιξη Cr, με τη μέθοδο της επιταξίας μοριακής δέσμης (Molecular Beam Epitaxy). Τα δείγματα αποτελούνταν από 20 κβαντικά πηγάδια GaAs που αναπτυχθήκαν σε δύο στρώματα buffer. Τα πολλαπλά πηγάδια χρησιμεύουν ως καλούπια τα οποία διαμορφώνονται με τεχνικές λιθογραφίας, καθώς αλλάζουν τις πλευρικές ιδιότητες της επιφάνειας τους. Έτσι δημιουργούνται παρατάξεις από τελείες ή από κβαντικά σύρματα. Κατά τη διαδικασία της σύνθεσης, η επιφάνεια του δείγματος καλύπτεται με μια μάσκα πολυμερούς, η οποία χαράσσεται με δέσμη ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια η επιφάνεια καλύπτεται με λεπτό μεταλλικό στρώμα Au, το οποίο αποτελεί τη μάσκα λιθογραφίας και το ημιδιαφανές στρώμα. Με ένα ειδικό διάλυμα, αφαιρείται το φιλμ πολυμερούς και το προστατευτικό μεταλλικό στρώμα, αφήνοντας στην περιοχή που είχε εκτεθεί στη δέσμη ηλεκτρονίων την μεταλλική μάσκα. Στην περιοχή που δεν προστατεύεται από τη μεταλλική μάσκα με τη χρήση χημικής χάραξης δημιουργούνται στήλες που περιέχουν κβαντικές τελείες ή κβαντικά σύρματα.^[124] Από τότε μέχρι σήμερα πολλές μέθοδοι έχουν προταθεί για τη σύνθεση κβαντικών τελειών, οι οποίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δυο ομάδες: τις top – down και τις bottom – up.



Σχήμα 2.29 Top-Down και bottom-up μέθοδοι σύνθεσης. a-c) οξειδωτική αποφλοίωση (a) γραφίτη, (b) κάρβουνου, (c) οξείδιο του γραφενίου (GO). d) αναγωγή οξειδίου του γραφενίου (GO). e) η μέθοδος Hummers και φυσική αποφλοίωση. f-j) Bottom-up σύνθεση GQDs από (f) εξαβρωμοβενζόλιο και μεθυλοβενζόλιο (τολουόλιο), (g) κιτρικό οξύ, (h) νορεπινεφρίνη, (i) 1,3,6-τρινιτροπυρένιο, και (j) ATP.^[125]

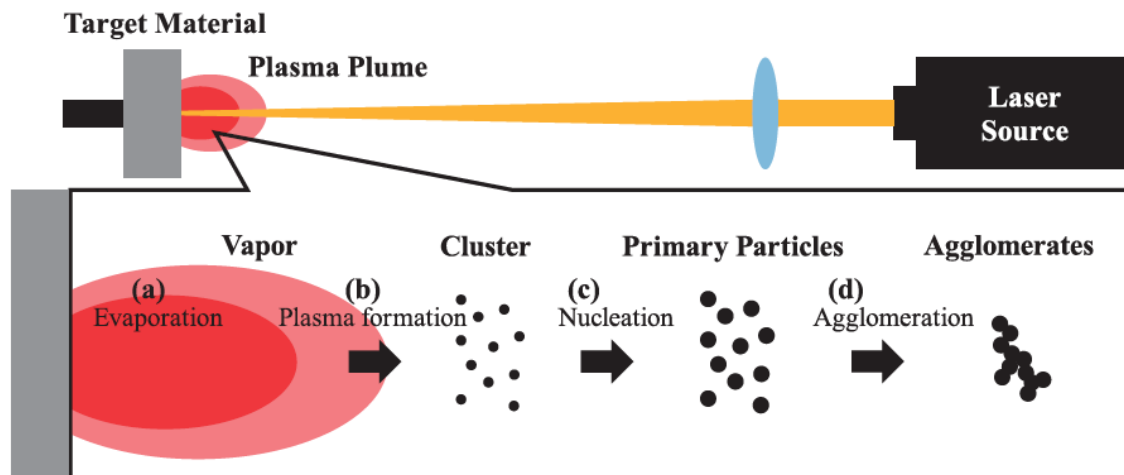
2.7.2 Top – Down Μέθοδοι Σύνθεσης

Η top-down προσέγγιση αναφέρεται στη δημιουργία κβαντικών τελειών, μέσω χημικής ή μηχανικής διάσπασης υλικών με βάση τον άνθρακα, όπως ο γραφίτης, το οξείδιο του γραφενίου (GO), οι νανοσωλήνες άνθρακα, ο ενεργός άνθρακας κ.α.. Αν και χρησιμοποιούνται παραδοσιακές μεθόδους για την σύνθεσή τους, έχουν και αρνητικά στοιχεία όπως ο ακριβός εξοπλισμός, η χρήση ισχυρών οξέων, οι μεγάλοι χρόνοι σύνθεσης και η ανάγκη για απομάκρυνση παραπροϊόντων.^[126]

- *Εξάχνωση με λέιζερ*

Η μέθοδος αυτή, αξιοποιεί το λέιζερ (ενισχυτής φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας) ως πηγή ενέργειας με σκοπό την παραγωγή υλικού μέσω θερμικής διέγερσης στερεού πρόδρομου υλικού σε υγρό, με τη μορφή νανοσωματιδίων.^[127] Δύο μηχανισμοί έχουν προταθεί για την λειτουργία αυτής της μεθόδου: θερμική εξάτμιση ή εκρηκτική

εκτόξευση. Με την θερμική εξάτμιση, κατά την ακτινοβολή στην επιφάνεια στερεού/υγρού, το στερεό υλικό σχηματίζει πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Το πλάσμα διαστέλλεται αδιαβατικά, αλληλεπιδρά και συμπυκνώνεται από το περιβάλλον, σχηματίζοντας έτσι συμπλέγματα. Σε αντίθεση η εκρηκτική εκτόξευση προκαλεί επιφανειακή τήξη του στερεού υλικού, με αποτέλεσμα το σχηματισμό νανοσταγονιδίων. Στη συνέχεια, τα νανοσταγονίδια εκτοξεύονται και αντιδρούν επιφανειακά με το υγρό σχηματίζοντας νανωσωματίδια.^[128]



Σχήμα 2.30 Απεικόνιση της εξάχνωσης με λέιζερ.^[129]

Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει, έτσι ώστε διαφοροποιώντας τις παραμέτρους της τεχνικής αυτής (συνθήκες ακτίνας λέιζερ, χρόνος ακτινοβολήσης και σύσταση πρόδρομου υλικού) να μπορεί να ελεγχθεί το μέγεθος και η σύσταση των παραγόμενων κβαντικών τελειών. Οι Mafune et al. το 2000, χρησιμοποίησαν την μέθοδο εξάχνωσης με λέιζερ σε μεταλλική πλάκα από ασήμι, εμβαπτισμένη σε υδατικό διάλυμα ανιοντικού ταισιενεργού SDS (Sodium Dodecyl Sulfate - $C_{12}H_{25}SO_4Na$) και αλλάζοντας τη συγκέντρωση του διαλύματος, αλλά και την ισχύ του λέιζερ κατάφεραν να ελέγξουν το μέγεθος των νανωσωματιδίων.^[130] Επίσης οι Shengliang Hu et al. συνέθεσαν κβαντικές τελείες άνθρακα, από νιφάδες γραφίτη σε πολυμερικό διάλυμα, με χρήση λέιζερ και κατέληξαν πως η κατανομή του μεγέθους μπορεί να ρυθμιστεί από το πλάτος του παλμού.^[127]

- **Ηλεκτροχημική Αποφλοιώση**

Κατά την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού, αντίθετα φορτισμένα ιόντα ηλεκτρολύτη ή μετάλλων εισέρχονται στα στρώματα γραφενίου. Με την ποσότητα οξυγόνου που παρέχουν τα ιόντα, αυξάνονται οι διαμοριακές αποστάσεις, με αποτέλεσμα την αποφλοιώση του πρόδρομου υλικού. Η εφαρμοζόμενη τάση και η ηλεκτροχημική αντίδραση στο ηλεκτρόδιο οδηγούν τα υλικά του ηλεκτροδίου άνθρακα να διαβρωθούν και να διασπαστούν σε μικρότερα ώστε να φτάσουν σε μορφή κβαντικών τελειών.^[131] Οι J.Zhou et al. ήταν οι πρώτοι

που ανέφεραν αυτή τη μέθοδο για την σύνθεση νανοκρυστάλλων άνθρακα από νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs), οι οποίοι παρουσίαζαν φθορισμό χρώματος μπλε.^[132] Επίσης οι X.Tan et al. συνέθεσαν κβαντικές τελείες γραφενίου με μέγεθος 3 nm, μέσω της ηλεκτροχημικής αποφλοίωσης γραφίτη σε διάλυμα υπερθειικού καλίου ($K_2S_2O_8$), οι οποίες φθορίζουν στο κόκκινο.^[133]

- *Χημική Οξειδωση*

Η χημική οξειδωση είναι μια μέθοδος σύνθεσης, κατά την οποία γίνεται χρήση ισχυρών οξειδωτικών (συμπυκνωμένο θειικό οξύ και νιτρικό οξύ) και μέσω αποφλοίωσης και διάσπασης των υλικών (οξειδίου του γραφενίου-GO, νανοσωλήνες άνθρακα, ανθρακονήματα, ενεργός άνθρακας, αιθάλη κ.α.), παράγονται κβαντικές τελείες. Γενικά αυτού του είδους μέθοδοι σύνθεσης εισάγουν αρνητικά φορτισμένες οξυγονούχες ομάδες, κάνοντας έτσι τις κβαντικές τελείες υδρόφιλες και με ατέλειες στην γραφίτική δομή και παράλληλα δίνουν τη δυνατότητα ρύθμισης του μεγέθους, προσαρμόζοντας το βέλτιστο ενεργειακό χάσμα με σκοπό τον διαφορετικό φθορισμό. Η χρήση συγκεκριμένων οξέων μπορεί να αξιοποιηθεί και για τη παράλληλη νόθευση των κβαντικών τελειών.^[134] Οι Qian et al. συνέθεσαν νοθευμένες με άζωτο νανοδομές οξειδίου του γραφενίου με χημική οξειδωση και χρήση H_2SO_4 : HNO_3 .^[135] Αρνητικό της μεθόδου αυτής αποτελεί το γεγονός πως απαιτούνται πολύπλοκες και χρονοβόρες διαδικασίες καθορισμού για την απομάκρυνση των ισχυρών οξειδωτικών.^[136]

- *Υδροθερμική / Διαλυτοθερμική Μέθοδος*

Η υδροθερμική σύνθεση αναφέρεται σε μεθόδους όπου οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε νερό και το διάλυμα σφραγίζεται και υπόκειται σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Η διαλυτοθερμική μέθοδος αποτελεί μια προέκταση της υδροθερμικής, κατά την οποία χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες και συμμετέχουν μέσω: (i) των φυσικών τους ιδιοτήτων (διηλεκτρική σταθερά, πολικότητα, πυκνότητα, κλπ.), (ii) των χημικών τους ιδιοτήτων (κυρίως την διαλυτότητα και την ικανότητα ή όχι να σταθεροποιούν τα σύμπλοκα) και (iii) τις αλληλεπιδράσεις τους με τα αντιδραστήρια και τα πρόσθετα. Η πίεση στη διαλυτοθερμική μέθοδο είναι αυτογενής.^[137] Για τη σύνθεση των κβαντικών τελειών μέσω της υδροθερμικής μεθόδου, ως πρόδρομες ενώσεις συνήθως χρησιμοποιούνται το οξείδιο του γραφενίου, το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου, οι νανοσωλήνες άνθρακα κ.α.^[136]

2.7.3 Bottom – Up Μέθοδοι Σύνθεσης

Οι bottom – up μέθοδοι είναι πιο δύσκολο να ελεγχθούν, λόγω της ποικιλίας των παράπλευρων αντιδράσεων που συμβαίνουν, αλλά συγχρόνως μπορούν να ρυθμιστούν οι συνθήκες, μέσω της επιλογής των οργανικών πρόδρομων ενώσεων. Η προσέγγιση αυτή οδηγείται κυρίως από τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και οι νανοδομές και τα νανοϋλικά που παράγονται με αυτό τον τρόπο είναι πιο κοντά στη θερμοδυναμική ισορροπία.^[138] Μέσω της μεθόδου αυτής προκύπτουν ποικιλόμορφες δομές CQDs, ειδικά όταν χρησιμοποιείται και παράλληλα η νόθευση με ετεροάτομα. Οι Bottom – Up μέθοδοι είναι φιλικές προς το περιβάλλον, απλές (one-pot) και χρησιμοποιούνται ευρέως για την έρευνα και την εφαρμογή της «πράσινης» σύνθεσης νανοϋλικών, καθώς οι αρχικές πηγές C και N, S ή άλλων ετεροατόμων μπορούν να αντληθούν από φυσικές οργανικές πηγές (βιομάζα, οργανικά απόβλητα).^[136]

- *Υδροθερμική / Διαλυτοθερμική Μέθοδος*

Οι μέθοδοι αυτοί χρησιμοποιούνται και για τις bottom – up συνθέσεις, με χρήση πρόδρομων μορίων και διάφορες πηγές θερμότητας. Οι Pan et al. για παράδειγμα χρησιμοποίησαν μια τέτοια μέθοδο με πηγή άνθρακα το κιτρικό οξύ.^[139]

- *Υποβοηθούμενη από Μικροκύματα Μέθοδος*

Η μέθοδος αυτή προσομοιάζει αρκετά την υδροθερμική, καθώς γίνεται επιβολή υψηλής θερμοκρασίας με διαφορετικό όμως μέσο. Η θέρμανση με μικροκυματική ακτινοβολία, είναι εύκολη και μπορεί γρήγορα να ανθρακοποιήσει τις πρόδρομες ενώσεις, ενώ μπορεί να διεξαχθεί σε απλό οικιακό φούρνο μικροκυμάτων, με απλή ακτινοβολή, ή σε αντιδραστήρα μικροκυμάτων με αυτόκλειστο όπου εκτός της ακτινοβολίας αναπτύσσεται και αυτογενής πίεση λόγω θέρμανσης. Η χρήση τους βασίζεται στην μεταφορά ενέργειας μέσω των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων. Μέσω της ακτινοβολήσης πραγματοποιείται πολύ γρήγορη θέρμανση καθώς τα υλικά απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ενέργεια και την μετατρέπουν σε θερμότητα. Πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής αποτελεί το γεγονός πως η θερμότητα δεν έρχεται σε άμεση επαφή με το δείγμα, αφού η παραγόμενη ενέργεια προέρχεται μέσα από το υλικό λόγω της μοριακής αλληλεπίδρασης με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να επιταχύνονται και να ενισχύονται οι κινητικές των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται και έτσι ο χρόνος αντίδρασης να είναι πολύ μικρότερος σε σύγκριση με τη συμβατικές πηγές θερμότητας.^[140]

2.8 Σύνθεση Κβαντικών Τελειών Άνθρακα από Αγροτικά Παραπροϊόντα

Η ενεργειακή ανεπάρκεια, η περιορισμένη διαθεσιμότητα της καθώς και η υπερκατανάλωση των μη ανανεώσιμων πόρων αποτελούν βασικά προβλήματα της σύγχρονης εποχής. Η υπερθέρμανση του πλανήτη και η μόλυνση του περιβάλλοντος έχουν οδηγήσει τους ερευνητές στην αναζήτηση, καθαρών βιώσιμων, ανανεώσιμων και οικολογικών πόρων για την παραγωγή νέων υλικών. Τα υλικά με βάση τον άνθρακα, όπως τα νανοϋλικά έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους όπως η υψηλή αγωγιμότητα και η χαμηλή τοξικότητα. Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα στην οποία ανήκουν και τα αγροτικά υπολείμματα, είναι μια φιλική προς το περιβάλλον ανανεώσιμη πηγή για την παρασκευή υλικών και χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας σε άνθρακα.

Μόνο ένα μικρό ποσοστό αγροτικών υπολειμμάτων ανακυκλώνεται, καίγεται η κομποστοποιείται, με αποτέλεσμα να αποτελεί μια αξιόλογη πηγή για την παρασκευή υλικών με βάση τον άνθρακα. Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια για την ανάπτυξη και σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα αλλά και γραφενίου. Η σύνθεση τους βασίζεται σε τεχνικές όπου χρησιμοποιούνται υλικά όπως νανοσωλήνες άνθρακα, γραφένιο, οξειδίο του γραφενίου κ.α., τα οποία είναι ακριβά και σε κάποιες περιπτώσεις απαιτείται χρονοβόρα προκατεργασία. Έχει αποδειχθεί πως οι κβαντικές τελείες άνθρακα που προκύπτουν από βιομάζα αντιμετωπίζουν και κάποιες προκλήσεις όπως το μεγάλο μέγεθος των σωματιδίων (5-7 nm), καθώς ο έλεγχος του μεγέθους δεν είναι εύκολος, αλλά και η δυσκολία παραγωγής τους σε βιομηχανική κλίμακα. Παρόλα αυτά η χρήση των αγροτικών υπολειμμάτων για την σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα αποτελεί ένα μεγάλο πλεονέκτημα και έναν τομέα με πολλές προοπτικές.^[141]

Για την σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα χρησιμοποιούνται οι προσεγγίσεις top-down και bottom-up που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο και έχουν γίνει ήδη αρκετές μελέτες, κατά τις οποίες χρησιμοποιήθηκε μια πληθώρα αγροτικών παραπροϊόντων όπως φύλλα, γρασίδι, ρύζι, κόκκοι καφέ, διάφορα ήδη ξύλων κ.α.. Οι Yang et al. συνέθεσαν από κινέζικο μελάνι, μεγάλης απόδοσης (80%) κβαντικές τελείες γραφενίου, μέσω χημικής οξείδωσης^[142], ενώ οι Wang et al. συνέθεσαν κβαντικές τελείες γραφενίου από φλοιό ρυζιού με πυρόλυση αλλά και από κόκκους καφέ με χρήση υδραζίνης αντί για ισχυρά οξέα.^[143] Η χρήση των bottom-up μεθόδων όπως αναφέραμε έχει πλεονεκτήματα όπως ο έλεγχος του μεγέθους των σωματιδίων αλλά και η νόθευση των κβαντικών τελειών με τις ίδιες πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται και ως πηγή άνθρακα. Έτσι η ερευνητική ομάδα του Dr Yang συνέθεσε κβαντικές τελείες γραφενίου νοθευμένες με θείο από το τροπικό φρούτο ντούριαν (Durian).^[144]

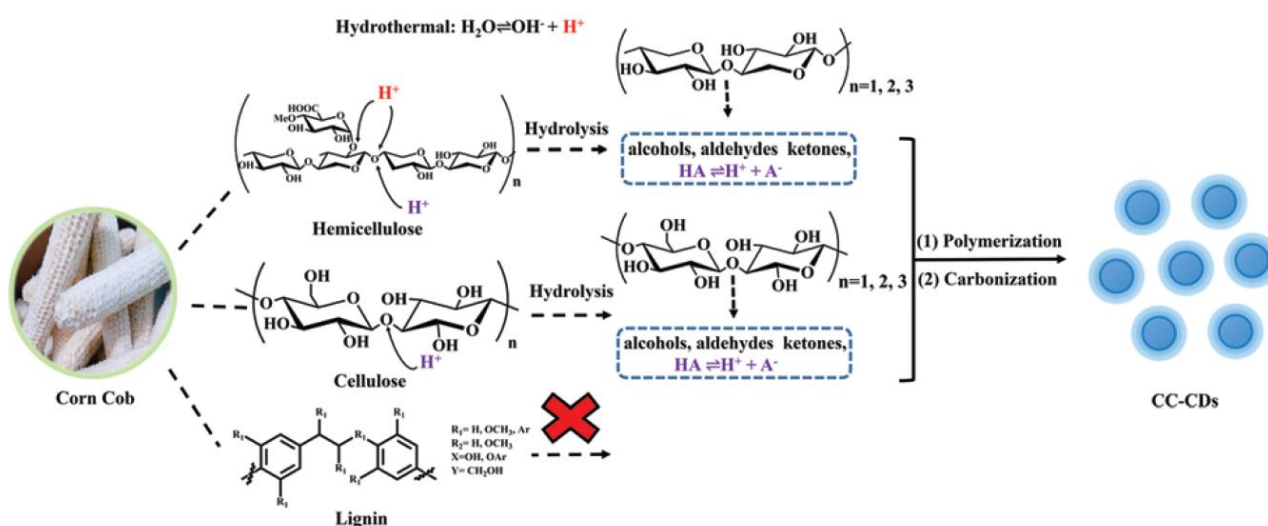
Αρκετές προσπάθειες έχουν γίνει για την ρύθμιση του μεγέθους των κβαντικών τελειών, καθώς μια από τις βασικές τους ιδιότητες η φωταύγεια αλλά και οι μαγνητικές και χημικές ιδιότητες, εξαρτώνται από το μέγεθος τους λόγω του φαινομένου του κβαντικού

περιορισμού.^[145] Οι Kalita et al. κατάφεραν την ελεγχόμενη σύνθεση κβαντικών τελειών γραφενίου από κόκκους ρυζιού με ελεγχόμενο μέγεθος και κατέληξαν πως το άμυλο που βρίσκεται στο ρύζι με θερμική αποικοδόμηση δίνει oligομερή γλυκόζης, τα οποία κατά τον πολυμερισμό τους δίνουν κβαντικές τελείες. Με την αύξηση του χρόνου πολυμερισμού, αυξάνεται και το μέγεθος των κβαντικών τελειών.^[146]

2.9 Σύνθεση Κβαντικών Τελειών Άνθρακα από σπάδικα Καλαμποκιού

Το καλαμπόκι αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές καλλιέργειες στον κόσμο. Συγκεκριμένα η Κίνα, η οποία είναι μια από τις χώρες με την μεγαλύτερη παραγωγή καλαμποκιού, απαγόρευσε το 2016 την καύση των υπολειμμάτων από τη συγκομιδή, λόγω της μόλυνσης του αέρα και της στροφής σε πιο βιώσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον πρακτικές. Εκτός από το καλάμι του φυτού (corn stalk), το οποίο παραμένει στα χωράφια μετά τη συγκομιδή, ένα από τα υπολείμματα είναι και ο σπάδικας του καλαμποκιού (corn cob), του οποίου η δομή έχει μελετηθεί αρκετά για την αξιοποίηση του σε διάφορες εφαρμογές.^[147]

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα, ειδικότερα την τελευταία δεκαετία έχουν προκαλέσει μεγάλο ενδιαφέρον, λόγω των εξαιρετικών οπτικών ιδιοτήτων τους, της μη τοξικότητας τους, της υψηλής υδατοδιαλυτότητας τους αλλά και της βιοσυμβατότητας τους, ενώ πολλές ενώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί ως πηγή άνθρακα αλλά και ως πηγή ετεροατόμων με σκοπό την νόθευσή τους. Παρόλα αυτά, τα αγροτικά υπολείμματα, όπως ο σπάδικας καλαμποκιού αποτελούν μια φθηνή και άφθονη πηγή άνθρακα, η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί για την σύνθεση κβαντικών τελειών.^[148]



Σχήμα 2.31 Πιθανός μηχανισμός σύνθεσης κβαντικών τελειών από σπάδικα καλαμποκιού.^[149]

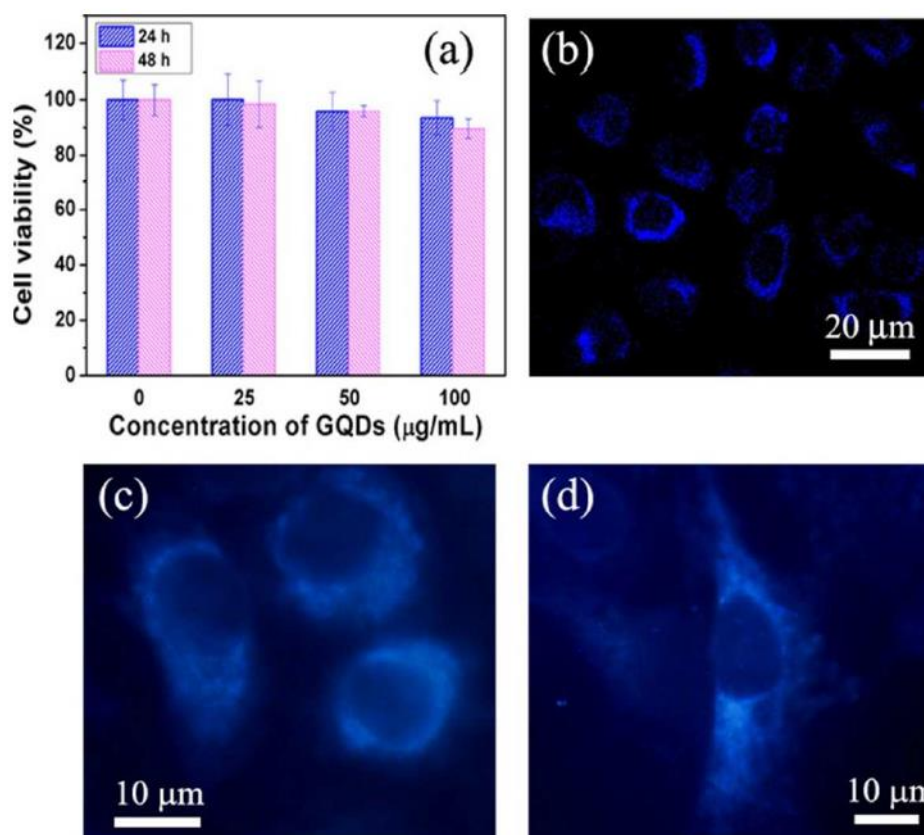
Οι Zhang et al. συνέθεσαν δύο είδη κβαντικών τελειών άνθρακα, οι πρώτες από την απομονωμένη κυτταρίνη και λιγνίνη του καλαμποκιού, ενώ οι δεύτερες μόνο από τη λιγνίνη με χρήση αυτόκλειστου.^[148] Επίσης οι Wu et al. συνέθεσαν κβαντικές τελείες άνθρακα από καλαμπόκι και τις συνέκριναν με άλλες πηγές λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και με διαφορετικά ποσοστά κυτταρίνης – ημικυτταρίνης – λιγνίνης.^[149] Οι Li et al αξιοποίησαν το κέλυφος από το καλάμι του καλαμποκιού με χρήση σχεδόν κρίσιμου νερού για τη σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα^[150], ενώ οι Wei et al. αξιοποίησαν το καλαμπόκι, μέσω υδροθερμικής μεθόδου για την παραγωγή κβαντικών τελειών με χρήση αυτόκλειστου.^[151] Τέλος οι Wang et al. συνέθεσαν νοθευμένες με άζωτο κβαντικές τελείες άνθρακα, με πηγή άνθρακα το καλαμπόκι, τις οποίες και χρησιμοποίησαν σαν ενισχυτικό παράγοντα σε λεπτά φιλμ λόγω της υδροφιλικότητάς τους.^[152]

3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΒΑΝΤΙΚΩΝ ΤΕΛΕΙΩΝ ΆΝΘΡΑΚΑ

3.1 Βιοιατρική

- Βιοαπεικόνιση

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα, λόγω των ενισχυμένων ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται σε μια πληθώρα εφαρμογών. Λόγω της πολύ χαμηλής τοξικότητας και του φθορισμού τους αξιοποιούνται κατά κόρον στην βιοϊατρική και συγκεκριμένα ως αισθητήρες στην βιοαπεικόνιση. Ο Sun ήταν από τους πρώτους που χρησιμοποίησαν κβαντικές τελείες άνθρακα για την βιοαπεικόνιση κυττάρων και ιστών, *in vitro* και *in vivo*.^[153] Οι Wang et al. συνέθεσαν κβαντικές τελείες γραφενίου από φλοιό ρυζιού για την βιοαπεικόνιση των κυττάρων HeLa, τα πιο ευρέως εργαστηριακά χρησιμοποιούμενα ανθρώπινα κύτταρα στον κόσμο. Το γεγονός πως δεν παρατηρήθηκε κάποιου είδους δομική καταστροφή των κυττάρων με την χρήση των κβαντικών τελειών, ενίσχυσε τη θεωρία της πολύ υψηλής βιοσυμβατότητας τους. Επίσης η *in vitro* βιοαπεικόνιση των κυττάρων αυτών με χρήση των κβαντικών τελειών γραφενίου διαφορετικών συγκεντρώσεων, έδειξε μπλε φθορισμό, απεικονίζοντας έτσι ξεκάθαρα την μορφολογία των κυττάρων αλλά και την ξεκάθαρη παρουσία του κυτταροπλάσματος.^[154]



Σχήμα 3.1 (a) Η βιωσιμότητα των κυττάρων HeLa, μετά από την σύνδεση με διαφορετικής συγκέντρωσης GQDs. (b – d) Η απεικόνιση των κυττάρων HeLa συνδυαζόμενα με GQDs, διεγερμένα στα (b) 335 nm και (c, d) 365 nm.^[154]

Παρόμοιες μελέτες έχουν γίνει με κβαντικές τελείες γραφενίου παραγόμενες με πηγή άνθρακα κόκκους καφέ^[143], ρύζι^[146] και ντούριαν.^[144], με σκοπό την βιοαπεικόνιση και την ανίχνευση κυττάρων.

- Βιοαισθητήρες

Μια ακόμα εφαρμογή των κβαντικών τελειών άνθρακα είναι η χρήση τους ως βιοαισθητήρες, λόγω της υψηλής διαλυτότητας τους στο νερό, της εύκολης τροποποίησης της επιφάνειάς τους, της μη τοξικότητας, της καλής κυτταρικής διαπερατότητας κ.α.. Έτσι μπορούν να αξιοποιηθούν για την οπτική απεικόνιση της γλυκόζης, του σιδήρου, του καλίου και των νουκλεϊκών οξέων. Για παράδειγμα οι Shehab et al. συνέθεσαν κβαντικές τελείες γραφενίου από γλυκόζη, για την ανίχνευση της γλυκόζης στο αίμα.^[155]

- Νανοφάρμακα

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στην θεραπευτική ιατρική, καθώς σε συνδυασμό με την βιοαπεικόνιση μπορεί να γίνει ελεγχόμενη χορήγηση φαρμάκων με ταυτόχρονη παρακολούθηση τους (nanodrugs ή nanomedicines). Για παράδειγμα οι Zheng et al. πραγματοποίησαν μια σύζευξη του αντικαρκινικού παράγοντα οξειδωμένης οξαλιπλατίνης ή $Oxa(oxa_{(IV)}-COOH)$, με την επιφάνεια κβαντικών τελειών άνθρακα, συνδυάζοντας έτσι τις οπτικές ιδιότητες των κβαντικών τελειών με τις θεραπευτικές ιδιότητες του αντικαρκινικού παράγοντα.^[156] Τα συστήματα αυτά έχουν πλεονεκτική θέση έναντι των συμβατικών, καθώς μπορούν να δράσουν στοχευμένα και να καθορίσουν με ακρίβεια την συγκέντρωση της ουσίας που χορηγείται. Επίσης μπορούν να διατηρήσουν την δραστική ουσία στα επιθυμητά επίπεδα, αλλά και να ελέγχουν την διάρκεια δράσης, ενώ αυξάνουν την βιοσυμβατότητα και την σταθερότητα των φαρμάκων.^[157]

3.2 Οπτοηλεκτρονική

- Ηλιακά κελιά φωτοευαίσθητης χρωστικής (DSSCs)

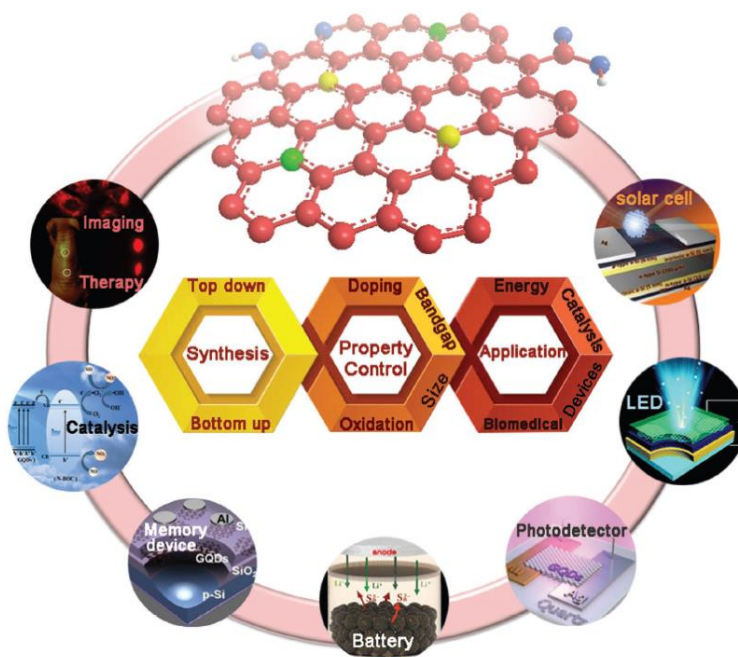
Τα DSSCs αποτελούν ήδη από το 1968 μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο για τη φωτοβολταϊκή μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική και την ανακάλυψη της ευαισθητοποίησής ημιαγωγικών ηλεκτροδίων από χρωστικές με ταυτόχρονη παραγωγή φωτορεύματος. Οι ευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες, αποτελούνται από έναν ημιαγωγό ευαισθητοποιημένο με κατάλληλη χρωστική, ο οποίος δρα ως άνοδος, ένα αντιηλεκτρόδιο που δρα ως κάθοδος και έναν ηλεκτρολύτη. Τα τελευταία χρόνια γίνονται προσπάθειες για την αντικατάσταση των χρωστικών, καθώς οι οργανικές χρωστικές αν και αποτελεσματικές έχουν υψηλό κόστος και τοξικότητα.^[158] Οι κβαντικές τελείες άνθρακα, μπορούν να αξιοποιηθούν στα DSSCs, λόγω της σταθερής απορρόφησης του φωτός και της φθηνής και εύκολης σύνθεσής τους.^[159] Έτσι η νόθευση με CQDs του συστήματος χρωστική/ημιαγωγός μπορεί να βελτιώσει αισθητά την φωτοηλεκτρική μετατροπή.

- Υπερπυκνωτές

Οι υπερπυκνωτές είναι μέσα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας και έχουν πολλαπλάσια χωρητικότητα αλλά και αυξημένο κύκλο ζωής σε σχέση με τους απλούς πυκνωτές, ενώ έχουν μεγάλη ανθεκτικότητα και μικρούς χρόνους φόρτισης. Οι κβαντικές τελείες άνθρακα μπορούν να αξιοποιηθούν τόσο στα ηλεκτρόδια όσο και στους ηλεκτρολύτες, ενώ πρόσφατα, μελετήθηκε η χρήση των κβαντικών τελειών άνθρακα ως υλικό ηλεκτροδίων σε συνδυασμό με οξείδιο του ρουθηνίου (RuO_2).^[97] Οι Liu et al. παρουσίασαν μελέτη κατά την οποία χρησιμοποίησαν μόνο κβαντικές τελείες γραφενίου σαν ηλεκτρόδιο σε μικρο-υπερπυκνωτή^[160] και οι Zhang et al. μελέτησαν την πιθανή εφαρμογή των GQDs ως ηλεκτρολυτικό διάλυμα για την κατασκευή υπερπυκνωτών στερεάς κατάστασης.^[161]

- Light-emitting devices (LED)

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο υλικό, για τη χρήση ως LED, λόγω της σταθερής φωταύγειας, του χαμηλού κόστους και της μη τοξικότητας. Η χρήση τους γίνεται με δύο τρόπους: α) για αύξηση της εκπομπής φωτός σε διάταξη LED σε συνδυασμό με άλλα υλικά και β) ως ενεργά υλικά για δημιουργία φωτός, καθώς όταν το ηλεκτρόνιο και η οπή μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας και σθένους και επανασυνδυάζονται εκπέμπεται φως.^[97] Η χρήση τους αναμένεται να αντικαταστήσει το φώσφορο στα λευκά LEDs, ενώ έχουν παρασκευαστεί φθορίζοντα φιλμ από νοθευμένα με άζωτο CQDs ενσωματωμένα σε θερμοπλαστικό πολυμερές πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA).^[162]



Σχήμα 3.2 Οι κυριότερες εφαρμογές των GQDs.^[125]

3.3 Περιβαλλοντικές Εφαρμογές

3.3.1 Εισαγωγή

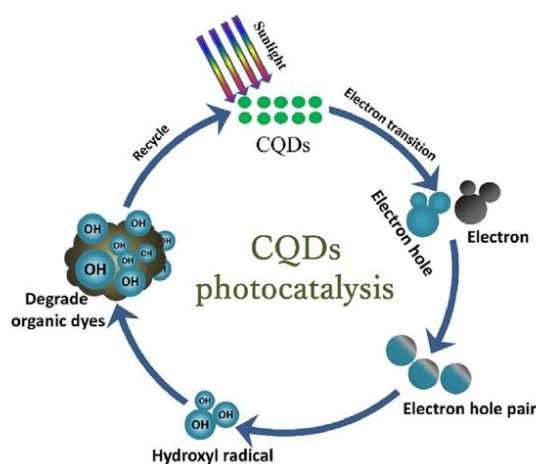
Πολλές από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, έχουν επιβλαβείς επιπτώσεις στην ποιότητα των ποταμών, των λιμνών και των θαλασσών. Η ποιότητα του νερού επηρεάζεται άμεσα από τις απορρίψεις εργοστασίων και σταθμών επεξεργασίας λυμάτων, αλλά ακόμα και από τις γεωργικές δραστηριότητες (φυτοφάρμακα). Επίσης όλες αυτές οι απορρίψεις επηρεάζουν και τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα και προκαλούν ρύπανση με τοξικές ουσίες οι οποίες οδηγούν σε αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και άλλων τοξικών ουσιών. Οι κβαντικές τελείες άνθρακα και γραφενίου, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους και ειδικότερα της φωτοφωταύγειας (Photoluminescence, PL), μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση υγρών ρύπων και την ανίχνευση και την προσρόφηση βαρέων μετάλλων.

3.3.2 Φωτοκαταλυτική Αποικοδόμηση (Photocatalytic Degradation)

Η φωτοκατάλυση αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες διεργασίες που χρησιμοποιείται για την αποικοδόμηση τοξικών ενώσεων και για τον καθαρισμό του νερού. Ένα από τα βασικά προβλήματα των υλικών που χρησιμοποιούνται είναι ο επανασυνδυασμός των ηλεκτρονίων και των οπών, γεγονός που μειώνει την απόδοση του φωτοκαταλύτη. Έτσι οι κβαντικές τελείες άνθρακα μπορούν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή φωτοκαταλυτών υψηλών αποδόσεων. Κατά την φωτοκατάλυση πραγματοποιείται ακτινοβόληση υδατικού αιωρήματος ενός ημιαγωγού με ακτινοβολία, η οποία έχει ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό του χάσμα. Έτσι διεγείρονται τα ηλεκτρόνια και μεταβαίνουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Τα ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων που έχουν διαχυθεί στην επιφάνεια του ημιαγωγού μπορούν να αντιδράσουν με δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων που είναι προσροφημένοι στην επιφάνεια του αγωγού και έτσι να προκαλέσουν οξειδωση ή αναγωγή. Οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις είναι αρνητικά φορτισμένα συγκροτήματα ανιόντων οξυγόνου και κατιόντων στοιχείων μετάπτωσης και χρησιμοποιούνται στην φωτοκατάλυση, καθώς διεγείρονται κατά την απορρόφηση φωτονίων κατάλληλης ενέργειας. Στην διεγερμένη τους κατάσταση οι πολυοξομεταλλικές ενώσεις μπορούν να αναχθούν λαμβάνοντας ηλεκτρόνια οργανικών ενώσεων με αποτέλεσμα την οξειδωση αυτών. Έτσι σχηματίζονται οι χαρακτηριστικές μπλε ενώσεις, ενώ οι οργανικές ενώσεις αποικοδομούνται δίνοντας νερό, διοξείδιο του άνθρακα και ανόργανα ιόντα.^[163]

Μέχρι σήμερα δεν υπάρχουν πολλές μελέτες για την χρήση των κβαντικών τελειών άνθρακα απευθείας ως φωτοκαταλύτες. Παρόλα αυτά υπάρχουν έρευνες για τον συνδυασμό τους με άλλους ημιαγωγούς που δρουν ως καταλύτες. Οι Wang et al. συνέθεσαν κβαντικές τελείες άνθρακα και στην συνέχεια τις συνέδεσαν σε μια οργανο-μεταλλική ένωση (NH₂-MIL-125),

με σκοπό την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της ροδαμίνης-B(RhB), μιας χημικής ένωσης που χρησιμοποιείται ως χρωστική και είναι καρκινογόνα. Τα αποτελέσματα έδειξαν σχεδόν 100% αποικοδόμηση της RhB και η αποδοτικότητα του καταλύτη παρατηρήθηκε ότι αυξάνεται με αύξηση της ποσότητας των CQDs. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν την ικανότητα των κβαντικών τελειών άνθρακα να δρουν ως ενισχυτικά φωταύγειας αλλά και να βελτιώνουν την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα, λόγω του ενισχυμένου διαχωρισμού των ηλεκτρονίων - οπών.^[164] Οι CQDs μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση του κυανού του μεθυλενίου ή χλωριούχο μεθυλοθειονίνιο (MB). Στη συγκεκριμένη μελέτη οι CQDs εναποτέθηκαν στην επιφάνεια ζirkονίας (ZrO₂) και προστέθηκαν σε διάλυμα MB. Τα αποτελέσματα έδειξαν 95% αποικοδόμηση, ενώ απουσία των κβαντικών τελειών άνθρακα το ποσοστό έπεσε στο 35%.^[165]



Σχήμα 3.3 Ο μηχανισμός της καταλυτικής αποικοδόμησης των οργανικών χρωστικών, με τη βοήθεια των CQDs.^[166]

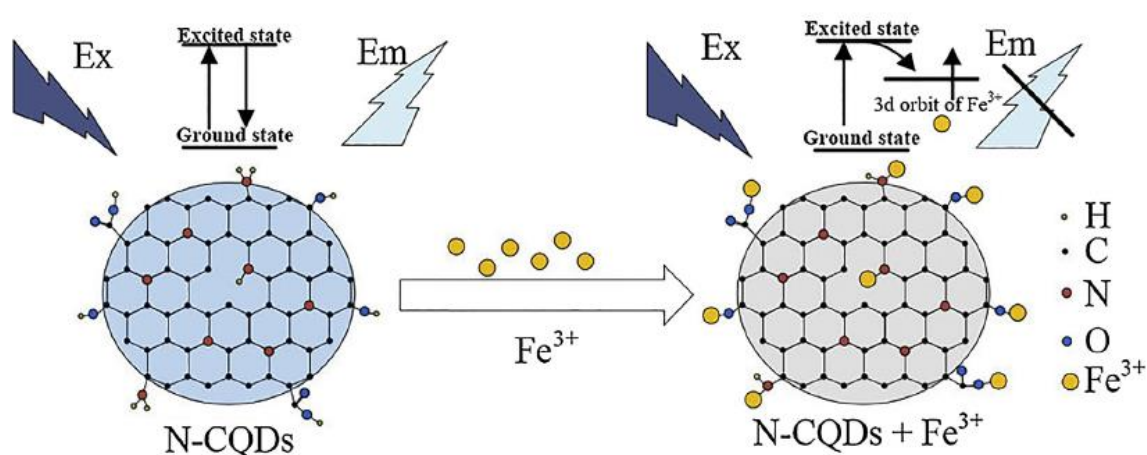
3.3.3 Ανίχνευση (Detection)

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα, έχουν την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση πολλών μεταλλικών ιόντων λόγω των εξαιρετικών οπτικών ιδιοτήτων τους. Η φωτοφωταύγεια που παρουσιάζουν μπορεί να απενεργοποιηθεί λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης των οξυγονούχων ομάδων των CQDs με το στοιχείο προς ανίχνευση και της διέγερσης λόγω μεταφοράς ηλεκτρονίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ικανότητα των CQDs να χρησιμοποιούνται για ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση.^[167]

Οι Pourreza et al. συνέθεσαν κβαντικές τελείες άνθρακα από τα φύλλα του φυτού Μεσκίτη και τις χρησιμοποίησαν για την ανίχνευση υδραργύρου και του φαρμάκου 2,3-Διμερκαπτοηλεκτρικό οξύ (chemet).^[168] Οι Athika et al. συνέθεσαν κβαντικές τελείες άνθρακα από χαλασμένο γάλα για την ανίχνευση του Cr⁶⁺ βάση της μείωσης του μήκους κύματος εκπομπής των CQDs. Η μείωση αυτή οφείλεται στην απορρόφηση ενέργειας και στην μεταφορά των ηλεκτρονίων από τη θεμελιώδη κατάσταση στη διεγερμένη^[169], ενώ οι

Suryawanshi et al. συνέθεσαν κβαντικές τελείες γραφενίου από ξεραμένα φύλλα ινδικής πασχαλιάς για την ανίχνευση ιόντων Ag^+ σε υδατικά διαλύματα.^[170]

Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί και για την χρήση νοθευμένων κβαντικών τελειών άνθρακα στη ανίχνευση μεταλλικών ιόντων. Οι Omer et al. συνέθεσαν CQDs νοθευμένες με άζωτο και φώσφορο για την ανίχνευση του χρωμίου II ^[119], ενώ οι Qi et al. κατασκεύασαν CQDs με πηγή άνθρακα και αζώτου υπολείμματα ρυζιού και το αμινοξύ γλυκίνη, για την ανίχνευση ιόντων Fe^{3+} και τετρακυκλίνης.^[171] Οι CQDs νοθευμένες με άζωτο και φώσφορο παρουσιάζουν υψηλή φωτοσταθερότητα ειδικότερα σε συνθήκες με υψηλά ποσοστά αλάτων, δίνοντας έτσι την δυνατότητα ανίχνευσης ιόντων Fe^{3+} σε υδατικά διαλύματα χωρίς το πρόβλημα της παρεμβολής από άλλα ιόντα.^[172]



Σχήμα 3.4 Ο μηχανισμός μείωσης του φθορισμού των νοθευμένων με άζωτο CQDs, κατά τη σύμπλεξη με το μέταλλο (fluorescence quenching).^[173]

Επίσης, η εκτεταμένη χρήση φυτοφαρμάκων στην γεωργία, αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα ζητήματα για την ασφάλεια των τροφίμων αλλά και την μόλυνση του περιβάλλοντος. Η ανίχνευση τους είναι ζωτικής σημασίας, καθώς επιφέρουν κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία. Οι CQDs μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας ως πηγή φωτεινού σήματος αλλά και ως ενισχυτές της χημειοφωταύγειας, αλλά και να συνδυαστούν με άλλα υλικά. Ο βαθμός απενεργοποίησης της φωταύγειας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και εδώ για την ανίχνευση φυτοφαρμάκων, όπως οι Nair et al. συνέθεσαν κβαντικές τελείες γραφενίου νοθευμένες με θείο από οξείδιο του γραφενίου και τις συνδύασαν με πολυβινυλική αλκοόλη για τη σύνθεση φιλμ (PVA/S-GQD) με σκοπό την ανίχνευση καρβαμιδικών φυτοφαρμάκων. Παρατήρησαν ότι η απενεργοποίηση του φθορισμού εξαρτάται από την συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων και κατέληξαν πως η χρήση των PVA/S-GQD παρουσιάζει πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης σε επίπεδα $\mu\text{g/L}$.^[174]

3.3.4 Προσρόφηση (Adsorption)

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα, λόγω των λειτουργικών ομάδων (οξυγονούχες ομάδες, αμινομάδες κ.λπ.) στην επιφάνειά τους, θεωρούνται αποτελεσματικές στην προσρόφηση και απομάκρυνση ρύπων από το νερό, καθώς οι λειτουργικές ομάδες δρουν σαν ενεργά κέντρα και μπορούν να δεσμεύσουν τα μεταλλικά ιόντα μέσω της ηλεκτροστατικής έλξης και παράλληλα αναπτύσσουν ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (π-stacking).^[175] Οι Sabet et al. συνέθεσαν νοθευμένες με άζωτο κβαντικές τελείες άνθρακα με πηγή αζώτου και άνθρακα το γρασίδι, για την προσρόφηση ιόντων Cd^{2+} και Pb^{2+} . Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι λόγω της μεγάλης επιφάνειας προσρόφησης και της επιφανειακής δραστηριότητας, οι N-CQDs μπορούν να προσροφήσουν το 37% του Cd^{2+} και το 75% του Pb^{2+} από υδατικό διάλυμα.^[176] Οι Mashkani et al. συνέθεσαν κβαντικές τελείες άνθρακα νοθευμένες με άζωτο από κιτρικό οξύ και δικυανοδιαμίδιο (DCD) τις οποίες και συνδύασαν με μαγνητίτη (Fe_3O_4) λόγω των αυξημένων μαγνητικών ιδιοτήτων του για την προσρόφηση ιόντων μολύβδου από υδατικό διάλυμα. Η προσρόφηση οφείλεται στα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων του αζώτου και τα κενά d τροχιακά του μολύβδου, με αποτέλεσμα η νόθευση με άζωτο να ενισχύει σημαντικά την προσροφητική ικανότητα των κβαντικών τελειών.^[177]

Τα βαρέα μέταλλα σε υδάτινο περιβάλλον βρίσκονται και με τη μορφή ελεύθερων ενυδατωμένων ιόντων. Οι κβαντικές τελείες γραφενίου προσροφούν αυτά τα ιόντα με διάφορους μηχανισμούς όπως: προσρόφηση στην επιφάνεια και τα άκρα των GQDs, αλληλεπίδραση με ένα ή δύο ακόρεστα άτομα άνθρακα στα άκρα και αλληλεπίδραση των ιόντων με τις λειτουργικές ομάδες των GQDs. Επίσης έχει παρατηρηθεί πως οι εξαγωνικές και τριγωνικές κβαντικές τελείες γραφενίου παρουσιάζουν καλύτερες ηλεκτρονικές ιδιότητες και ενισχυμένη αλληλεπίδραση λόγω των χημικών τροποποιήσεων.^[178]

4^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

4.1 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι αρχικά η απομόνωση κυτταρίνης από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, αξιοποιώντας αγροτικά υπολείμματα σπάδικα καλαμποκιού (corn cob) και εν συνεχεία η χρήση της ως πηγή άνθρακα για τη σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα μέσω υδροθερμικής κατεργασίας. Οι κβαντικές τελείες άνθρακα, αφού μελετήθηκαν μέσω διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού, όπως FT-IR, UV-Vis, PL και TEM, χρησιμοποιήθηκαν σε συνδυασμό με μαγνητικά νανοσωματίδια για την απομάκρυνση οργανικών χρωστικών ουσιών. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

4.2 Ποσοτικός Προσδιορισμός Κυτταρίνης, Ημικυτταρίνης και Λιγνίνης

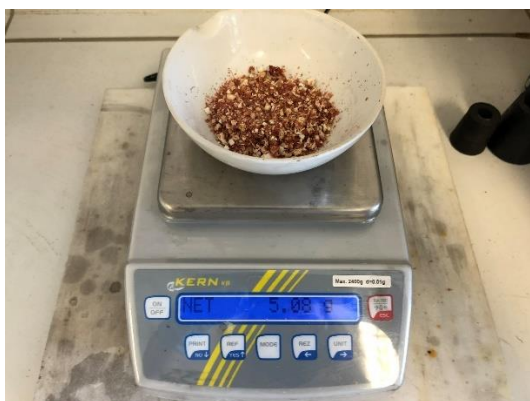
Το πρώτο βήμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας απαιτεί τον προσδιορισμό κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης σε δείγμα σπάδικα καλαμποκιού. Για αυτό τον λόγο, ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα.

4.2.1 Μέτρηση Ολικών Στερεών (Total Solids/TS)

Αρχικά, υπολογίζονται η υγρασία και τα ολικά στερεά στο δείγμα σπάδικα καλαμποκιού. Για την μέτρηση των ολικών στερεών, λαμβάνεται συγκεκριμένη ποσότητα κονιορτοποιημένου ακατέργαστου σπάδικα καλαμποκιού. Κατόπιν το δείγμα τοποθετείται σε προζυγισμένη κάψα πορσελάνης και στη συνέχεια στο πυριατήριο στους 105° C, για 24 ώρες. Μετά το πέρας της διαδικασίας και εφόσον το δείγμα αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου ζυγίζεται.^[179] Η υγρασία και τα ολικά στερεά των δειγμάτων προκύπτουν από τους παρακάτω τύπους:

$$\text{Υγρασία}(\%) = \frac{\text{αρχικό στερεό} - \text{τελικό στερεό}}{\text{αρχικό στερεό}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\text{TS}(\%) = 1 - \text{Υγρασία}(\%) \quad (4.2)$$



Εικόνα 4.1 Δείγμα ακατέργαστου σπάδικα καλαμποκιού σε προζυγισμένη κάψα πορσελάνης.

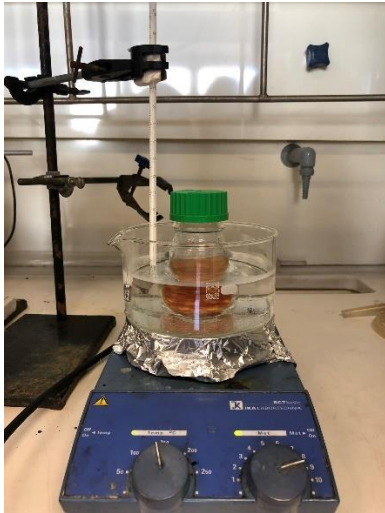


Εικόνα 4.2 Πυριατήριο με ρεύμα αέρα στους 105 °C.

4.2.2 Μέτρηση Υδατοδιαλυτών Στερεών (Water Soluble Solids/WSS)

Αρχικά, λαμβάνεται ποσότητα ξηρού δείγματος από το προηγούμενο βήμα ίση με 1,25 g, η οποία προστίθεται σε 50 mL απιονισμένο νερό. Στην συνέχεια, το μίγμα αφήνεται για 1h στους 50° C υπό μαγνητική ανάδευση. Μετά το πέρας της 1h, ακολουθεί διήθηση υπό κενό και έκπλυση με απιονισμένο νερό. Το ίζημα ξηραίνεται στους 105° C για 24 h και στη συνέχεια αφού αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου ζυγίζεται.^[179] Τα υδατοδιαλυτά στερεά προκύπτουν από την παρακάτω εξίσωση:

$$WSS(\%) = \frac{m_{\text{αρχικό}} - m_{\text{τελικό}}}{m_{\text{αρχικό}}} \times 100 \quad (4.3)$$



Εικόνα 4.3 Δείγμα ακατέργαστου σπάδικα καλαμποκιού σε υδατόλουτρο υπό μαγνητική ανάδευση.



Εικόνα 4.4 Διήθηση υπό κενό για την απομάκρυνση των υδατοδιαλυτών.



Εικόνα 4.5 Δείγμα ακατέργαστου σπάδικα καλαμποκιού, μετά την ξήρανση για μέτρηση υδατοδιαλυτών στερεών.

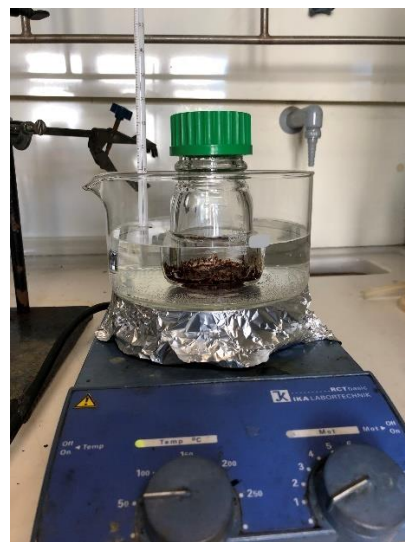
4.2.3 Προκατεργασία Λιγνοκυτταρινούχας Βιομάζας-Όξινη Υδρόλυση

Μετά τον υπολογισμό των υδατοδιαλυτών στερεών στο δείγμα ακατέργαστου σπάδικα καλαμποκιού, ακολουθεί η μέθοδος της όξινης υδρόλυσης. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται με σκοπό τη διάσπαση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, στις επιμέρους δομικές μονάδες (λιγνίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη). Κατά τη διαδικασία της όξινης υδρόλυσης, οι πολυσακχαρίτες (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη) υδρολύονται στα μονομερή τους και λαμβάνονται μέσω του υγρού κλάσματος. Η λιγνίνη παραμένει αδιάλυτη ως στερεό (acid insoluble lignin), ενώ ένα μέρος της διαλύεται (acid-soluble lignin) και λαμβάνεται μέσω του υγρού κλάσματος.^[180]

Αρχικά ζυγίζονται 0,3 g δείγματος ακατέργαστου σπάδικα καλαμποκιού και προστίθενται 3 mL H₂SO₄ (72% w/w). Το μίγμα τοποθετείται σε υδατόλουτρο για 1 h στους 30°C και αναδεύεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα, έτσι ώστε το στερεό να είναι σε συνεχή επαφή με το H₂SO₄. Στο όξινο διάλυμα γίνεται αραιώση σε τελική συγκέντρωση 4 %, προσθέτοντας 84 mL απιονισμένο νερό. Στην συνέχεια, το δείγμα τοποθετείται σε αποστειρωτή για 1 h, με σκοπό την απομάκρυνση βακτηρίων. Έπειτα, ακολουθεί διήθηση υπό κενό, όπου και λαμβάνεται το αρχικό διήθημα το οποίο και θα χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της διαλυτής λιγνίνης, της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης. Αντίστοιχα, το ίζημα που συλλέγεται χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της μη-διαλυτής λιγνίνης.^[179]



Εικόνα 4.6 Αρχική ποσότητα ακατέργαστου σπάδικα καλαμποκιού (CORN).



Εικόνα 4.7 CORN και θειικό οξύ σε υδατόλουτρο.



Εικόνα 4.8 Ο κλίβανος αποστείρωσης ISOLAB Laborgeräte GmbH Autoclave.



Εικόνα 4.9 Διήθηση υπό κενό για την παραλαβή του πρώτου υγρού κλάσματος και του ιζήματος.

4.2.4 Προσδιορισμός Μη-Διαλυτής και Διαλυτής Λιγνίνης

- Προσδιορισμός μη διαλυτής λιγνίνης

Το ίζημα που προέκυψε από την διήθηση του παραπάνω βήματος, τοποθετείται σε πυριατήριο στους 105 °C για 24 h και στη συνέχεια ζυγίζεται. Κατόπιν θερμαίνεται στους 575 °C για 24 h και ζυγίζεται εκ νέου. Η μη-διαλυτή λιγνίνη προκύπτει από τον τύπο:

$$\%AIL = \frac{m_{105} - m_{575}}{m_{\text{δείγματος}}} \quad (4.4)$$



Εικόνα 4.10 Φούρνος Thermolyne 47900.

- Προσδιορισμός διαλυτής λιγνίνης

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό της διαλυτής λιγνίνης χρησιμοποιείται το υγρό κλάσμα, το οποίο συλλέχθηκε μετά από την διήθηση, κατά την διαδικασία της όξινης υδρόλυσης και στο οποίο γίνεται φωτομέτρηση. Η μέτρηση πρέπει να γίνει εντός 6 h και πραγματοποιείται σε φασματοφωτόμετρο UV-Vis της Varian Cary. Το μήκος κύματος και η μοριακή απορροφητικότητα επιλέχθηκαν με βάση τον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.1 Σταθερές απορρόφησης για τον υπολογισμό της διαλυτής λιγνίνης, για διάφορους τύπους βιομάζας.^[180]

Biomass type	Lambda max (nm)	Absorptivity at lambda max (L/g cm)	Recommended wavelength (nm)	Absorptivity at recommended wavelength (L/g cm)
Pinus Radiata- NIST SRM 8493	198	25	240	12
Bagasse- NIST SRM 8491	198	40	240	25
Corn Stover- NREL supplied feedstock	198	55	320	30
Populus deltoides- NIST SRM 8492	197	60	240	25

φού μετρηθεί η απορρόφηση, ο υπολογισμός της διαλυτής λιγνίνης γίνεται μέσω της σχέσης:

$$\%ASL = \frac{UV_{abs} \times Volume_{\delta\eta\theta\eta\mu\alpha\tau\omicron\varsigma} \times Dilution}{\epsilon \times ODW_{\delta\eta\theta\eta\mu\alpha\tau\omicron\varsigma} \times pathlength} \quad (4.5)$$

Όπου

UV_{abs} = ο μέσος όρος των απορροφήσεων, με μήκος κύματος στα 320nm.

$Volume_{\delta\eta\theta\eta\mu\alpha\tau\omicron\varsigma}$ = ο όγκος του υγρού κλάσματος, που λάβαμε από την διήθηση και ισούται με 86,73 mL.

ϵ = η μοριακή απορροφητικότητα, η οποία είναι ίση με $30 \text{ L/g} \times \text{cm}$.

Dilution = η αραίωση που γίνεται στο δείγμα, έτσι ώστε η απορρόφηση να βρίσκεται μεταξύ 0,7 – 1,0 μονάδων και υπολογίζεται από τον τύπο:

$$Dilution = \frac{Volume_{\delta\eta\theta\eta\mu\alpha\tau\omicron\varsigma} + Volume_{\delta\iota\alpha\lambda\acute{\upsilon}\tau\eta}}{Volume_{\delta\eta\theta\eta\mu\alpha\tau\omicron\varsigma}} \quad (4.6)$$

Αν δεν γίνει αραίωση, τότε Dilution =1

$ODW_{\text{δείγματος}}$ = η αρχική μάζα του ξηρού δείγματος σε milligram. Εδώ χρησιμοποιήθηκαν 300mg δείγματος.

Pathlength = το μήκος της διαδρομής της ακτίνας στο δείγμα, ίσο με 1 cm.

4.2.5 Προσδιορισμός Κυτταρίνης

Προσδιορισμός Ελεύθερης Γλυκόζης

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της κυτταρίνης, γίνεται μέσω του προσδιορισμού της ελεύθερης γλυκόζης. Για τον προσδιορισμό της γλυκόζης, χρησιμοποιούνται δύο ένζυμα, η οξειδάση (GOD) και η υπεροξειδάση (POD).

Αρχικά, η γλυκόζη αντιδρά με την GOD με αποτέλεσμα να οξειδώνεται και να παράγει γλυκονικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου. Κατόπιν, το υπεροξείδιο του υδρογόνου μαζί με το φαινολικό παράγωγο και την 4-αμινοφαιναζόνη καταλύεται από την POD και δίνει ένα προϊόν ερυθρού χρώματος, το οποίο παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση στα 510 nm.^[181]



Σχήμα 4.1 Αντιδράσεις προσδιορισμού γλυκόζης με τη μέθοδο GOD/PAP.^[181]

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό της κυτταρίνης χρησιμοποιείται το διήθημα που λαμβάνεται από την διαδικασία της όξινης υδρόλυσης. Πιο συγκεκριμένα, 20 mL διηθήματος εξουδετερώνονται με ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) υπό συνεχή ανάδευση, έως το pH να γίνει ουδέτερο (5.0-5.5). Στην συνέχεια, το παραπάνω διάλυμα φυγοκεντρείται. Έπειτα, λαμβάνονται 5 mL από το υπερκείμενο και ακολουθεί αραίωση με λόγο 1:4 (τελικός όγκος 20 mL). Το αραιωμένο εξουδετερωμένο διάλυμα θα χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της κυτταρίνης, αλλά και για τον προσδιορισμό της ημικυτταρίνης, σε επόμενο βήμα.

Για τον προσδιορισμό της ελεύθερης γλυκόζης, λαμβάνονται 2 mL από το ένζυμο GOD/POD και 0,1 mL από το αραιωμένο εξουδετερωμένο διάλυμα του προηγούμενου βήματος. Παράλληλα, παρασκευάζεται ένα τυφλό δείγμα, με 2 mL από το ένζυμο GOD/POD και 0,1 mL απιονισμένο νερό. Τα δείγματα τοποθετούνται σε υδατόλουτρο για επώαση στους 37 °C για 15 λεπτά. Μετά την επώαση το χρώμα του δείγματος μετατρέπεται από διαφανές σε απαλό ροζ, που αποτελεί ένδειξη της παρουσίας γλυκόζης στο διάλυμα, ενώ το χρώμα του τυφλού

δείγματος δεν αλλάζει. Στα παραπάνω δείγματα γίνεται φωτομέτρηση στα 510 nm. Η γλυκόζη υπολογίζεται βάσει του παρακάτω τύπου:

$$\text{Γλυκόζη } \left(\% \frac{w}{w} \right) = \frac{0.71 \times \text{ABS mean} \times \text{Dilution} \times V}{\text{initial solid} \times 0.897} \times 100 \quad (4.7)$$

Όπου,

ABS_{mean} = ο μέσος όρος των απορροφήσεων, από τον οποίο έχει αφαιρεθεί η απορρόφηση του τυφλού.

Dilution = η αραίωση που πραγματοποιείται στο διάλυμα (Εδώ, ο λόγος αραίωσης είναι 1:4. Άρα D=4. Όταν δεν πραγματοποιείται αραίωση, τότε D=1.).

V = ο αρχικός όγκος του διηθήματος, ο οποίος ισούται με 86,73 mL

Initial Solid = η αρχική μάζα του δείγματος, που χρησιμοποιήθηκε για την όξινη υδρόλυση και είναι 300 mg

0.897 = συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της γλυκόζης. Όπως προέκυψε από την καμπύλη αναφοράς.

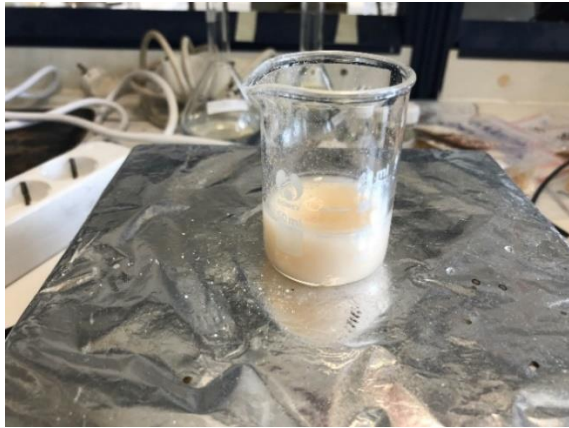
Τέλος, η ποσότητα της κυτταρίνης στα δείγματα, μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$\text{Κυτταρίνη } \left(\% \frac{w}{w} \right) = \text{Γλυκόζη } \left(\% \frac{w}{w} \right) \times 0.9 \quad (4.8)$$

Όπου,

0.9 = συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της γλυκόζης:

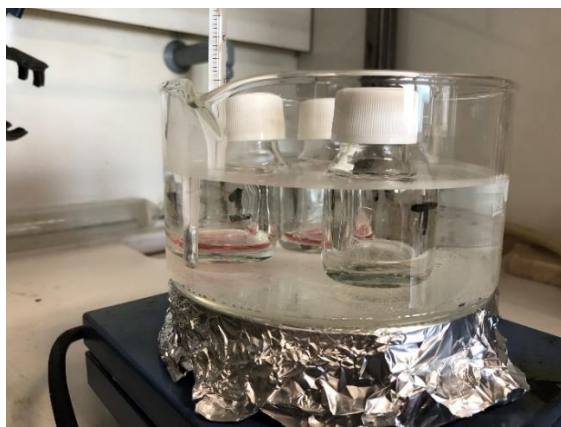
$$\frac{Mr_{\text{γλυκόζης}}}{Mr_{\text{αμύλου}}} = \frac{162}{180} \quad (4.9)$$



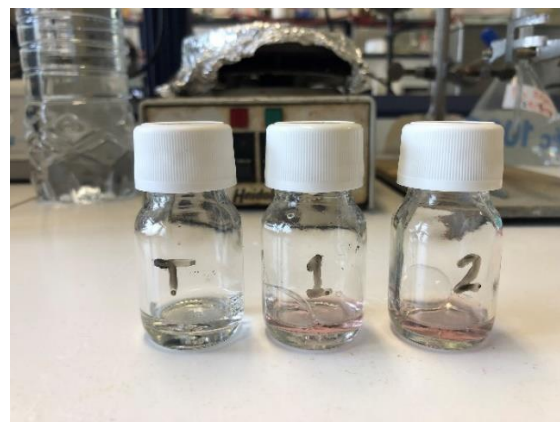
Εικόνα 4.11 Εξουδετέρωση δείγματος, με χρήση CaCO_3 έως ουδέτερο pH.



Εικόνα 4.12 Φυγόκεντρος – HERMLE Z 206 A.



Εικόνα 4.13 Επώαση δειγμάτων σε υδατόλουτρο στους 37°C .



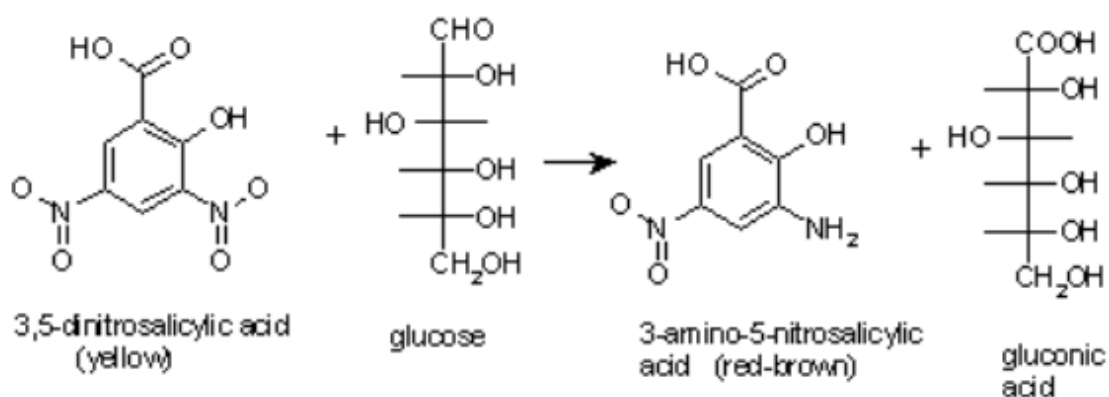
Εικόνα 4.14 Δείγματα μετά την επώαση. Η αλλαγή χρώματος από διάφανο σε απαλό ροζ αποτελεί ένδειξη ύπαρξης γλυκόζης.

4.2.6 Προσδιορισμός Ημικυτταρίνης

Προσδιορισμός Ξυλόζης

Ο ποσοτικός προσδιορισμός της ημικυτταρίνης, γίνεται μέσω του προσδιορισμού της ξυλόζης στα δείγματα. Για τον προσδιορισμό της ξυλόζης, χρησιμοποιείται η μέθοδος DNS (dinitrosalicylic acid, 3,5-δινιτροσαλικυλικό οξύ).^[182]

Η ημικυτταρίνη όπως και η κυτταρίνη είναι πολυσακχαρίτες. Έτσι, κατά την υδρόλυση τους παράγεται μεγάλος αριθμός μονοσακχαριτών. Η χρωματομετρική μέθοδος DNS εκμεταλλεύεται τον αναγωγικό χαρακτήρα των συγκεκριμένων πολυσακχαριτών, λόγω της ύπαρξης ελεύθερης αλδεϋδομάδας ή ακετονομάδας στο μόριό τους. Έτσι, η αλδεϋδομάδα οξειδώνεται προς την αντίστοιχη καρβοξυλομάδα και το 3,5-δινιτροσαλικυλικό οξύ, το οποίο αρχικά έχει κίτρινο χρώμα, ανάγεται σε 3-αμινο-5-νιτροσαλικυλικό οξύ, το οποίο έχει καστανοερυθρό χρώμα και εμφανίζει μέγιστη απορρόφηση στα 540 nm. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της ξυλόζης στα δείγματα, δημιουργείται καμπύλη αναφοράς με γνωστής συγκέντρωσης αναγωγικά σάκχαρα.^[183]



Σχήμα 4.2 Ο μηχανισμός μετατροπής των αναγωγικών σακχάρων με χρήση του DNS.^[183]

Για τον προσδιορισμό της ημικυτταρίνης, χρησιμοποιείται το αραιωμένο εξουδετερωμένο διάλυμα (λόγος αραιώσης 1:4) που επίσης χρησιμοποιήθηκε κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης στο προηγούμενο βήμα.

Έτσι, 0,5 mL αραιωμένου εξουδετερωμένου διαλύματος και 0,5 mL 3,5-δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS) αναμιγνύονται και το μίγμα αφήνεται σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας περίπου 100 °C για 5 min. Στην συνέχεια, προστίθενται 4 mL απιονισμένου νερού και το δείγμα αφήνεται σε ηρεμία για 10 min.

Ακολουθεί η ανάμιξη 0,1 mL από το παραπάνω δείγμα με 3 mL ενζύμου GOD/POD, ενώ παράλληλα προετοιμάζεται ένα τυφλό δείγμα αναμιγνύοντας 0,1 mL απιονισμένου νερού

και 3 mL ενζύμου GOD/POD. Ακολουθεί φωτομέτρηση στα 540 nm, χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο UV-Vis της Varian Cary.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της ξυλόζης στο διάλυμα, γίνεται χρήση των καμπύλων αναφοράς της γλυκόζης και της ξυλόζης και έχει ως εξής:

Γλυκόζη :

$$C_{\text{γλυκόζη}} = \text{κλίση καμπύλη αναφοράς γλυκόζης} \times [ABS]_{\text{γλυκόζη},540} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow [ABS]_{\text{γλυκόζη},540} = \frac{C_{\text{γλυκόζη}}}{\text{κλίση καμπύλη αναφοράς γλυκόζης}} \quad (4.10)$$

όπου:

κλίση καμπύλης αναφοράς ξυλόζης = 1,3624 και

$C_{\text{γλυκόζη}}$ = η συγκέντρωση της γλυκόζης όπως υπολογίστηκε από τη διαδικασία προσδιορισμού της κυτταρίνης (4.7).

Ξυλόζη :

$$C_{\text{ξυλόζης}} = \text{κλίση καμπύλης αναφοράς ξυλόζης} \times [ABS]_{\text{ξυλόζης}} \quad (4.11)$$

Όπου,

$ABS_{\text{ξυλόζης}}$ = η απορρόφηση της ξυλόζης, σύμφωνα με τις καμπύλες αναφοράς που έχουν κατασκευαστεί, τόσο για την γλυκόζη όσο και για την ξυλόζη. Για τον υπολογισμό της $[ABS]_{\text{ξυλόζης}}$ χρησιμοποιείται ο μέσος όρος των απορροφήσεων που μετρήθηκαν από τη διαδικασία προσδιορισμού της ημικυτταρίνης $[ABS]_{\text{total},540}$ και τον υπολογισμένο μέσο όρο απορροφήσεων από την εξίσωση (4.10). Έτσι:

$$[ABS]_{\text{ξυλόζης}} = [ABS]_{\text{total},540} - [ABS]_{\text{γλυκόζη},540} \quad (4.12)$$

Άρα η συγκέντρωση της ξυλόζης στο διάλυμα θα είναι:

$$\text{Ξυλόζη} \left(\frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right) = \text{ABS}_{\text{ξυλόζης}} \times \text{κλίση καμπύλης αναφοράς ξυλόζης} \quad (4.13)$$

Όπου,

$$\text{κλίση καμπύλης αναφοράς ξυλόζης} = 1,3364$$

Στη συνέχεια υπολογίζεται η συγκέντρωση ξυλόζης, Ξυλόζη (% w/w), στο δείγμα:

$$\frac{\text{ABS}_{\text{ξυλόζης}} \times \text{κλίση καμπύλης αναφοράς ξυλόζης} \times V}{\text{initial solid} \times 0.86} \times 100 \quad (4.14)$$

Όπου ,

$\text{ABS}_{\text{ξυλόζης}}$ = η απορρόφηση ξυλόζης όπως αυτή προέκυψε από την εξίσωση (4.12)

κλίση καμπύλης αναφοράς ξυλόζης = 1,3364

V = ο όγκος του αρχικού διηθήματος ίσος με 86.73 mL

Initial solid = η αρχική μάζα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε για την όξινη υδρόλυση και είναι 300mg

0.86=ο συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της γλυκόζης.

Τέλος, η ημικυτταρίνη προκύπτει από την εξίσωση:

$$\text{Ημικυτταρίνη} \left(\% \frac{\text{w}}{\text{w}} \right) = \text{Ξυλόζη} \left(\% \frac{\text{w}}{\text{w}} \right) \times 0.88 \quad (4.15)$$

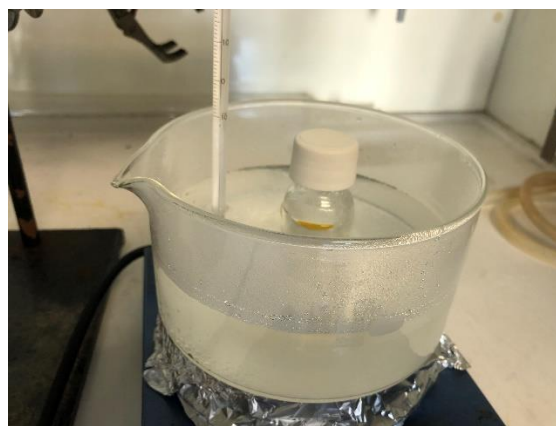
Όπου

0.88 = συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της ξυλόζης:

$$\frac{\text{Mr}_{\text{ξυλόζης}}}{\text{Mr}_{\text{αμόλου}}} = \frac{132}{180} \quad (4.16)$$



Εικόνα 4.15 Ανάμιξη δειγμάτων με DNS.



Εικόνα 4.16 Τα δείγματα τοποθετούνται σε νερό που βράζει για 5 λεπτά.

4.3 Απομόνωση Κυτταρίνης από σπάδικα Καλαμποκιού

4.3.1 Αντιδραστήρια

Πίνακας 4.2 Χημικά αντιδραστήρια

Όνομασία	Τύπος
Υδροξείδιο του νατρίου	NaOH
Υπεροξείδιο του υδρογόνου	H ₂ O ₂

4.3.2 Θεωρητικό Υπόβαθρο

Όπως αναφέρθηκε και στην υποενότητα 4.2.3 οι επιμέρους δομικές μονάδες του σπάδικα καλαμποκιού είναι η λιγνίνη, η ημικυτταρίνη και η κυτταρίνη. Η λιγνίνη είναι ένα υδροφοβικό, πολύπλοκο πολυμερές, το οποίο λόγω της αρωματικότητας του είναι σχεδόν αδιάλυτο στους κοινούς διαλύτες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η λιγνίνη να μην υδρολύεται σε μονομερή δομικές μονάδες και ακόμα και σε ήπιες συνθήκες η δομή της να υπόκειται σε χημικές μεταβολές. Έτσι, η απομάκρυνση της από τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελεί πρόκληση.^[184]

Σε αντίθεση με τη λιγνίνη, η ημικυτταρίνη είναι πιο εύκολα αποικοδομήσιμη καθώς είναι άμορφη και είναι τοποθετημένη ανάμεσα στα ινίδια των κυτταρικών τοιχωμάτων, με αποτέλεσμα τα χημικά αντιδραστήρια να έρχονται σε άμεση επαφή. Επίσης λόγω της έλλειψης κρυσταλλικότητας, οι ημικυτταρίνες υδρολύονται πολύ πιο εύκολα και έτσι δίνεται η δυνατότητα για την εκλεκτική υδρόλυση τους και την απομόνωση της κυτταρίνης.^[185]

Πολλές μέθοδοι έχουν προταθεί για την απομάκρυνση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης από τη βιομάζα, με αυτή της χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) και αλκαλικού διαλύματος, να έχει πολλά πλεονεκτήματα.^[186] Η μέθοδος αυτή βασίζεται αρχικά στην διαλυτοποίηση των ημικυτταρινών σε υδάτινα αλκαλικά διαλύματα και συγκεκριμένα διαλύματος υδροξείδιο του νατρίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ημικυτταρίνη να διαλύεται πλήρως και η κυτταρίνη να παραμένει αδιάλυτη στο ίζημα που προκύπτει από την διήθηση που πραγματοποιείται. Επίσης το H₂O₂, προκαλεί λεύκανση στη βιομάζα και απομάκρυνση της λιγνίνης. Τα προϊόντα διάσπασης του H₂O₂, OH⁻ και O₂⁻ οξειδώνουν την λιγνίνη και προκαλούν την αποικοδόμηση του αρωματικού δακτυλίου.^[187] Οι συνθήκες της μεθόδου αυτής κατέχουν σημαντικό ρόλο καθώς, η αύξηση της θερμοκρασίας (μεγαλύτερη από 70 °C), δημιουργεί ευνοϊκότερο περιβάλλον για την οξείδωση της λιγνίνης.^[188] Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου αποτελεί το γεγονός πως η αποικοδόμηση περιορίζεται σχεδόν αποκλειστικά στη λιγνίνη και στην ημικυτταρίνη ενώ η κυτταρίνη παραμένει ως έχει.

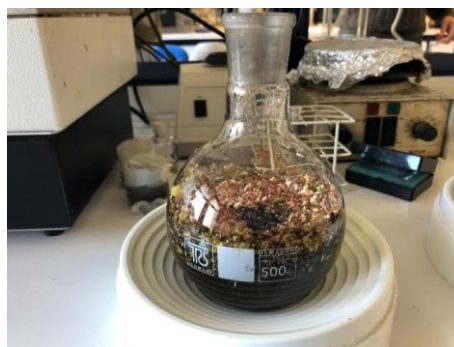
4.3.3 Πειραματική Διαδικασία

Αρχικά, ο σπάδικας καλαμποκιού ξηραίνεται στους 105 °C για να απομακρυνθεί η υγρασία. Εν συνεχεία, 10 g σπάδικα καλαμποκιού λειοτριβούνται προκειμένου να παραληφθεί ένα λεπτόκοκκο δείγμα. Όπως είναι γνωστό, η κοκκομετρία των δειγμάτων αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την πορεία των χημικών αντιδράσεων. Η επιφάνεια του στερεού επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης, καθώς η αύξηση του εμβαδού της επιφάνειας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των ενεργών συγκρούσεων των αντιδρώντων.

Το λειοτριβημένο δείγμα σπάδικα καλαμποκιού προστίθεται σε 300 mL διαλύματος NaOH 2% w/w και το μείγμα θερμαίνεται στους 100 °C, για 4 h υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση.^[189] Ακολουθεί διήθηση και συνεχείς εκπλύσεις με απιονισμένο νερό, έτσι ώστε το pH του ιζήματος να γίνει ουδέτερο. Το ίζημα στο οποίο περιέχεται η κυτταρίνη, τοποθετείται σε πυριατήριο για ξήρανση στους 50 °C, ενώ το διήθημα που περιέχει την διαλυτοποιημένη ημικυτταρίνη απορρίπτεται.



Εικόνα 4.17 NaOH 2% w/w



Εικόνα 4.18 Ανάμειξη λειοτριβημένου σπάδικα καλαμποκιού και NaOH.



Εικόνα 4.19 Θέρμανση μίγματος υπό κάθετο ψυκτήρα



Εικόνα 4.20 Διήθηση μίγματος για την διαλυτοποίηση των ημικυτταρινών σε υδατικό αλκαλικό διάλυμα (NaOH)

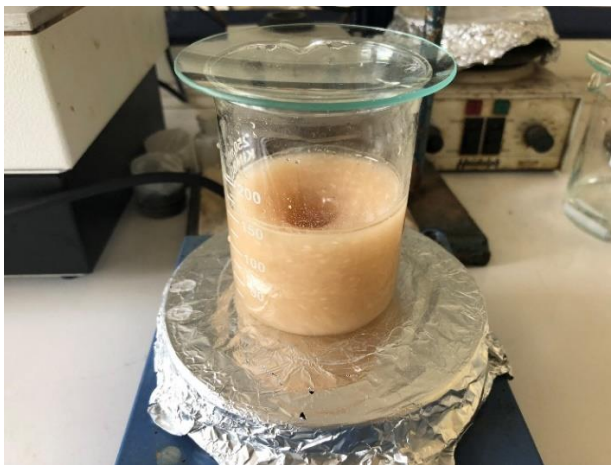


Εικόνα 4.21 Διήθηση και εκπλύσεις ιζήματος έως ουδέτερο pH για την διαλυτοποίηση των ημικυτταρινών σε υδατικό αλκαλικό διάλυμα (NaOH).



Εικόνα 4.22 Τελικό προϊόν μετά την ξήρανση του ιζήματος.

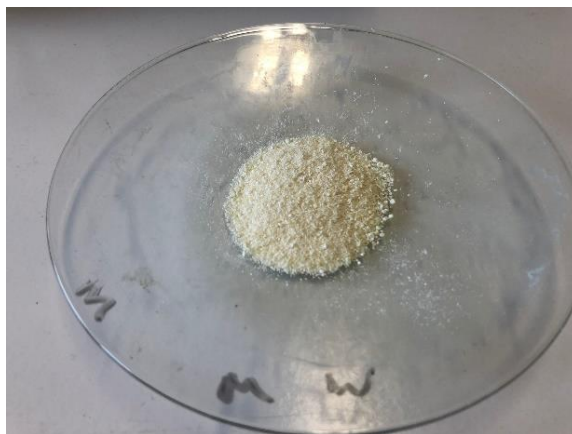
Στην συνέχεια, ακολουθεί η διαδικασία της όξινης κατεργασίας ή αλλιώς λεύκανσης (bleaching), στην οποία 150 mL H₂O₂ 3% v/v αντιδρούν με το ξηρό ίζημα του προηγούμενου βήματος σε αναλογία υγρού:στερεού ίση με 30:1, υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για 4 h. Μετά το πέρας των 4 h, το μίγμα διηθείται και εκπλένεται με απιονισμένο νερό, έως ότου το pH γίνει ουδέτερο. Το ίζημα τοποθετείται για ξήρανση στους 50 °C και τελικά λαμβάνεται ποσότητα απομονωμένης κυτταρίνης.



Εικόνα 4.23 Ανάδευση αποξηραμένου ιζήματος και H₂O₂ 3% v/v.



Εικόνα 4.24 Διήθηση διαλύματος μετά την όξινη κατεργασία και συνεχείς εκπλύσεις έως ουδέτερο pH.



Εικόνα 4.25 Απομονωμένη κυτταρίνη.

4.4 Σύνθεση Κβαντικών Τελειών Άνθρακα (CDs)

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα μέσω της υδροθερμικής κατεργασίας χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα απομονωμένη κυτταρίνη από τον σπάδικα καλαμποκιού, καθώς και ακατέργαστου σπάδικα καλαμποκιού.

Πιο συγκεκριμένα, 0,5 g απομονωμένης κυτταρίνης διασπείρονται σε 10 mL απιονισμένου νερού, υπό μαγνητική ανάδευση. Στην συνέχεια, το μίγμα μεταφέρεται σε δοχείο Teflon, το οποίο τοποθετείται και σφραγίζεται σε αυτόκλειστο δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα σε θερμοκρασία 200 °C για 12 h. Μετά το πέρας των 12 h, το μίγμα φυγοκεντρείται στις 6.000 rpm για 30 min και το ίζημα απορρίπτεται ενώ το υπερκείμενο, στο οποίο περιέχονται οι κβαντικές τελείες άνθρακα φυλάσσεται σε σκιερό μέρος. Η ανωτέρω διαδικασία επαναλαμβάνεται χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα 0,5 g ακατέργαστου σπάδικα καλαμποκιού.

Στον Πίνακα 4.3 παρατίθενται οι κωδικοί των δειγμάτων καθώς και οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των κβαντικών τελειών άνθρακα (CDs).

Πίνακας 4.3 Ποσότητες πρόδρομων ενώσεων και συνθήκες σύνθεσης των CDs.

Κωδικός Δείγματος	Corn (g)	Cellulose (g)	DI (mL)	T (°C)	t (h)
CDs -Cellulose	-	0.5 g	20	200	12
CDs - Corn	0.5 g	-	20	200	12



Εικόνα 4.26 Αυτόκλειστο δοχείο.



Εικόνα 4.27 Δοχείο Teflon.

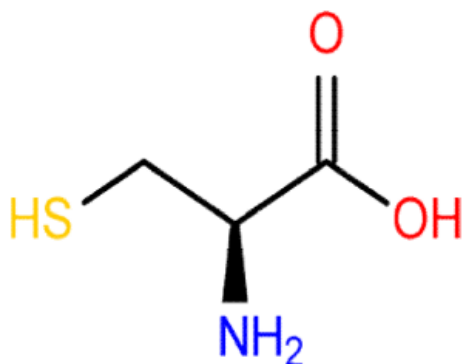


Εικόνα 4.28 Διάλυμα CDs μετά από φυγοκέντρηση και διήθηση.

4.5 Σύνθεση Νοθευμένων με Θείο και Άζωτο Κβαντικών Τελειών Άνθρακα (N,S co-doped CDs)

Επίσης, πραγματοποιήθηκε σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα νοθευμένων με άζωτο και θείο, μέσω της υδροθερμικής κατεργασίας, χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα τόσο την απομονωμένη κυτταρίνη από τον σπάδικα καλαμποκιού, όσο και τον ακατέργαστο σπάδικα καλαμποκιού. Αντίστοιχα, ως παράγοντας νόθευσης θείου και αζώτου χρησιμοποιήθηκε ένα αμινοξύ, η L-κυστεΐνη. Επιπρόσθετα, η υδροθερμική κατεργασία έλαβε χώρα κάτω από διαφορετικές αναλογίες πηγής άνθρακα και L-κυστεΐνης, με σκοπό την επίδραση στις φυσικοχημικές ιδιότητες των τελικών υλικών.

Γενικά, η κυστεΐνη είναι ένα πρωτεϊνικό αμινοξύ, το οποίο κατατάσσεται στις θειόλες λόγω της ύπαρξης στην πλευρική αλυσίδα, της χαρακτηριστικής ομάδας του σουλφυδρυλίου (υδροθειομάδα -SH). Έτσι δημιουργεί δισουλφιδικές 'γέφυρες', έναν τύπο ομοιοπολικού δεσμού, ο οποίος παίζει σημαντικό ρόλο στην αναδίπλωση και σταθεροποίηση της τριτογενούς δομής των πρωτεϊνών, ενισχύοντας την βιολογική τους δραστικότητα. Η κυστεΐνη είναι οπτικώς ενεργή ένωση και υπάρχει ως L-κυστεΐνη και D-κυστεΐνη, με την L-κυστεΐνη να απαντάται στους βιολογικούς οργανισμούς.^[190]



Εικόνα 4.29 Η δομή της L-Κυστεΐνης.^[191]

Αρχικά, ποσότητα απομονωμένης κυτταρίνης και ποσότητα L-κυστεΐνης προστίθενται σε 10 mL απιονισμένου νερού και το μίγμα τίθεται υπό μαγνητική ανάδευση. Στην συνέχεια, το ανωτέρω μίγμα μεταφέρεται σε δοχείο Teflon, το οποίο τοποθετείται και σφραγίζεται εντός αυτόκλειστου δοχείου από ανοξείδωτο χάλυβα σε θερμοκρασία 200 °C για 12 h. Μετά το πέρας των 12 h ακολουθεί φυγοκέντρηση στις 6.000 rpm για 30 min και το ίζημα απορρίπτεται ενώ το υπερκείμενο υγρό, στο οποίο περιέχονται οι κβαντικές τελείες άνθρακα νοθευμένες με άζωτο και θείο φυλάσσεται σε σκιερό μέρος.

Η ανωτέρω διαδικασία επαναλαμβάνεται χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα ακατέργαστο σπάδικα καλαμποκιού.

Για την ευκολία του αναγνώστη, στον Πίνακα 4.4 παρατίθενται οι κωδικοί των δειγμάτων, όπως επίσης και οι ποσότητες των πρόδρομων ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε υδροθερμική σύνθεση.

Πίνακας 4.4 Κωδικοί και ποσότητες πρόδρομων ενώσεων και συνθήκες σύνθεσης των N, S co – doped CDs.

Κωδικός Δείγματος	Corn	Cellulose	L-Κυστεΐνη	DI (mL)	T(°C)	t(h)
N, S co – doped CDs – Cellulose (1)	-	0.5 g	0.5 g	20	200	12
N, S co – doped CDs – Cellulose (2)	-	0.25 g	0.5 g	20	200	12
N, S co – doped CDs – Cellulose (3)	-	0.25 g	1 g	20	200	12
N, S co – doped CDs – Corn (1)	0.5 g	-	0.5 g	20	200	12
N, S co – doped CDs – Corn (2)	0.25 g	-	1 g	20	200	12



Εικόνα 4.30 L-Κυστεΐνη σε μορφή φυτοκάψουλας.



Εικόνα 4.31 Διάλυμα N,S co – doped CDs μετά από φυγοκέντρηση και διήθηση.



Εικόνα 4.32 Διέγερση N,S co – doped CDs υπό υπεριώδη ακτινοβολία (λάμπα UV στα 365 nm).

4.6 Περιβαλλοντική Εφαρμογή

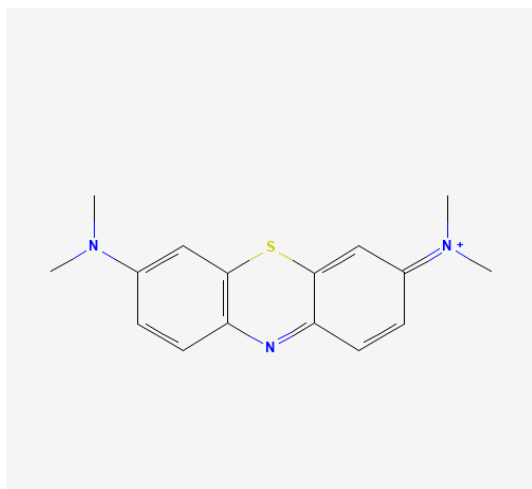
Οι νοθευμένες με άζωτο και θείο κβαντικές τελείες άνθρακα που συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής κατεργασίας χρησιμοποιήθηκαν σε μία περιβαλλοντική εφαρμογή και πιο συγκεκριμένα στην απομάκρυνση οργανικών χρωστικών ενώσεων από υδατικά διαλύματα.

Ο λόγος που χρησιμοποιούνται οι κβαντικές τελείες άνθρακα σε μία τέτοια εφαρμογή είναι λόγω της πληθώρας των λειτουργικών ομάδων που διαθέτουν στην επιφάνειά τους με αποτέλεσμα να δρουν σαν ενεργά κέντρα, τα οποία μπορούν να αλληλοεπιδράσουν με άλλα μόρια, βαρέα μέταλλα, κ.λπ.. Ωστόσο, ο διαχωρισμός τους από το νερό δεν είναι εύκολος λόγω της υψηλής υδατοδιαλυτότητάς τους. Για τον λόγο αυτό η σύνθεση ενός νανοϋβριδικού υλικού αποτελούμενο από τις κβαντικές τελείες άνθρακα και μαγνητικά νανοσωματίδια θα μπορούσε να αποτελέσει ένα υποψήφιο προσροφητικό υλικό για εύκολη απομάκρυνση από το νερό με απλή χρήση ενός εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.^[175]

Στην παρούσα εργασία, οι N,S co-doped CDs συνδυάστηκαν με μαγνητικά Fe_3O_4 νανοσωματίδια, με σκοπό την μελέτη της ικανότητας του νανοϋβριδικού υλικού στην απομάκρυνση της χρωστικής ουσίας Methylene Blue από το νερό. Λεπτομέρειες σχετικά με την σύνθεση του νανοϋβριδικού υλικού δίνονται στο Παράρτημα.

- **Methylene Blue**

Το Methylene Blue ή αλλιώς μπλε του μεθυλενίου αρχικά συντέθηκε το 1876 ως χρωστική με βάση την ανιλίνη, παρόλα αυτά παρατηρήθηκε η επιλεκτική χρώση και αδρανοποίηση διάφορων μικροβιακών ειδών, γεγονός που οδήγησε στην δοκιμή και άλλων χρωστικών με βάση την ανιλίνη κατά των τροπικών ασθενειών. Έτσι το μπλε του μεθυλενίου ήταν το πρώτο πλήρως συνθετικό φάρμακο που χρησιμοποιήθηκε στην ιατρική και συγκεκριμένα από τους Paul Guttman και Paul Ehrlich το 1891 για τη θεραπεία της ελονοσίας. Από τότε έχει βρει πολλές χρήσεις στην ιατρική ως φάρμακο, αλλά και για οπτική ανίχνευση. Το MB είναι παράγωγο της φαινοθειαζίνης και χρησιμοποιείται επίσης ευρέως ως δείκτης οξειδοαναγωγής στην αναλυτική χημεία, καθώς σε οξειδωτικό περιβάλλον τα διαλύματα του είναι μπλε ενώ όταν έρθουν σε επαφή με αναγωγικό παράγοντα γίνονται άχρωμα.^[195] Το MB για δόσεις κάτω από 2 mg/kg δεν είναι καρκινογόνο, παρόλα αυτά όπως και άλλες χρωστικές χρησιμοποιείται σε διάφορες βιομηχανίες (κλωστοϋφαντουργίες, τρόφιμα, εκτυπώσεις, καλλυντικά, πλαστικά, βιομηχανία χαρτιού κ.λπ.), οι οποίες παράγουν τεράστιες ποσότητες λυμάτων που περιέχουν τις καρκινογόνες και τοξικές χρωστικές και μεταφέρονται στον υδροφόρο ορίζοντα, καθιστώντας το νερό ακατάλληλο για κατανάλωση.^[196]



Εικόνα 4.33 Χημική δομή Methylene Blue (αριστερά)^[197] και η εικόνα του σε σκόνη (δεξιά).^[198]

Τα δείγματα των οποίων μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα είναι τα εξής:

- Fe_3O_4 ,
- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N}$, S co-doped CDs Cellulose και
- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{N}$, S co-doped CDs Corn.

Αρχικά, προετοιμάζεται υδατικό διάλυμα MB συγκέντρωσης 4 mg/L. Στην συνέχεια, 10 mg των τριών παραπάνω στερεών δειγμάτων διασπείρονται σε 10 mL διαλύματος MB, αντίστοιχα, όπου παραμένουν σε ηρεμία για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Στην συνέχεια, το στερεό υλικό απομακρύνεται με την βοήθεια ενός μαγνήτη. Η απορρόφηση του διαλύματος MB μετά την απομάκρυνση του στερεού δείγματος μελετάται με χρήση UV-Vis.

5^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Σπάδικας Καλαμποκιού και Απομονωμένη Κυτταρίνη

5.1.1 Ποσοτικός Προσδιορισμός Κυτταρίνης σε Δείγμα Σπάδικα Καλαμποκιού

- Μέτρηση Ολικών Στερεών (Total Solids/TS) και Υγρασίας

Η περιεκτικότητα της βιομάζας σε υγρασία αποτελεί σημαντικό παράγοντα, καθώς οποιαδήποτε βιοχημική επεξεργασία της βιομάζας επηρεάζεται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της. Σε ό,τι αφορά τη βιομάζα που προέρχεται από τη γεωργία, όπως είναι το καλαμπόκι, τα επίπεδα υγρασίας εξαρτώνται κυρίως από τις καιρικές συνθήκες κατά την περίοδο καλλιέργειας και συγκομιδής, καθώς και από την ποικιλία της βιομάζας.^[199] Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζεται ο μέσος όρος των ολικών στερεών και της υγρασίας σε δείγματα σπάδικα καλαμποκιού (Corn Cob) και απομονωμένης κυτταρίνης (Cellulose).

Πίνακας 5.1 Αποτελέσματα μετρήσεων ολικών στερεών και υγρασίας στα δείγματα.

Δείγμα	TS(%)	Υ(%)
Corn Cob	95.8	4.20
Cellulose	97.2	2.84

Γενικά, η περιεκτικότητα της υγρασίας στο καλαμπόκι κυμαίνεται σε ένα μεγάλο εύρος τιμών στη βιβλιογραφία, γεγονός που οφείλεται στην περίοδο της συγκομιδής, στην άλεση, κλπ.^[200] Στην περίπτωση της κυτταρίνης, το ποσοστό υγρασίας μειώνεται συγκριτικά με το καλαμπόκι. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το γεγονός αυτό πιθανόν να οφείλεται στην διαφορά της κρυσταλλικότητας μεταξύ των δύο δειγμάτων, καθώς σύμφωνα με την μελέτη των Mihanjan et al. η αύξηση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης επιφέρει μειωμένη ικανότητα προσρόφησης της υγρασίας.^[201]

- Μέτρηση Υδατοδιαλυτών Στερεών (Water Soluble Solids, WSS)

Τα υδατοδιαλυτά στερεά αποτελούν μια από τις φυσικοχημικές παραμέτρους της βιομάζας, όπως και η υγρασία. Η περιεκτικότητα σε υδατοδιαλυτά στερεά εξαρτάται από το είδος της βιομάζας, τη ποικιλία, τις καιρικές συνθήκες κατά την ανάπτυξη του φυτού και τις συνθήκες αποθήκευσης. Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 5.2, το ποσοστό υδατοδιαλυτών στερεών στο ακατέργαστο καλαμπόκι είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό της απομονωμένης κυτταρίνης. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η προκατεργασία στην οποία υποβλήθηκε ο

σπάδικας καλαμποκιού με σκοπό την απομόνωση της κυτταρίνης, είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση μεγάλου ποσοστού υδατοδιαλυτών στερεών. Πιο συγκεκριμένα, κατά την όξινη κατεργασία το υπεροξειδίο του υδρογόνου αντιδρά με την λιγνίνη, με αποτέλεσμα τη διάσπαση της σε υδατοδιαλυτά προϊόντα οξείδωσης χαμηλού μοριακού βάρους.^[187]

Πίνακας 5.2 Αποτελέσματα μετρήσεων υδατοδιαλυτών στερεών στα δείγματα.

Δείγμα	WS (%)
Corn Cob	16.8
Cellulose	4.8

Υπενθυμίζεται ότι για τον ποσοτικό προσδιορισμό κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης σε δείγμα σπάδικα καλαμποκιού ακολουθήθηκε η πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στα υποκεφάλαια 4.2.4, 4.2.5 και 4.2.6. Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα. Σε ό,τι αφορά το καλαμπόκι, τα αποτελέσματα συνάδουν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα όπου οι αντίστοιχες τιμές κυτταρίνης κυμαίνονται στο 40 %, της ημικυτταρίνης 20-30 % και της λιγνίνης 20-30 %, επίσης.^[202] Αντίστοιχα, μετά την επεξεργασία του ακατέργαστου σπάδικα καλαμποκιού, τα ποσοστά της κυτταρίνης αυξάνονται σημαντικά, ενώ αυτά της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης μειώνονται.

Πίνακας 5.3 Σύσταση δειγμάτων ακατέργαστου καλαμποκιού και απομονωμένης κυτταρίνης.

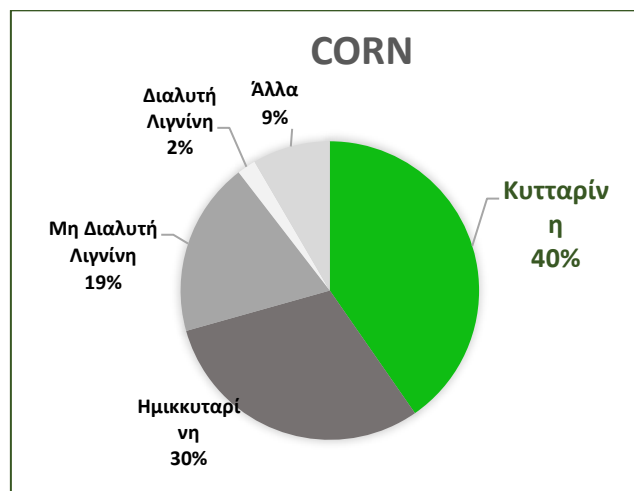
Δείγμα	Κυτταρίνη (%)	Ημικυτταρίνη (%)	Λιγνίνη (%)		Άλλα (%)
			Μη Διαλυτή	Διαλυτή	
Corn Cob	40.34	30.3	18.9	2.04	8.42
Cellulose	60.18	21.71	13.33	0.48	4.3

Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι αναμενόμενα και τα επιθυμητά, καθώς κατά την χημική επεξεργασία των δειγμάτων του σπάδικα καλαμποκιού με σκοπό την απομόνωση της κυτταρίνης, όπου γίνεται χρήση υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) και αλκαλικού διαλύματος (NaOH), διογκώνονται οι ίνες με αποτέλεσμα να αυξάνεται η επιφάνεια και έτσι

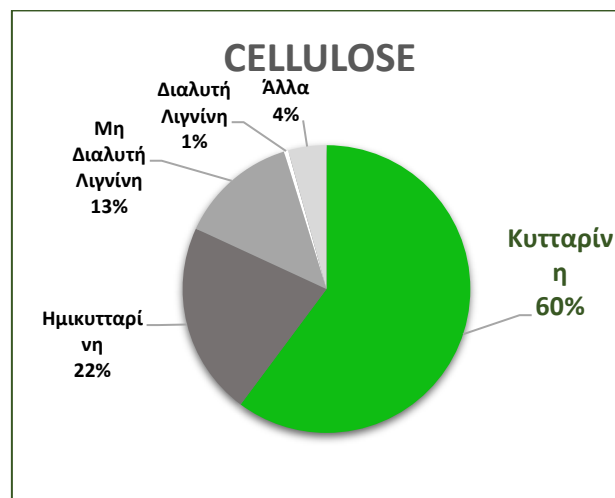
τα συστατικά να υδρολύονται πιο εύκολα.^[203] Έτσι στο δείγμα Cellulose παρατηρείται αύξηση του ποσοστού της κυτταρίνης κατά 49,18%, ενώ η ημικυτταρίνη απομακρύνεται σε ικανοποιητικό ποσοστό.

Η λιγνίνη λόγω της υδροφοβικότητας και της αρωματικότητας της, απομακρύνεται δυσκολότερα από την λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, ενώ η διαλυτή λιγνίνη βρίσκεται σε πολύ χαμηλά ποσοστά και στα δύο δείγματα. Στην λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα επίσης συναντάται και ένα μικρό ποσοστό από άλλα συστατικά, όπως εκχυλίσματα, λιπίδια, άμυλο, τέφρα, πρωτεΐνες και ινώδη συστατικά. Το ποσοστό αυτό είναι ακόμα μικρότερο στην περίπτωση της απομονωμένης κυτταρίνης, σε σχέση με το καλαμπόκι, καθώς πολλά από αυτά τα συστατικά είναι υδατοδιαλυτά και κατά την προκατεργασία απομακρύνονται από το δείγμα.

Στα Σχήματα 5.1 και 5.2, φαίνονται και γραφικά τα ποσοστά των διαφόρων συστατικών που περιέχονται στη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα πριν και μετά από την επεξεργασία απομόνωσης της κυτταρίνης.



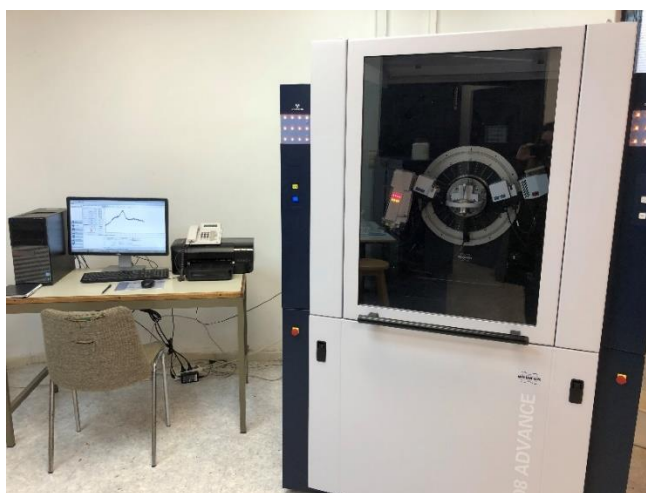
Σχήμα 5.1 Ποσοστό κυτταρίνης και υπόλοιπων συστατικών στο δείγμα Corn Cob.



Σχήμα 5.2 Ποσοστό κυτταρίνης και υπόλοιπων συστατικών στο δείγμα Cellulose .

5.1.2 Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Αρχικά, η περίθλαση ακτίνων Χ χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της δομής των δειγμάτων Corn και Cellulose, που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Γενικά, η μέθοδος XRD βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ, γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των ενώσεων προς εξέταση.^[204] Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το X Bruker D8 Advance (Εικόνα 5.1), με πηγή ακτίνων Χ χαλκό (Cu) και μήκος κύματος $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε εύρος γωνίας 2θ : 10° - 50° .



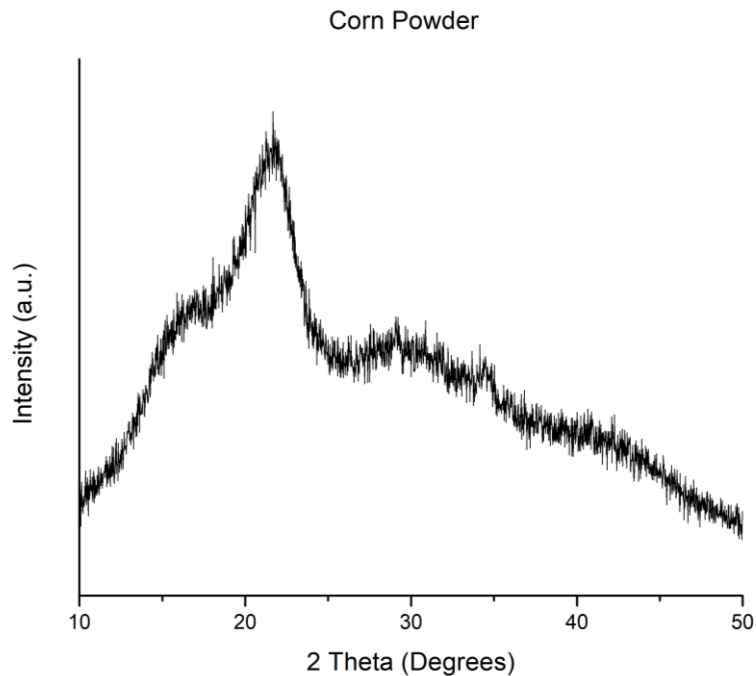
Εικόνα 5.1 Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ Bruker D8 Advance, το οποίο βρίσκεται στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα του ακατέργαστου σπάδικα καλαμποκιού (Corn Cob). Όπως παρατηρείται, το φάσμα παρουσιάζει μια χαρακτηριστική κορυφή περίθλασης για $2\theta = 22^\circ$ καθώς και δύο ευρείες κορυφές περίθλασης μικρότερης έντασης σε τιμές $2\theta \approx 16^\circ$ και $2\theta \approx 30^\circ$. Οι κορυφές αυτές, αντιστοιχούν βιβλιογραφικά στην κρυσταλλική δομή της πολυμορφικής κυτταρίνης I.^[203]

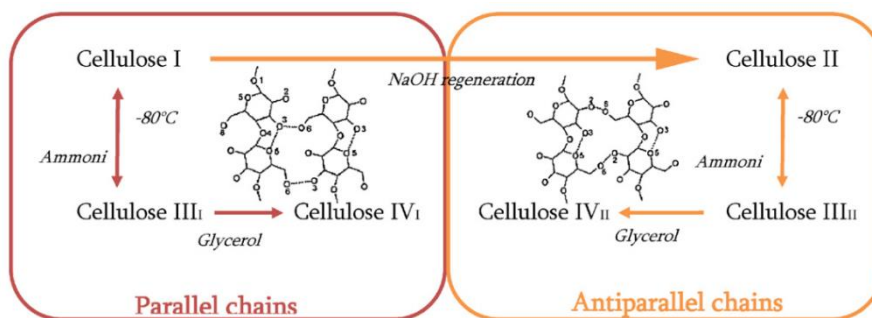
Γενικά, μέσω της μελέτης με XRD έχει αναδειχθεί η παρουσία τεσσάρων πολυμορφικών δομών κυτταρίνης όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.4. Η κυτταρίνη I είναι η κυριότερη κρυσταλλική δομή στα περισσότερα φυτά και απαντάται σε δύο μορφές: την κυτταρίνη Ia (βακτηριακή κυτταρίνη) και την Ib (ανώτερα φυτά όπως βαμβάκι και ξύλο). Η κυτταρίνη II προέρχεται από την κυτταρίνη I με ανακρυστάλλωση, μερσερισμό (διόγκωση με υδροξείδιο αλκαλικού μετάλλου) ή με αναγέννηση από διάλυμα της και έχει πιο σταθερή δομή, ενώ οι αλυσίδες της έχουν αντιπαράλληλη διάταξη. Οι μορφές της κυτταρίνης III_I και III_{II} προέρχονται από επεξεργασία της κυτταρίνης I και II με αμμωνία. Τέλος, η κυτταρίνη IV προέρχεται από μετατροπή της κυτταρίνης III.^[205]

Από τα παραπάνω μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το δείγμα του ακατέργαστου σπάδικα καλαμποκιού δεν εμφανίζει συνεχή περιοδική πλεγματική διευστάθεια όπως ένα κρυσταλλικό υλικό, παρόλα αυτά η παρουσία πεπλατυσμένων μεγίστων δείχνει ότι το

δείγμα δεν είναι τελείως άμορφο αλλά διαθέτει μια μικρού εύρους περιοδικότητα (short range order), με αποτέλεσμα να έχει κρυσταλλικές περιοχές, που οφείλονται στη κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης αλλά και άμορφες περιοχές.^[206]



Σχήμα 5.3 Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ ακατέργαστου σπάρδικα καλαμποκιού (Corn).

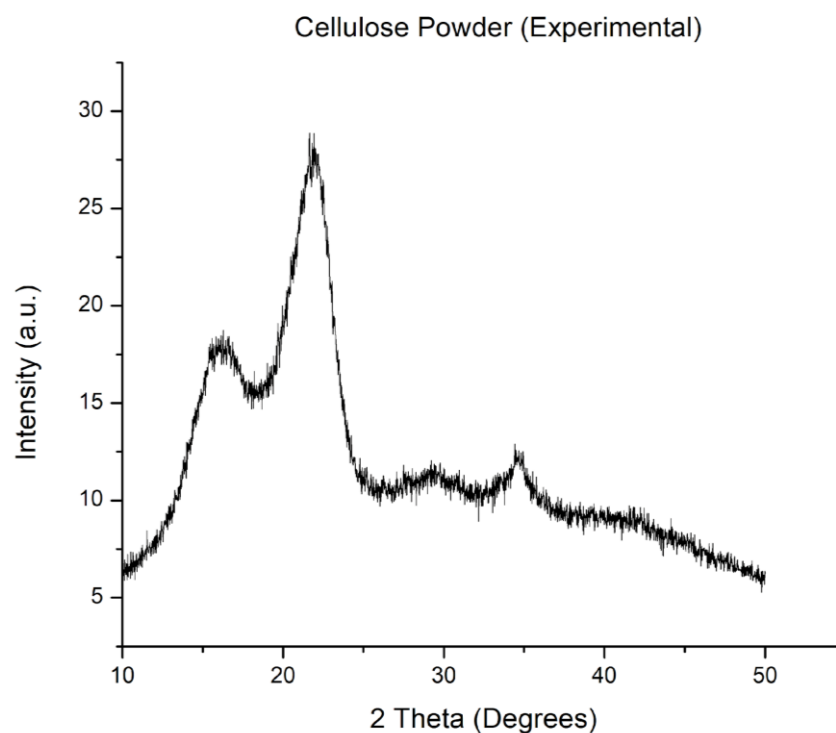


Σχήμα 5.4 Πολυμορφικές δομές της κυτταρίνης.^[205]

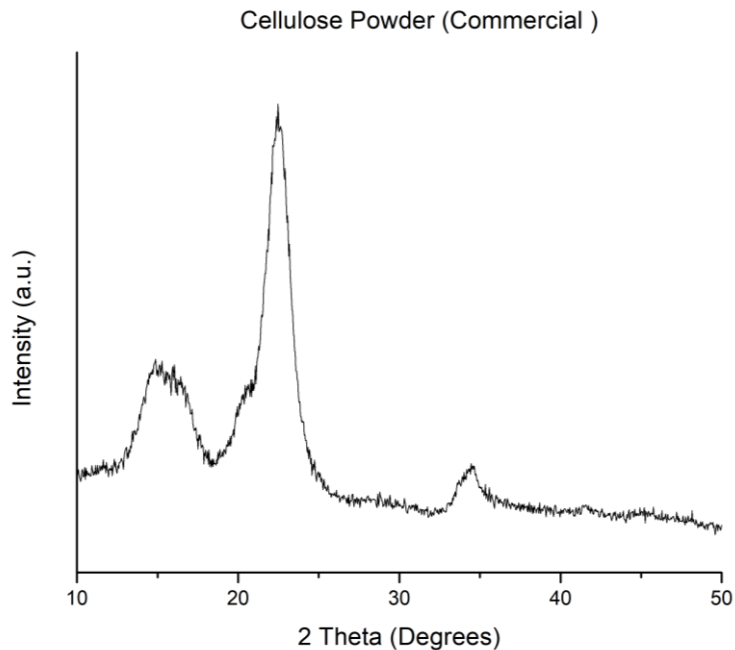
Στην συνέχεια, στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται το ακτινοδιάγραμμα της απομονωμένης κυτταρίνης (Cellulose) από τον σπάρδικα καλαμποκιού, όπου παρατηρούνται οι εξής κορυφές σε τιμές 2θ ίσες με 22.13° και 15.14° , οι οποίες αποδίδονται στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (002) και (110), αντίστοιχα, καθώς και η κορυφή σε $2\theta = 34.42^\circ$ η οποία οφείλεται στα (023)

ή (004) κρυσταλλογραφικά επίπεδα.^[197] Όπως φαίνεται, οι κορυφές είναι πιο έντονες και οξείες, σε σχέση με το φάσμα του ακατέργαστου καλαμποκιού γεγονός που υποδηλώνει υψηλότερη κρυσταλλικότητα. Αυτό οφείλεται στην απομάκρυνση της λιγνίνης από το δείγμα μέσω της όξινης κατεργασίας ή αλλιώς λεύκανσης (bleaching) και της ημικυτταρίνης καθώς και της άμορφης κυτταρίνης η οποία υδρολύεται πιο εύκολα και απομακρύνεται.^[203]

Για λόγους σύγκρισης, παρατίθεται το ακτινοδιάγραμμα εμπορικής κυτταρίνης (Σχήμα 5.6), όπου εμφανίζεται μια κορυφή πολύ υψηλής έντασης σε $2\theta = 22.46^\circ$ και κορυφές χαμηλότερης έντασης σε $2\theta = 15.27^\circ$ και 34.45° , που είναι χαρακτηριστικές της κυτταρίνης I. Επίσης, παρατηρούνται δυο πολύ μικρότερες κορυφές σε $2\theta = 20.79^\circ$ και 11.63° , οι οποίες αντιστοιχούν στην κρυσταλλική δομή της πολυμορφικής κυτταρίνης II. Συγκρίνοντας τα δύο φάσματα XRD, παρατηρείται ότι η κυτταρίνη που απομονώθηκε μέσω της χρήσης υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2) και αλκαλικού διαλύματος ($NaOH$), παρουσιάζει παραπλήσιες κορυφές με αυτές της εμπορικής κυτταρίνης, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της κρυσταλλικής δομής της πολυμορφικής κυτταρίνης I.



Σχήμα 5.5 Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ δείγματος απομονωμένης κυτταρίνης από σπάδικα καλαμποκιού.



Σχήμα 5.6 Φάσμα περίθλασης ακτίνων X δείγματος εμπορικής κυτταρίνης.

5.1.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μια από τις πιο σημαντικές τεχνικές για την ταυτοποίηση χημικών ενώσεων. Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας διακρίνεται στο εγγύς υπέρυθρο ($13300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), στη θεμελιώδη περιοχή ή υπέρυθρο ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$) και στο άπω υπέρυθρο ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$). Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπερύθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δονήσεων και περιστροφής του μορίου, ενώ το μόριο παραμένει στην θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση. Ένα μόριο απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία μόνο όταν η διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης και όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση. Οι δονήσεις διακρίνονται στις δονήσεις τάσεως (stretching vibrations) και στις δονήσεις κάμψης (bending vibrations).^[207]

Στη φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), η υπέρυθρη ακτινοβολία υφίσταται το φαινόμενο της συμβολής με τη βοήθεια ενός συμβολόμετρου Michelson (Interferometer), το οποίο αποτελείται από έναν διαιρέτη ακτινοβολίας και δύο κάτοπτρα. Τα κάτοπτρα είναι κάθετα μεταξύ τους και το ένα είναι ακίνητο, ενώ το άλλο κινείται με τη βοήθεια εμβόλου. Το συμβολόγραμμα (interferogram) μετασχηματίζεται κατά Fourier με τη βοήθεια υπολογιστή σε ένα τυπικό φάσμα IR.^[207] Η ερμηνεία των φασμάτων

αποτελεί σημαντικό εργαλείο, καθώς μπορεί να γίνει ποιοτική ανάλυση και διερεύνηση της μοριακής δομής των ενώσεων με σκοπό την ταυτοποίηση τους.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό του ακατέργαστου σπάδικα καλαμποκιού, και της απομονωμένης κυτταρίνης από τον σπάδικα καλαμποκιού. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο φασματόμετρο FT-IR JASCO 4200 (Εικόνα 5.2) και τα δείγματα εισήχθησαν σε μορφή παστίλιας. Για τη δημιουργία μιας παστίλιας, αρχικά λειοτριβήθηκαν 0,3 g βρωμιούχου καλίου (KBr) με μικρή ποσότητα στερεού δείγματος και στη συνέχεια το μίγμα τοποθετήθηκε σε ειδική μήτρα και εφαρμόστηκε πίεση με την βοήθεια υδραυλικής πρέσας (Εικόνα 5.3).

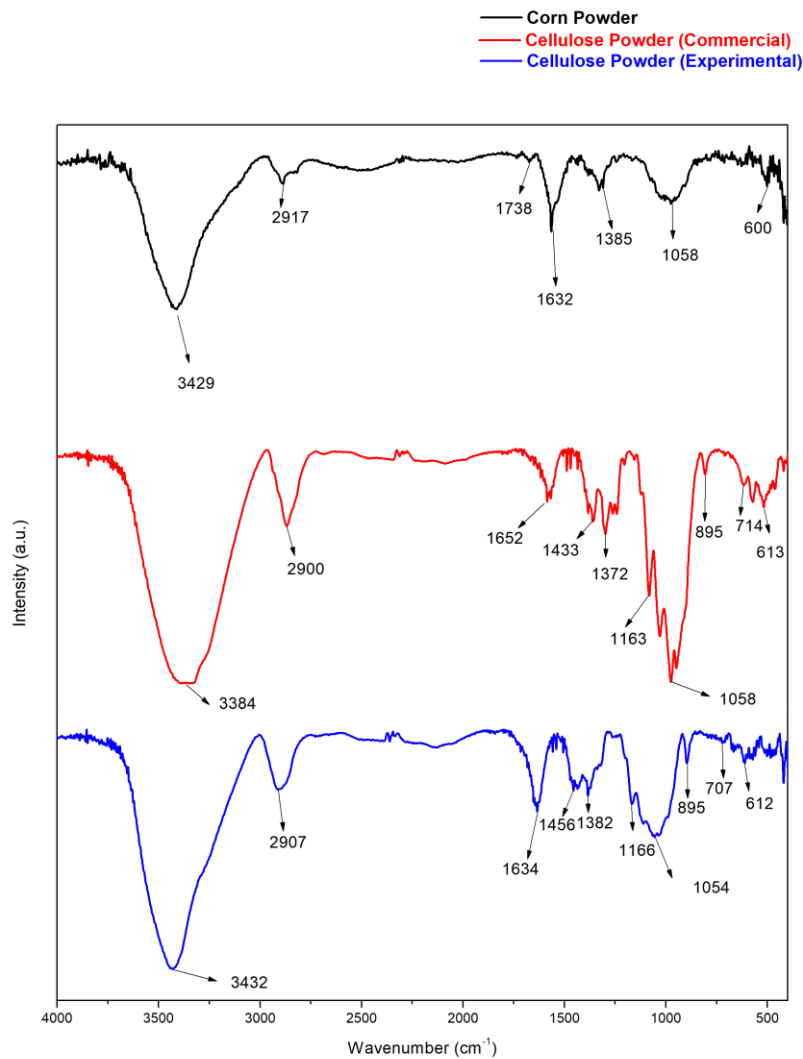


Εικόνα 5.2 Φασματόμετρο FT-IR JASCO 4200.



Εικόνα 5.3 Χειροκίνητη υδραυλική πρέσα Specac Atlas 15T και μήτρα για προετοιμασία παστίλιας.

Στο Σχήμα 5.7 που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα φάσματα FT-IR από 4000 έως 400 cm^{-1} , του ακατέργαστου σπάδικα καλαμποκιού (Corn Cob Powder), της απομονωμένης κυτταρίνης από σπάδικα καλαμποκιού (Cellulose Powder (Experimental)) αλλά και της εμπορικής κυτταρίνης (Cellulose Powder (Commercial)), για λόγους σύγκρισης.



Σχήμα 5.7 Φάσματα FT-IR των δειγμάτων Corn Cob Powder, Cellulose Powder (Commercial) και Cellulose Powder (Experimental).

Όπως παρατηρείται, υπάρχει μια έντονη και ευρεία κορυφή, κοινή και στα τρία φάσματα με πολύ μικρές αποκλίσεις στις τιμές (3429 cm^{-1} για το καλαμπόκι, 3384 cm^{-1} για την εμπορική κυτταρίνη και 3432 cm^{-1} για την απομονωμένη κυτταρίνη). Η κορυφή αυτή αποδίδεται στη δόνηση τάσεων (stretching vibration) των δεσμών O–H και ειδικότερα στις πολύ ισχυρές διαμοριακές και ενδομοριακές δονήσεις των υδροξυλομάδων της κυτταρίνης, γεγονός που εξηγεί και τις διαφορές στη μορφή των κορυφών, με τις κορυφές των κυτταρινών (Commercial και Experimental) να είναι πιο έντονες και οξείες καθώς έχει απομονωθεί η κυτταρίνη.^[208] Η επόμενη κοινή κορυφή στους 2917 cm^{-1} για το καλαμπόκι, 2900 cm^{-1} για την εμπορική κυτταρίνη και 2907 cm^{-1} για την εργαστηριακά απομονωμένη κυτταρίνη οφείλεται στις συμμετρικές δονήσεις τάσης των C–H της κυτταρίνης και είναι πιο έντονη στα φάσματα των κυτταρινών.^[209] Η μικρή κορυφή στους 1738 cm^{-1} είναι εμφανής μόνο στο φάσμα του καλαμποκιού και αποδίδεται βιβλιογραφικά στις καρβοξυλικές ομάδες δηλαδή

στις δονήσεις των δεσμών C=O των ουρονικών οξέων, των π-κουμαρικών, φερουλικών και οξικών οξέων που βρίσκονται στα εκχυλίσματα, στις ημικυτταρίνες αλλά και στη λιγνίνη. Η απουσία αυτής της κορυφής στο φάσμα της εργαστηριακά απομονωμένης κυτταρίνης από τον σπάδικα καλαμποκιού, είναι αποτέλεσμα της χρήσης υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂) και της αλκαλικής κατεργασίας, και δείχνει ότι υπήρξε επιτυχής απομάκρυνση ποσότητας ημικυτταρίνης και λιγνίνης.^[210] Η κορυφή στους 1632 cm⁻¹ για το καλαμπόκι, 1652 cm⁻¹ για την εμπορική κυτταρίνη και 1634 cm⁻¹ για την εργαστηριακά απομονωμένη κυτταρίνη οφείλεται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών O-H του απορροφούμενου νερού εντός της κρυσταλλικής δομής.^[209]

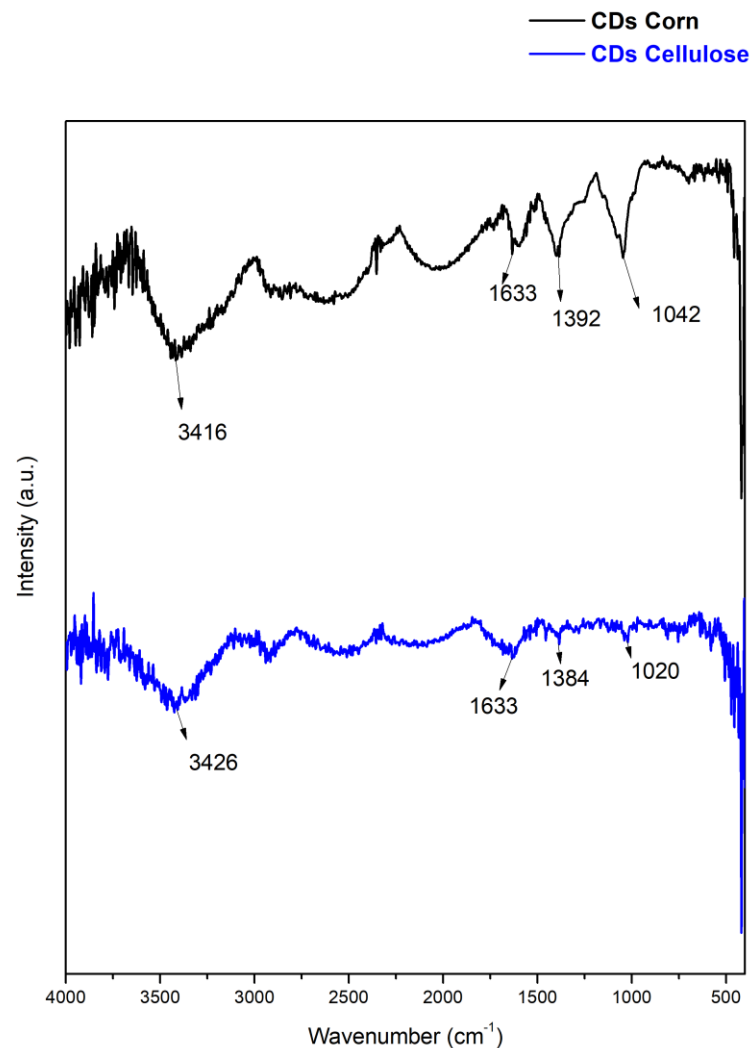
Η περιοχή μεταξύ 1500 cm⁻¹ και 700 cm⁻¹ αποτελεί την περιοχή “δαχτυλικών αποτυπωμάτων” των μορίων (Fingerprint region) και είναι αρκετά πολύπλοκη, με πολλές κορυφές διαφορετικών εντάσεων, λόγω των δονήσεων κάμψης (bending vibrations) εντός του μορίου.^[207] Η δεύτερη πιο ισχυρή κορυφή που εμφανίζεται και είναι πολύ πιο έντονη για τα δείγματα των κυτταρινών είναι αυτή στους 1058 cm⁻¹ για τον σπάδικα καλαμποκιού και την εμπορική κυτταρίνη και στους 1054 cm⁻¹ για την εργαστηριακά απομονωμένη κυτταρίνη. Βιβλιογραφικά αυτή η κορυφή εμφανίζεται να είναι μια ακόμα ισχυρή ένδειξη ύπαρξης κυτταρίνης, καθώς αντιστοιχεί στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-OH (νC-O δευτεροταγείς αλκοόλες) που υπάρχουν στους πολυσακχαρίτες.^[211] Επίσης, οι κορυφές στους 1666 cm⁻¹ αντιστοιχούν στις ασύμμετρες δονήσεις τάσης των δεσμών C-O και C-O-C του δακτυλίου της πυρανόζης που βρίσκεται στην κυτταρίνη.^[212] Η επόμενη περιοχή με μεγάλο ενδιαφέρον είναι στο εύρος 1490 cm⁻¹ έως 1390 cm⁻¹, όπου κυρίως οι κορυφές οφείλονται σε δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H. Οι κορυφές αυτές, εμφανίζονται μόνο στην εμπορική (1433 cm⁻¹) και στην απομονωμένη κυτταρίνη (1456 cm⁻¹). Επίσης, η κορυφή στους 1385 cm⁻¹ για τον σπάδικα καλαμποκιού, 1372 cm⁻¹ για την εμπορική κυτταρίνη και 1382 cm⁻¹ για την εργαστηριακά απομονωμένη κυτταρίνη, αντιστοιχεί στις δονήσεις των δεσμών C-H και στις παλλόμενες δονήσεις κάμψης των δεσμών CH₂ της κυτταρίνης. Επιπρόσθετα, στα φάσματα της εμπορικής κυτταρίνης και της εργαστηριακά απομονωμένης κυτταρίνης παρατηρείται μια κορυφή στους 895 cm⁻¹ η οποία οφείλεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-O-C των β, 1, 4-γλυκοζιτικών δεσμών της κυτταρίνης.^[208] Ακόμα δύο νέες μικρές κορυφές που εμφανίζονται στα δείγματα των κυτταρινών, είναι αυτές στους 714 cm⁻¹ για την εμπορική κυτταρίνη και 707 cm⁻¹ για την εργαστηριακά απομονωμένη που οφείλονται σε δονήσεις κάμψεως (rocking bending) των δεσμών CH₂ εντός του επιπέδου ισορροπίας (in plane) και αντιστοιχούν στην κρυσταλλική κυτταρίνη Ιβ. Τέλος, και στα τρία φάσματα εμφανίζονται κορυφές κοντά στους 612 cm⁻¹ που οφείλονται στις δονήσεις εκτός επιπέδου ισορροπίας (out of plane) λόγω των O-H δεσμών.^[213]

5.2 Κβαντικές Τελείες Άνθρακα (CDs) και Κβαντικές Τελείες Άνθρακα Νοθευμένες με Άζωτο και Θείο (N, S co-doped CDs)

5.2.1 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

- Κβαντικές τελείες άνθρακα (CDs)

Οι κβαντικές τελείες άνθρακα που συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα, τόσο τον σπάδικα καλαμποκιού (CDs Corn Cob), όσο και την απομονωμένη κυτταρίνη από τον σπάδικα καλαμποκιού (CDs Cellulose) χαρακτηρίστηκαν μέσω της φασματοσκοπίας FT-IR, χρησιμοποιώντας το FT-IR JASCO 4200 (Εικόνα 5.2). Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται τα φάσματα FT-IR των δειγμάτων αυτών.



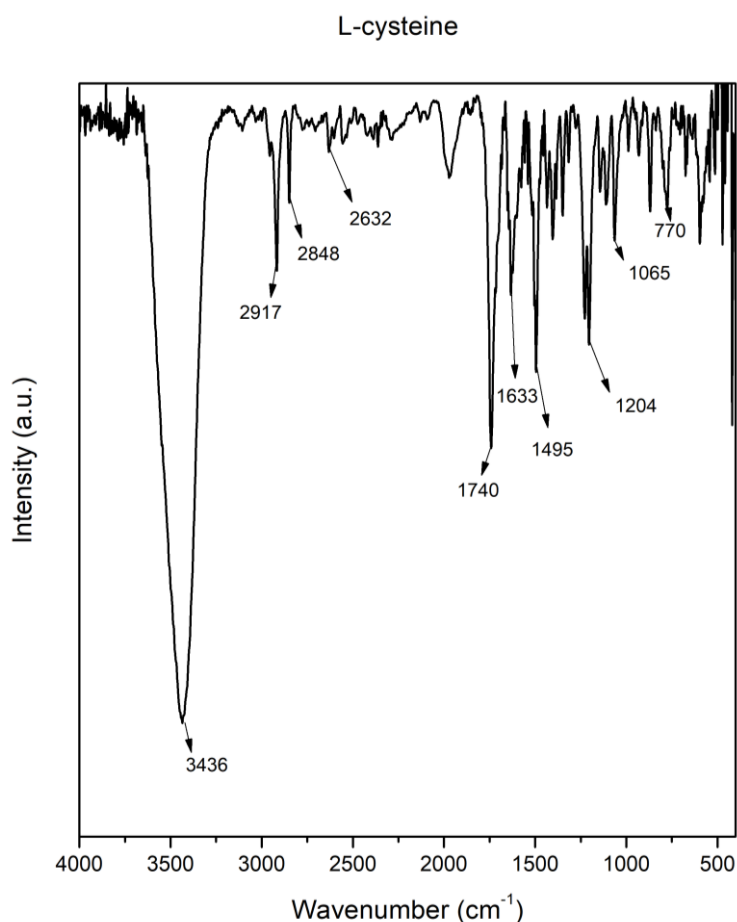
Σχήμα 5.8 Φάσμα FT-IR των δειγμάτων CDs Corn και CDs Cellulose.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η κορυφή στους 3416 cm^{-1} για το δείγμα CDs Corn και στους 3426 cm^{-1} για το δείγμα CDs Cellulose, οφείλεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών των υδροξυλίων (O-H). Η κορυφή στους 1633 cm^{-1} , η οποία είναι ίδια και για τα δύο δείγματα, οφείλεται στις δονήσεις τάσης του διπλού δεσμού C=O των καρβοξυλίων ή και των καρβονυλίων. Επιπλέον, η κορυφή στους 1384 cm^{-1} για το δείγμα CDs Cellulose και η μεγάλης έντασης κορυφή στους 1392 cm^{-1} για το δείγμα CDs Corn αποδίδεται στους διπλούς δεσμούς άνθρακα (C=C). Επίσης, η κορυφή στους 1042 cm^{-1} για το δείγμα CDs Corn οφείλεται στις δονήσεις των απλών δεσμών μεταξύ άνθρακα και υδρογόνου ή άνθρακα και οξυγόνου (C-H ή C-O). Η κορυφή αυτή μετατοπίζεται προς τα δεξιά στους 1020 cm^{-1} για το δείγμα CDs Cellulose. ^[214]

Όπως είναι εμφανές, και στα δύο δείγματα υπάρχουν οι δεσμοί άνθρακα που είναι χαρακτηριστικοί των νανοδομών αυτών καθώς και διάφορες λειτουργικές ομάδες (καρβοξυλομάδες, υδροξυλομάδες και καρβονυλικές ομάδες) στην επιφάνεια των κβαντικών τελειών, οι οποίες τους προσδίδουν διάφορες ιδιότητες. ^[151]

- Κβαντικές τελείες άνθρακα νοθευμένες με άζωτο και θείο (N,S co-doped CDs)
Υπενθυμίζεται ότι πραγματοποιήθηκαν συνθέσεις κβαντικών τελειών άνθρακα νοθευμένων με άζωτο και θείο, χρησιμοποιώντας την υδροθερμική μέθοδο. Ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιήθηκε τόσο ο σπάδικας καλαμποκιού, όσο και η απομονωμένη κυτταρίνη από τον σπάδικα καλαμποκιού, ενώ ως παράγοντας νόθευσης αζώτου και θείου, χρησιμοποιήθηκε η L-κυστεΐνη.

Αρχικά, στο Σχήμα 5.9 παρατίθεται το φάσμα FT-IR της L-κυστεΐνης. Όπως παρατηρείται στην περιοχή τάσεως υδρογόνου ($4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$)^[207] εμφανίζεται η εντονότερη και ισχυρότερη κορυφή του φάσματος στους 3436 cm^{-1} και είναι χαρακτηριστική της L-Κυστεΐνης, καθώς οφείλεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών N-H της αμινομάδας (-NH₂), λόγω της οξείας και στενής κορυφής. Στους 2917 cm^{-1} και στους 2848 cm^{-1} οι κορυφές οφείλονται στις ασύμμετρες και συμμετρικές αντίστοιχα δονήσεις τάσης των δεσμών C-H, των μεθυλενίων (-CH₂). Επίσης η ασθενής κορυφή στους 2632 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσης μεταξύ των δεσμών της υδροθειομάδας (S-H). Η οξεία κορυφή στους 1740 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης του διπλού δεσμού C=O από το καρβοξύλιο (-COOH), ενώ η μικρότερη κορυφή στους 1633 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών του NH₃⁺.^[215] Οι κορυφές που βρίσκονται στο εύρος 1500 cm^{-1} - 1400 cm^{-1} , με κυρίαρχη αυτή στους 1495 cm^{-1} εμφανίζονται λόγω των δονήσεων κάμψης εντός του επιπέδου ισορροπίας (in plane) των απλών δεσμών του υδροξυλίου (O-H) του C-O-H και των δεσμών C-H του μεθυλενίου (-CH₂). Η κορυφή στους 1204 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-O, του C-O-H, ενώ η κορυφή στους 1065 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-N και C-C και η κορυφή στους 779 cm^{-1} στις δονήσεις των δεσμών C-S, αντίστοιχα.^[216,217]



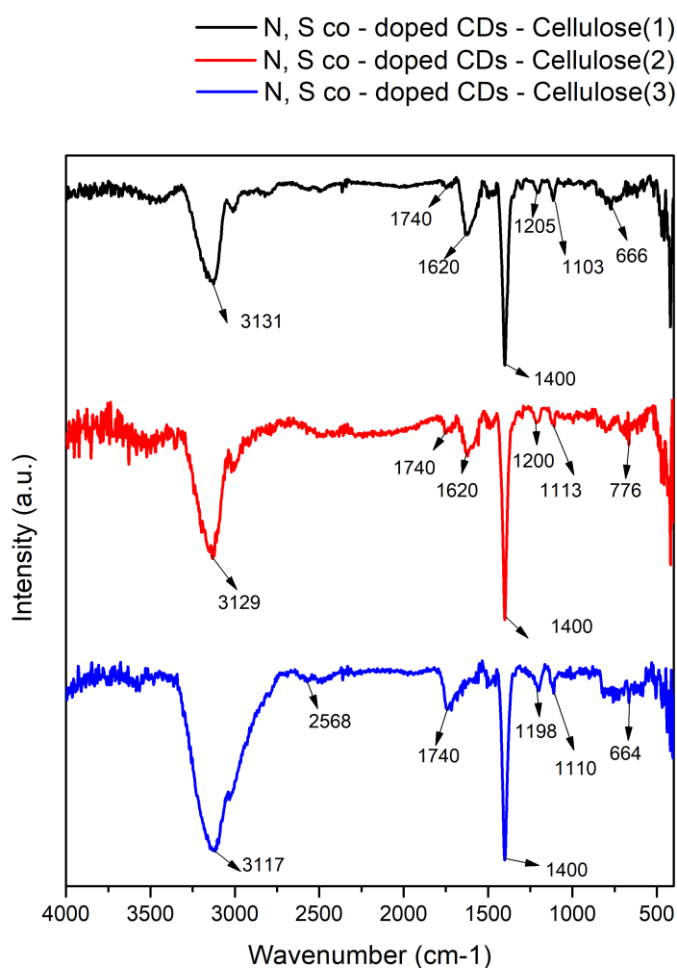
Σχήμα 5.9 FT-IR φάσμα του αμινοξέος L – Κυστεΐνης.

Στο Σχήμα 5.10 που ακολουθεί, εμφανίζονται τα φάσματα FT – IR των νοθευμένων με άζωτο και θείο κβαντικών τελειών με πηγή άνθρακα την απομονωμένη κυτταρίνη από τον σπάδικα καλαμποκιού και με παράγοντα νόθευσης την L-Κυστεΐνη. Υπενθυμίζεται ότι χρησιμοποιήθηκαν διάφορες ποσότητες πρόδρομων ενώσεων (Πίνακας 4.6).

Οι κορυφές στους 3131 cm^{-1} για το N,S co-doped CDs-Cellulose(1), στους 3129 cm^{-1} για το N,S co-doped CDs-Cellulose(2) και στους 3117 cm^{-1} για το N,S co-doped CDs-Cellulose(3), αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών μεταξύ O-H αλλά και των δεσμών N-H των αμινομάδων ($-\text{NH}_2$) στην επιφάνεια των κβαντικών τελειών άνθρακα. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, λόγω του ότι οι δονήσεις των δεσμών O-H και N-H προκαλούν απορροφήσεις στο ίδιο εύρος τιμών ($3500\text{-}3100\text{cm}^{-1}$), παρατηρείται πολλές φορές επικάλυψη των δύο κορυφών. Επίσης, συγκριτικά με το φάσμα FT-IR του δείγματος CDs-Cellulose, παρατηρείται μετατόπιση προς τα δεξιά της εν λόγω κορυφής και αυτό γιατί αλλάζει η χημική δομή του μορίου λόγω της εισαγωγής του αζώτου σε αυτό.^[218] Η παρουσία του θείου (S) επιβεβαιώνεται από τις κορυφές, οι οποίες βρίσκονται σε παρόμοιους κυματάρηθους με πολύ μικρές αποκλίσεις και στα τρία δείγματα, σε περίπου 1200 cm^{-1} και 1110 cm^{-1} και

οφείλονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών S=O των οξειδίων του θείου (-SO_x, x=1, 2, 3) ή και των δεσμών C=S (θειονυλο – ομάδα) και από τις κορυφές στους 666 cm⁻¹ για τα δείγματα N, S co-doped CDs Cellulose(1) και N, S co-doped CDs Cellulose(3) και 776 cm⁻¹ για το N, S co-doped CDs Cellulose(2), που αποδίδονται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-S. Στο δείγμα N, S co-doped CDs Cellulose(3), το οποίο έχει και τη μεγαλύτερη ποσότητα σε L-Κυστεΐνη, εμφανίζεται μια κορυφή στους 2568 cm⁻¹, χαρακτηριστική των δονήσεων τάσης των δεσμών S-H.^[219]

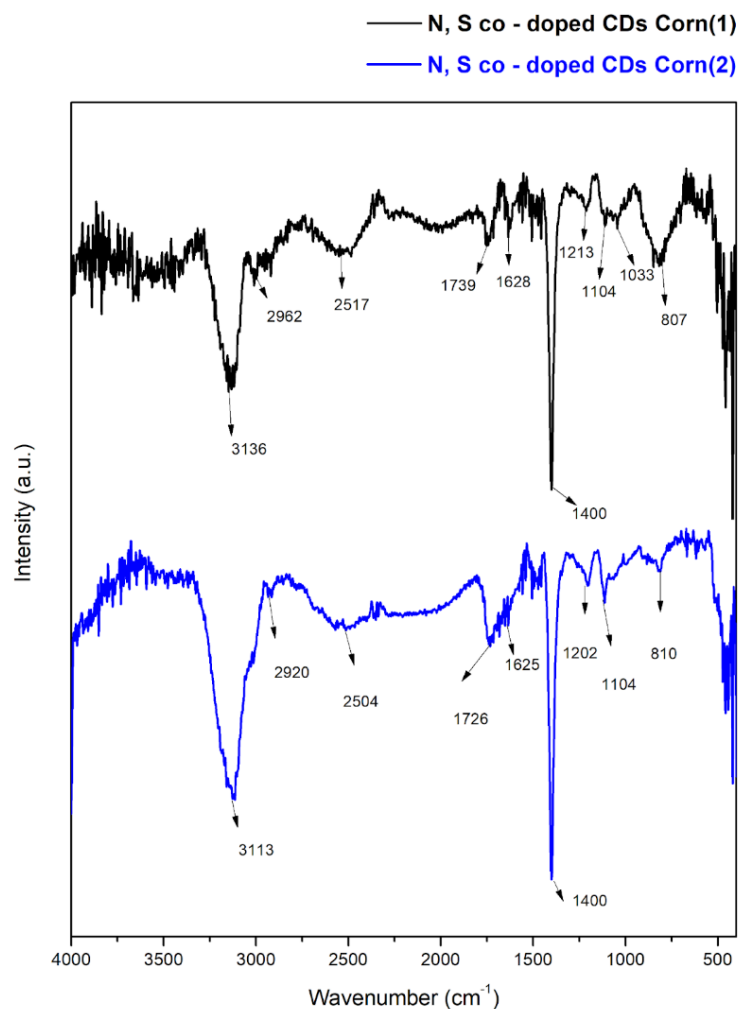
Η έντονη και οξεία κορυφή στους 1400 cm⁻¹ οφείλεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-N και είναι χαρακτηριστική και στα τρία δείγματα. Η κορυφή στους 1620 cm⁻¹ εμφανίζεται εντονότερα στα δείγματα N, S co-doped CDs Cellulose(1) και N, S co-doped CDs Cellulose(2) και μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις του διπλού δεσμού μεταξύ των ατόμων του άνθρακα (C=C). Στο N, S co-doped CDs Cellulose(3), μειώνεται σημαντικά η ένταση της κορυφής αυτής, λόγω της νόθευσης με μεγαλύτερη ποσότητα L-Κυστεΐνης. Η κορυφή στους 1740 cm⁻¹ εμφανίζεται και στα τρία δείγματα αλλά είναι εντονότερη στο N, S co-doped CDs Cellulose(3) και υποδεικνύει την ύπαρξη δονήσεων των διπλών δεσμών C=O των καρβοξυλομάδων ή και των δεσμών C=N.^[219]



Σχήμα 5.10 FT-IR φάσματα των δειγμάτων N, S co – doped CDs Cellulose(1), Cellulose(2) και Cellulose(3).

Μεταξύ των τριών δειγμάτων που αναλύθηκαν εμφανίζονται παρόμοιου τύπου κορυφές με μικρές αποκλίσεις στις τιμές των κυματαρίθμων, εκτός από την ύπαρξη μιας επιπλέον κορυφής για το δείγμα N, S co-doped CDs-Cellulose(3), που περιέχει την μεγαλύτερη ποσότητα σε παράγοντα νόθευσης, η οποία αποδίδεται στους δεσμούς μεταξύ υδρογόνου και θείου. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η νόθευση με L-Κυστεΐνη ως πηγή αζώτου και θείου ήταν επιτυχής και η επιφάνεια των κβαντικών τελειών άνθρακα που συντέθηκαν εμφανίζει τα ετεροάτομα της νόθευσης, ενώ είναι πλούσια σε οξυγονούχες ομάδες (O-H, COO-, C=O).^[219,220]

Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζονται τα φάσματα των νοθευμένων με άζωτο και θείο κβαντικών τελειών άνθρακα με πηγή άνθρακα τον σπάδικα καλαμποκιού. Οι κορυφές που παρατηρούνται στους 3136 cm^{-1} για το N, S co-doped CDs Corn(1) και στους 3113 cm^{-1} για το N, S co-doped CDs Corn(2) αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών O-H και των δεσμών N-H των αμινομάδων (-NH₂). Συγκριτικά με το δείγμα CDs-Corn φαίνεται ότι οι παραπάνω κορυφές έχουν μετατοπιστεί σε μικρότερες τιμές κυματαρίθμων, λόγω της εισαγωγής του αζώτου και της αλλαγής της χημικής δομής του μορίου. Οι κορυφές στους 2962 cm^{-1} για το N, S co-doped CDs Corn(1) και στους 2920 cm^{-1} για το N, S co-doped CDs Corn(2) οφείλονται στις συμμετρικές δονήσεις των δεσμών C-H, ενώ η κοινή κορυφή στους περίπου 2510 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική των δονήσεων τάσης των δεσμών S-H. Η κοινή κορυφή στους περίπου 1730 cm^{-1} υποδεικνύει την ύπαρξη δονήσεων των διπλών δεσμών C=O των καρβοξυλομάδων ή και των δεσμών C=N, ενώ η κορυφή στους 1628 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις των δεσμών C=C. Η ύπαρξη του θείου επιβεβαιώνεται και από τις κορυφές στους περίπου 1200 και 1104 cm^{-1} και αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης των δεσμών S=O των οξειδίων του θείου (-SO_x, x=1, 2, 3) ή/και των δεσμών C=S. Η επιπλέον κορυφή στους 1033 cm^{-1} στο δείγμα Corn(1), εμφανίζεται λόγω των δονήσεων των δεσμών C-O. Τέλος η κορυφή στους περίπου 810 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις τάσης των δεσμών C-S.^[221]



Σχήμα 5.11 FT-IR φάσματα των δειγμάτων N, S co – doped CDs Corn(1) και Corn(2).

5.2.2 Φασματομετρία Υπεριώδους Ορατού UV-Vis

Η φασματομετρία UV-Vis βασίζεται στην εκλεκτική απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού-υπεριώδους από την ύλη (UV για 100-380 nm, Vis για 380-780 nm). Η απορρόφηση είναι άμεσα συνδεδεμένη με την εξωτερική ηλεκτρονική διαμόρφωση του μορίου και οι μεταβάσεις των ηλεκτρονίων από τη θεμελιώδη σε ανώτερες ενεργειακά καταστάσεις (ή διεγερμένες καταστάσεις) είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή UV-Vis του φάσματος. Το UV-Vis δεν δίνει όλες τις πληροφορίες για την δομή της ένωσης, αλλά επιλεκτικά στοιχεία για την πρόβλεψη ύπαρξης ή μη χαρακτηριστικών ομάδων (χρωμοφόρων ομάδων) στην ένωση που εξετάζεται.^[207] Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το φασματοφωτόμετρο Cary 1E UV/Visible Spectrophotometer (Εικόνα 5.4).

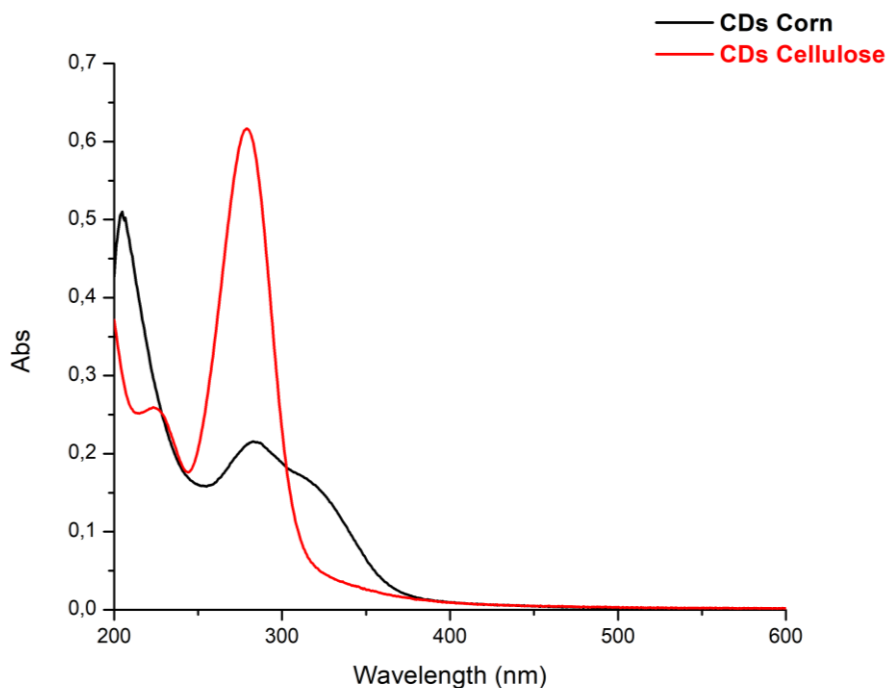


Εικόνα 5.4 Φωτόμετρο Cary 1E UV/Visible Spectrophotometer.

Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των μη νοθευμένων κβαντικών τελειών με πηγή άνθρακα τον σπάδικα καλαμποκιού (CDs-Corn) και την απομονωμένη κυτταρίνη από τον σπάδικα καλαμποκιού (CDs-Cellulose).

Το δείγμα CDs-Corn παρουσιάζει μια κορυφή απορρόφησης στα 204 nm, η οποία αντιστοιχεί σε $n-\pi^*$ ηλεκτρονικές μεταπτώσεις των δεσμών της ομάδας του καρβοξυλίου (-COOH), ενώ η κορυφή απορρόφησης στα 283 nm είναι χαρακτηριστική των δεσμών C=C και των $\pi-\pi^*$ ηλεκτρονικών μεταπτώσεων των κβαντικών τελειών άνθρακα.^[222] Επιπλέον, η ελαφριά και πεπλατυσμένη κορυφή απορρόφησης (ώμος απορρόφησης) που εμφανίζεται στα 321 nm αντιστοιχεί στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις $n-\pi^*$ των δεσμών C=O των καρβονυλικών ομάδων.^[221]

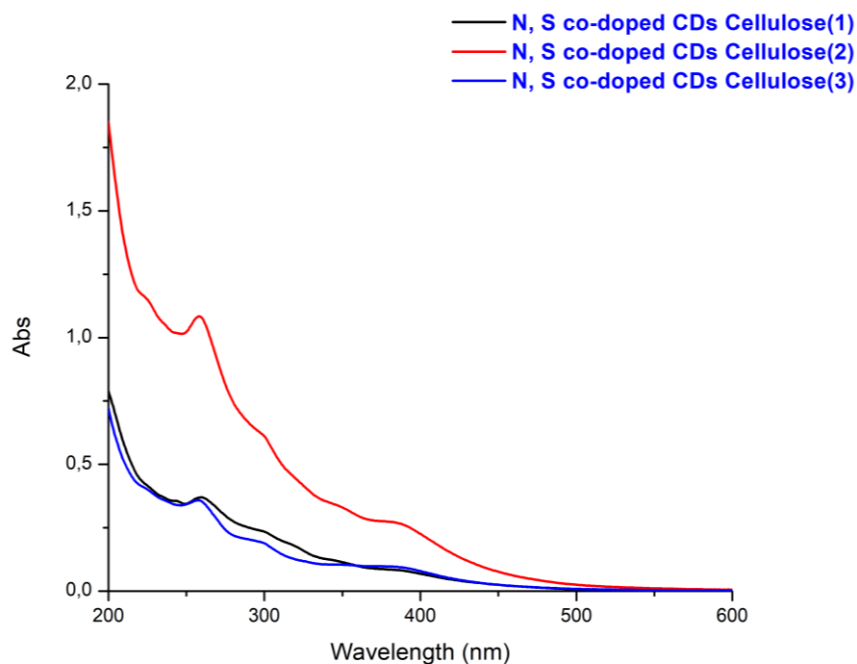
Το δείγμα CDs-Cellulose εμφανίζει δύο κορυφές, μια πιο πεπλατυσμένη στα 223 nm και μια πιο οξεία στα 279 nm, οι οποίες οφείλονται στις $\pi-\pi^*$ ηλεκτρονικές μεταπτώσεις λόγω των δεσμών C=C, ενώ παρατηρείται και μια πολύ μικρή διατάραξη στα 345 nm που μπορεί να αποδοθεί στους δεσμούς C=O και τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις $n-\pi^*$.^[223]



Σχήμα 5.12 Φάσματα απορρόφησης UV-Vis των δειγμάτων CDs Corn και CDs Cellulose.

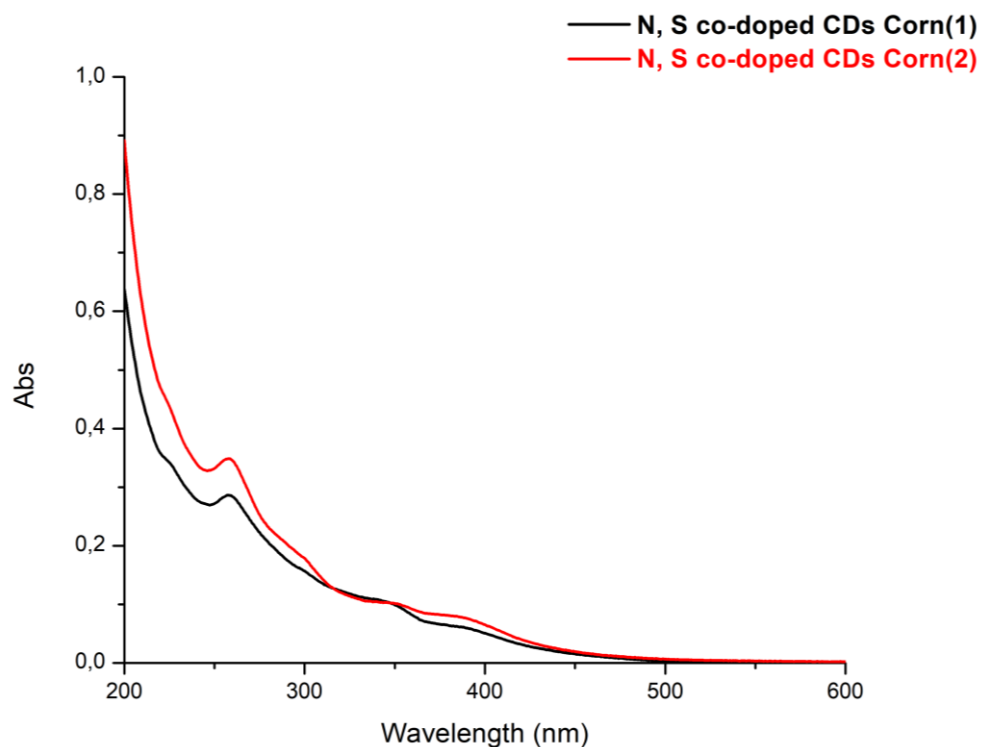
Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των νοθευμένων κβαντικών τελειών με πηγή άνθρακα απομονωμένη κυτταρίνη από τον σπάδικα καλαμποκιού (CDs-Cellulose).

Η κορυφή κοντά σε 257 nm για τα τρία δείγματα, οφείλεται στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις π-π* των δεσμών C=C. Οι πεπλατυσμένες κορυφές (ώμοι απορρόφησης) που παρατηρούνται και στα τρία φάσματα μεταξύ 300-388 nm, αντιστοιχούν σε n-π* ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των δεσμών, C=N, N-H και C=O.^[224] Επίσης, παρόλο που στις κβαντικές τελείες άνθρακα πραγματοποιήθηκε νόθευση με άζωτο και θείο, στα φάσματα δεν εμφανίζονται κορυφές που να σχετίζονται με το θείο (550 - 595 nm), καθώς η ηλεκτραρνητικότητα του θείου και του άνθρακα είναι παρόμοια (2.58 για το θείο και 2.55 για τον άνθρακα), με αποτέλεσμα η διαφορά μεταξύ των ενεργειακών τους επιπέδων να είναι αμελητέα.^[225]



Σχήμα 5.13 Φάσματα απορρόφησης UV-Vis των δειγμάτων N,S co-doped CDs Cellulose(1), Cellulose(2) και Cellulose(3).

Ακολούθως, στο Σχήμα 5.14 παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των νοθευμένων κβαντικών τελειών με πηγή άνθρακα σπάδικα καλαμποκιού (N, S co-doped CDs-Corn). Τα φάσματα UV-Vis των δύο δειγμάτων παρουσιάζουν πολλές μικρές πεπλατυσμένες περιοχές μεταξύ 220 και 384 nm. Οι κορυφές στα περίπου 257 nm, οφείλονται στις π-π* ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των αρωματικών περιοχών με sp^2 υβριδισμό. Οι υπόλοιπες περιοχές αντιστοιχούν στις n-π* ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις των δεσμών, C-N, N-H, C=O όπως για παράδειγμα η κορυφή στα 350 nm, η οποία εμφανίζεται λόγω των n-π* ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων των δεσμών C=O.^[219]



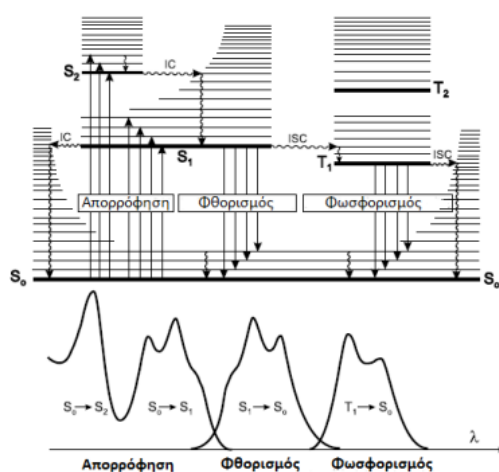
Σχήμα 5.14 Φάσματα απορρόφησης UV-Vis των δειγμάτων N,S co-doped CDs Corn(1) και Corn(2).

Συγκριτικά με τα φάσματα UV-Vis των μη νοθευμένων CDs, αυτά των νοθευμένων παρουσιάζουν εκτός από τις κορυφές που οφείλονται στη δομή των κβαντικών τελειών άνθρακα, κορυφές που αποδίδονται στους νέους δεσμούς που δημιουργήθηκαν κατά τη νόθευση με τα ετεροάτομα (N, S) και πιο συγκεκριμένα το άζωτο, καθώς όπως αναφέρθηκε οι δεσμοί του θείου δεν είναι εμφανείς. Επίσης, η κορυφή στα 223 nm του δείγματος CDs Cellulose, που αντιστοιχεί στις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις $\pi-\pi^*$ και τους δεσμούς C=C φαίνεται να μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση του ορατού (red-shift) στα φάσματα των νοθευμένων CDs. Τέλος, στα φάσματα των νοθευμένων CDs παρατηρείται επέκταση της ουράς του φάσματος (tail) στην περιοχή του ορατού, το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην αλλαγή των επιφανειακών καταστάσεων (surface states), λόγω της ενσωμάτωσης των ετεροατόμων στις κβαντικές τελείες άνθρακα.^[226]

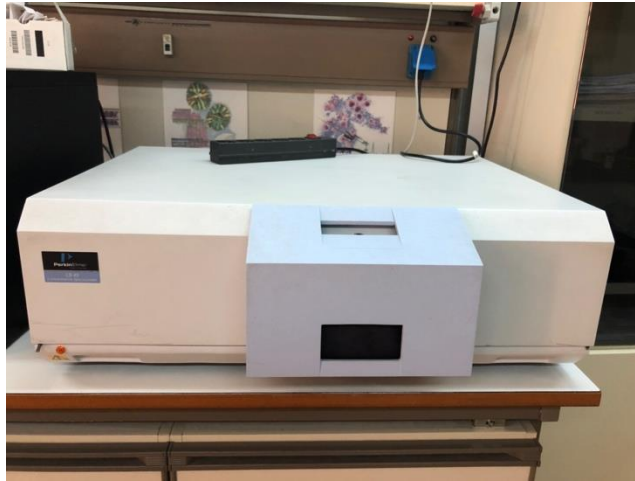
5.2.3 Φασματοσκοπία Φωταύγειας (PL)

Η φασματοσκοπία φωταύγειας (PL) είναι μια απλή και μη καταστρεπτική μέθοδος χαρακτηρισμού και δίνει πληροφορίες για τις οπτικές ιδιότητες των υλικών, καθώς τα υλικά απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και στη συνέχεια εκπέμπουν φωτόνια. Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να προσδιοριστεί το μήκος κύματος ακτινοβολίας στην οποία η ουσία φθορίζει στο μέγιστο.^[227] Όπως αναφέρθηκε και στο υποκεφάλαιο 2.4.2, ο φθορισμός είναι από τις σημαντικότερες οπτικές ιδιότητες των CDs και είναι ένα φαινόμενο κατά το οποίο πραγματοποιείται αποδιέγερση με εκπομπή φωτονίων ($h\nu_{em}$), από την πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονιακή στάθμη (S_1) προς τη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή στάθμη S_0 .^[94]

Με τη φασματοσκοπία φωταύγειας μπορούν να καταγραφούν φάσματα εκπομπής και φάσματα διέγερσης. Τα φάσματα διέγερσης λαμβάνονται όταν η εξερχόμενη ακτινοβολία σταθεροποιηθεί σε ένα μήκος κύματος με ταυτόχρονη μεταβολή του μήκους κύματος της εισερχόμενης, ενώ τα φάσματα εκπομπής λαμβάνονται κατά τη μέτρηση του εξερχόμενου φωτός σε συνάρτηση του μήκους κύματος. Γενικά τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής είναι αλληλένδετα. Το φάσμα εκπομπής είναι σχεδόν είδωλο της πρώτης ζώνης απορρόφησης, αφού οι διαφορές μεταξύ των ενεργειακών δονητικών επιπέδων είναι παρόμοιες και στη θεμελιώδη και στις διεγερμένες στάθμες (mirror image rule). Επίσης, το φάσμα εκπομπής εντοπίζεται σε υψηλότερα μήκη κύματος από το φάσμα απορρόφησης, λόγω των ενεργειακών απωλειών στη διεγερμένη κατάσταση εξαιτίας των δονητικών αποδιεγέρσεων όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.15. Αυτή η διαφορά των μεγίστων της πρώτης ζώνης απορρόφησης και του φάσματος φθορισμού ονομάζεται μετατόπιση Stokes (Stokes shift).^[227] Για την διέγερση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα μήκη κύματος όπου εμφάνισαν απορρόφηση οι CDs, σύμφωνα με τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis που αναλύονται στο κεφάλαιο 5.3.3 και το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το PERKIN Elmer-LS 45 (Εικόνα 5.5).

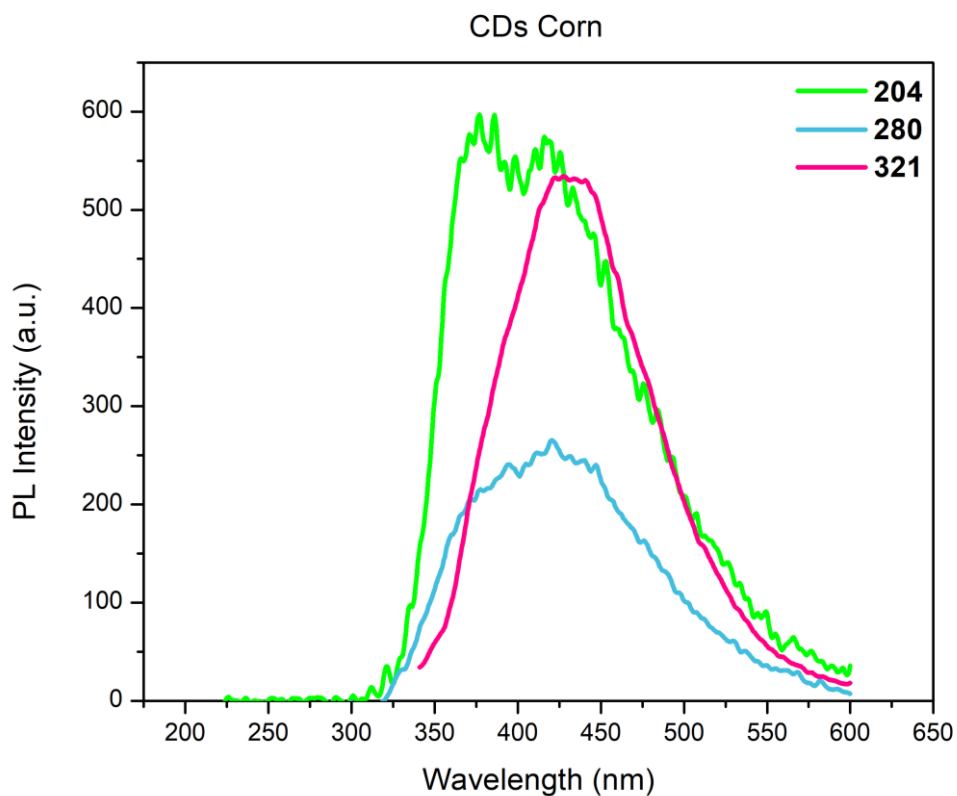


Σχήμα 5.15 Διάγραμμα Perrin-Jablonski, μηχανισμοί αποδιέγερσης μορίου (πάνω), φάσματα απορρόφησης, εκπομπής φθορισμού και φωσφορισμού (κάτω).^[227]



Εικόνα 5.5 Φασματόμετρο φθορισμού PERKIN Elmer-LS 45.

Στο δείγμα των CDs Corn, πραγματοποιήθηκαν τρεις διεγέρσεις σε μήκη κύματος 204 nm, 280 nm και 321 nm, αντίστοιχα. Η διεγερση στα συγκεκριμένα μήκη κύματος έγινε με βάση τα φάσματα UV-Vis που αναλύθηκαν προηγουμένως. Στο Σχήμα 5.16 παρουσιάζεται το φάσμα PL του δείγματος CDs-Corn.



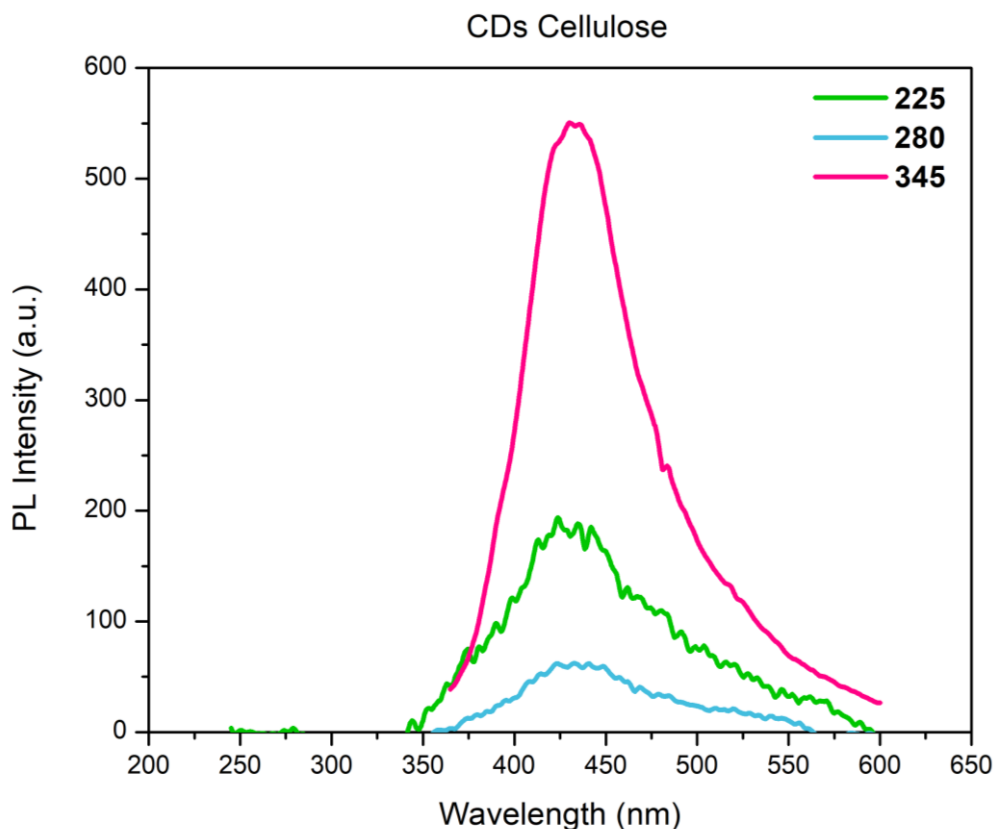
Σχήμα 5.16 Φάσματα εκπομπής PL δείγματος CDs Corn σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.

Όπως παρατηρείται, η διέγερση στα 204 nm δίνει την ισχυρότερη ένταση φθορισμού, με δύο μέγιστα που αντιστοιχούν σε μήκη κύματος 376 nm και 427 nm. Η παρουσία του διπλού μεγίστου, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πιθανόν υπάρχουν δύο ενεργά οπτικά κέντρα, τα οποία όταν διεγείρονται δίνουν κορυφές παρόμοιας έντασης. Συγκριτικά με το φάσμα απορρόφησης UV-Vis (Σχήμα 5.9), αυτές οι διεγέρσεις αποδίδονται στα καρβοξύλια που απορροφούν στα 204 nm, παρόλα αυτά μπορεί να υπάρχουν και άλλες φθοροφόρες ομάδες, οι οποίες διεγείρονται σε συγκεκριμένα δονητικά επίπεδα της S₁, παρόμοιας ενέργειας. Επίσης η διέγερση στα 280 nm, η οποία οφείλεται στους διπλούς δεσμούς του άνθρακα (C=C), δίνει την χαμηλότερη ένταση φθορισμού. Ακολουθεί η διέγερση στα 321 nm, η οποία δίνει εκπομπή ακτινοβολίας με μία μικρή μετατόπιση προς το ερυθρό (red-shift) στα 434 nm και οφείλεται στα καρβονύλια (C=O).^[227] Στον Πίνακα 5.4 συνοψίζονται οι χαρακτηριστικές τιμές που προέκυψαν από τα φάσματα PL του δείγματος CDs Corn.

Πίνακας 5.4 Χαρακτηριστικές τιμές φασμάτων εκπομπής PL δείγματος CDs Corn.

Μήκος κύματος διέγερσης (nm)	Μήκος κύματος μέγιστης έντασης φθορισμού (nm)	Μέγιστη ένταση φθορισμού (a.u.)
204	376	593
	427	534
280	420	265
321	427	534

Στα φάσματα PL των CDs Cellulose (Σχήμα 5.17), παρατηρείται ότι εντονότερος φθορισμός, εμφανίζεται όταν το δείγμα διεγερθεί με ακτινοβολία μήκους κύματος 345 nm και με μέγιστη τιμή έντασης στα 430 nm. Οι υπόλοιπες διεγέρσεις εμφανίζουν πολύ μικρής έντασης κορυφές, ενώ δεν φαίνεται να υπάρχει μετατόπιση προς το ερυθρό.



Σχήμα 5.17 Φάσματα εκπομπής PL δείγματος CDs Cellulose σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.

Πίνακας 5.5 Χαρακτηριστικές τιμές φασμάτων εκπομπής PL δείγματος CDs Cellulose.

Μήκος κύματος διέγερσης (nm)	Μήκος κύματος μέγιστης έντασης φθορισμού (nm)	Μέγιστη ένταση φθορισμού (nm)
225	424	193
280	432	62
345	429	550

Συμπερασματικά τα δείγματα CDs Corn και CDs Cellulose παρουσιάζουν κορυφές εκπομπής φθορισμού στο ορατό φάσμα και συγκεκριμένα η κοινή κορυφή των δύο δειγμάτων γύρω στα 430 nm, υποδεικνύει τον ισχυρά μπλε φθορισμό τους. Η εμφάνιση μπλε φθορισμού φαίνεται και στην Εικόνα 5.6, ενώ στο φως της ημέρας παρουσιάζουν αποχρώσεις του καφέ-πορτοκαλί (Εικόνα 5.7). Επίσης το δείγμα CDs Corn, φαίνεται να εμφανίζει μεγαλύτερης έντασης φθορισμό και σε μεγαλύτερο εύρος διεγέρσεων, παρουσιάζοντας έτσι καλύτερες

οπτικές ιδιότητες. Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι χαρακτηριστικές τιμές του φάσματος PL .



Εικόνα 5.6 Διέγερση CDs υπό υπεριώδη ακτινοβολία (λάμπα UV στα 365 nm).



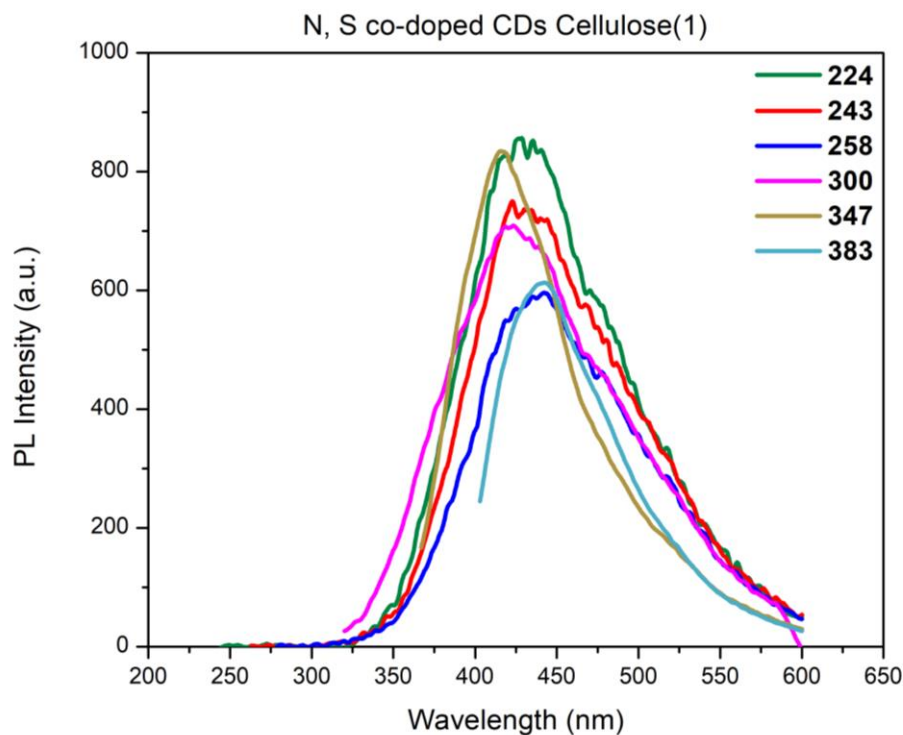
Εικόνα 5.7 Διάλυμα CDs στο φως της μέρας.

Τα φάσματα των N, S co-doped CDs Cellulose(1) και N, S co-doped CDs Cellulose(3) παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.18 και Σχήμα 5.19, αντίστοιχα.

Αρχικά για το δείγμα N, S co-doped CDs Cellulose(1), παρατηρείται μέγιστη ένταση φθορισμού σε μήκος κύματος 428 nm κατά τη διέγερση στα 224 nm. Ακολουθεί μεγάλη ένταση φθορισμού σε 415 nm, κατά τη διέγερση στα 347 nm. Οι υπόλοιπες διεγέρσεις φαίνεται να έχουν ένταση φθορισμού που παραμένει σταθερά πάνω από τα 595, ενώ δεν παρατηρείται μετατόπιση προς το ερυθρό με αύξηση του μήκους κύματος διέγερσης. Στον Πίνακα 5.6 συνοψίζονται οι χαρακτηριστικές τιμές για τα φάσματα PL του N, S co-doped CDs Cellulose(1) μετά από διέγερση σε διαφορετικά μήκη κύματος.

Πίνακας 5.6 Χαρακτηριστικές τιμές φασμάτων εκπομπής PL δείγματος N, S co-doped CDs Cellulose(1).

Μήκος κύματος διέγερσης (nm)	Μήκος κύματος μέγιστης έντασης φθορισμού (nm)	Μέγιστη ένταση φθορισμού (nm)
224	428	856
243	422	749
258	441	596
300	423	708
347	415	834
383	422	612

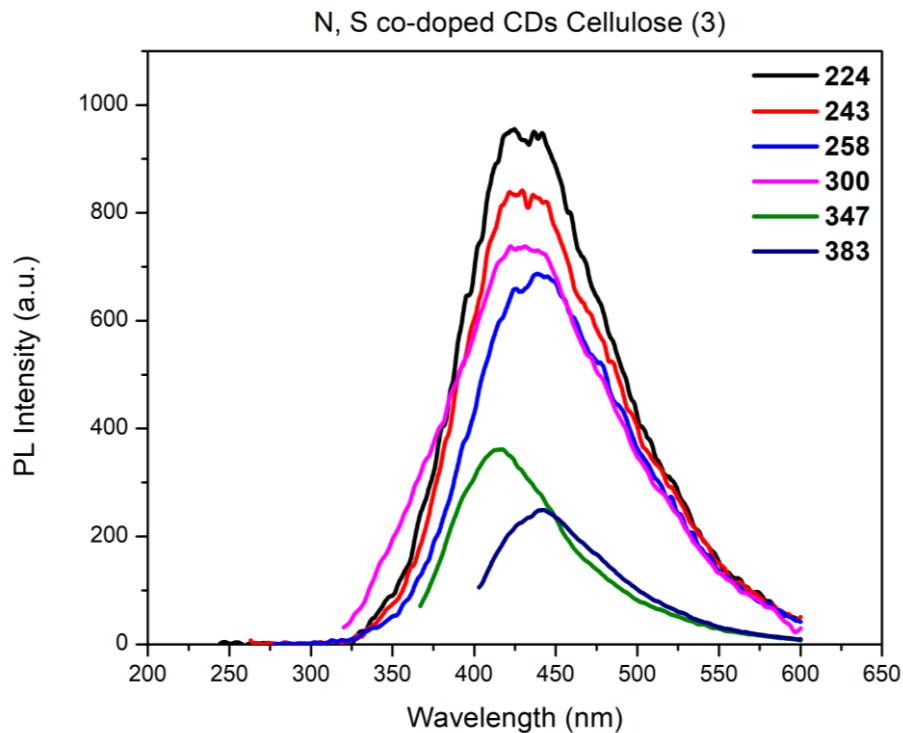


Σχήμα 5.18 Φάσματα εκπομπής PL δείγματος N, S co-doped CDs Cellulose(1) σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.

Στο φάσμα του δείγματος N, S co-doped CDs Cellulose(3), παρατηρείται μείωση της έντασης εκπομπής με αύξηση του μήκους κύματος διέγερσης και την υψηλότερη ένταση να εμφανίζεται όταν το δείγμα διεγείρεται σε μήκος κύματος 224 nm. Οι διεγέρσεις με μήκη κύματος έως 300 nm εμφανίζουν υψηλές τιμές εντάσεων, ενώ στα 383 nm παρατηρείται πολύ μικρή μετατόπιση προς τα δεξιά. Οι χαρακτηριστικές τιμές για το PL του N, S co-doped CDs Cellulose(3) συνοψίζονται στον Πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7 Χαρακτηριστικές τιμές φασμάτων εκπομπής PL δείγματος N, S co-doped CDs Cellulose(3).

Μήκος κύματος διέγερσης (nm)	Μήκος κύματος μέγιστης έντασης φθορισμού (nm)	Μέγιστη ένταση φθορισμού (nm)
224	424	955
243	429	841
258	438	687
300	431	738
347	417	362
383	442	249



Σχήμα 5.19 Φάσματα εκπομπής PL δείγματος N, S co-doped CDs Cellulose(3) μετά από διέγερση σε διαφορετικά μήκη κύματος.

Μεταξύ των δύο φασμάτων PL, το δείγμα S co-doped CDs Cellulose(3), εμφανίζει υψηλότερη ένταση φθορισμού γεγονός που μπορεί να οφείλεται στις μεγαλύτερες ποσότητες αζώτου και θείου που εισήχθησαν στο δείγμα. Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2.5, η νόθευση των κβαντικών τελειών πραγματοποιείται με κύριο σκοπό την παθητικοποίηση της επιφάνειάς τους, έτσι ώστε να ενισχυθεί η φωταύγεια αλλά και η κβαντική απόδοση. Οι κβαντικές τελείες άνθρακα εμφανίζουν ατέλειες στην επιφάνειά τους, γεγονός που τις καθιστά παγίδες εξιτονίων, ηλεκτρονίων και οπών, μειώνοντας έτσι την φωτοφωταύγεια. Κατά τη νόθευση, η επιφάνεια των κβαντικών τελειών άνθρακα εμφανίζει κορεσμένους δεσμούς, με αποτέλεσμα την μείωση των επιφανειακών καταστάσεων.^[228]

Επίσης, στα φάσματα PL των δύο νοθευμένων δειγμάτων (N, S co-doped CDs Cellulose(1), N, S co-doped CDs Cellulose(3)), δεν υπάρχει εξάρτηση του μήκους κύματος εκπομπής από το μήκος διέγερσης. Βιβλιογραφικά έχει παρατηρηθεί πως με την αύξηση του μήκους κύματος διέγερσης, αυξάνεται και το μήκος κύματος εκπομπής (excitation-dependent PL behavior), δίνοντας έτσι τη δυνατότητα στις CDs να εμφανίζουν διάφορα χρώματα (μπλε, πράσινο, κόκκινο) ανάλογα με το μήκος κύματος διέγερσης, χαρακτηριστικό που κάνει τις κβαντικές τελείες κατάλληλες στην βιοαπεικόνιση. Παρόλα αυτά, στα δείγματα όπως φαίνεται και χαρακτηριστικά από τους Πίνακες 5.6, 5.7, τα μήκη κύματος μέγιστης έντασης φθορισμού

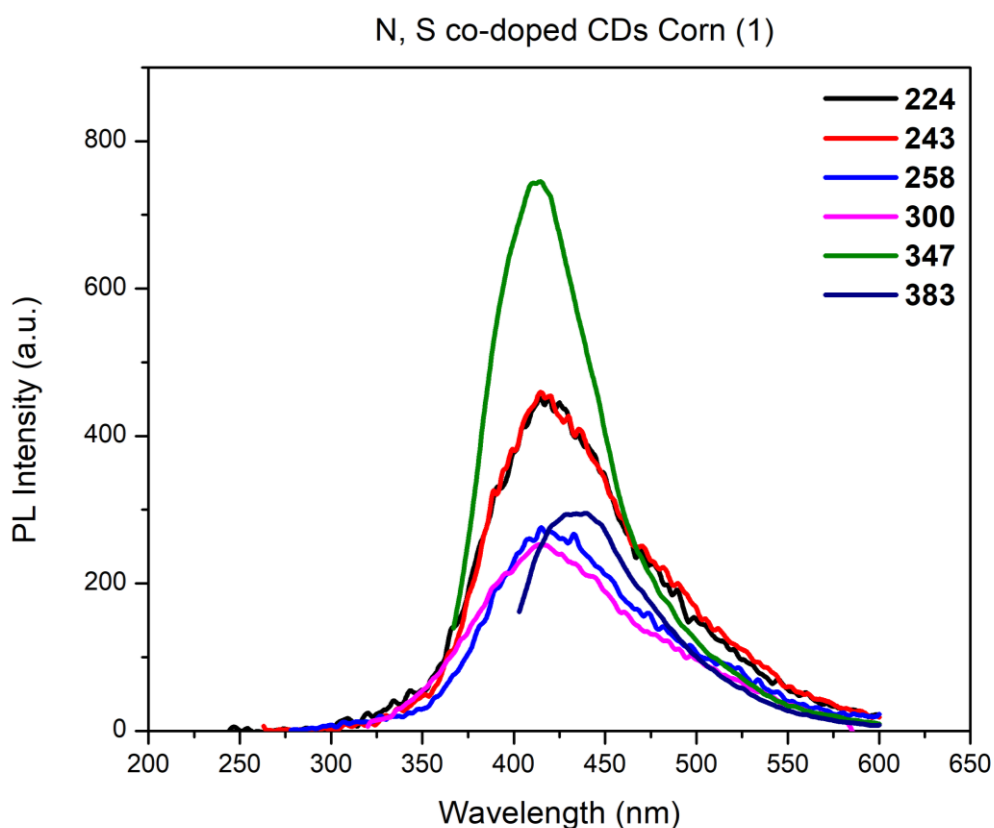
βρίσκονται σε παραπλήσιες τιμές. Έτσι οι συντιθέμενες CDs παρουσιάζουν φωτοφωταύγεια ανεξάρτητη του μήκους κύματος διέγερσης(excitation-independent PL behavior).^[229]

Στα Σχήματα 5.20, 5.21 παρουσιάζονται τα φάσματα PL των δειγμάτων N, S co-doped Corn(1) και N, S co-doped Corn(2), αντίστοιχα, καθώς και οι πίνακες με τις χαρακτηριστικές τιμές των φασμάτων (Πίνακας 5.8, Πίνακας 5.9).

Στα φάσματα PL του Σχήματος 5.20 η μέγιστη κορυφή έντασης εμφανίζεται σε μήκος κύματος 414 nm, με διέγερση σε μήκος κύματος 347 nm. Πολύ χαμηλότερες τιμές εντάσεων φθορισμού εμφανίζουν οι διεγέρσεις στα 224 nm, 243 nm, 258 nm, 300 nm και στα 383 nm, η τελευταία από τις οποίες εμφανίζει μια μετατόπιση προς το ερυθρό της τάξεως των 20 nm. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με το φάσμα απορρόφησης UV-Vis (Σχήμα 5.14), στο οποίο εμφανίζεται κορυφή απορρόφησης στα 350 nm, λόγω των n-π* ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων των δεσμών C=O, ο έντονος φθορισμός του δείγματος μπορεί να οφείλεται στις οξυγονούχες ομάδες, που όπως αναφέρθηκε παθητικοποιούν την επιφάνεια των CDs και δρουν ως παγίδες εξιτονίων.^[228]

Πίνακας 5.8 Χαρακτηριστικές τιμές φασμάτων εκπομπής PL δείγματος N, S co-doped CDs Corn(1).

Μήκος κύματος διέγερσης (nm)	Μήκος κύματος μέγιστης έντασης φθορισμού (nm)	Μέγιστη ένταση φθορισμού (nm)
224	414	451
243	414	459
258	414	275
300	414	253
347	414	745
383	439	295

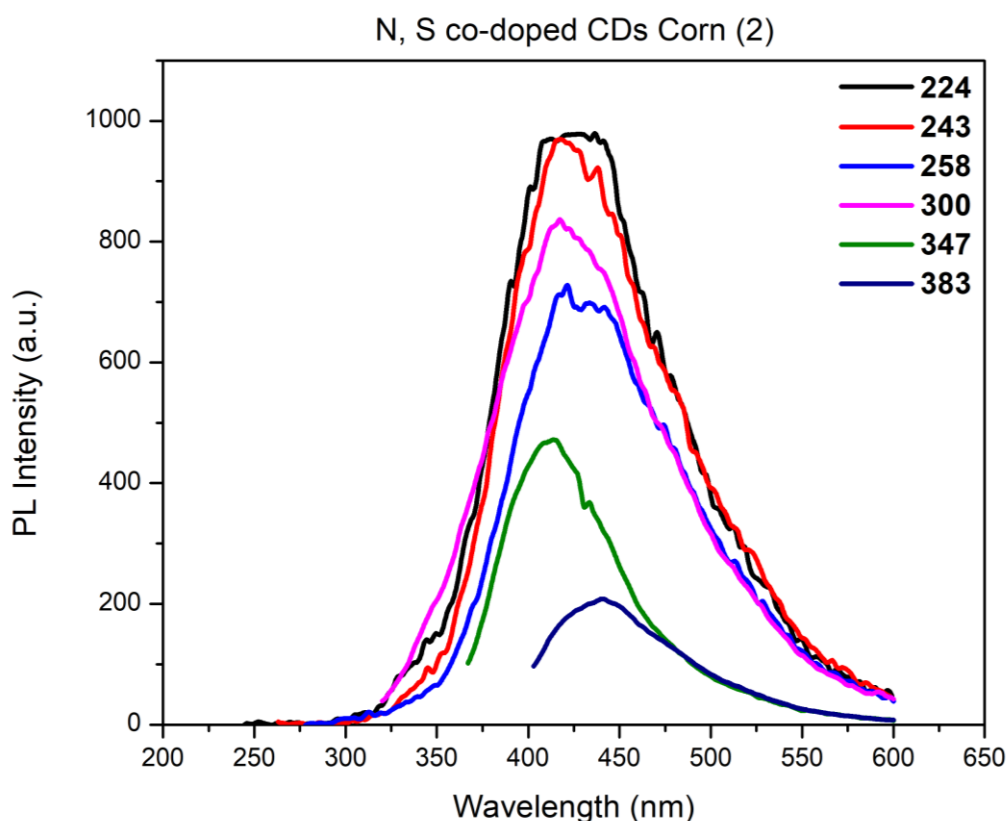


Σχήμα 5.20 Φάσματα εκπομπής PL δείγματος N, S co-doped CDs Corn(1) μετά από διέγερση σε διαφορετικά μήκη κύματος.

Στο Σχήμα 5.21 παρουσιάζονται τα φάσματα εκπομπής του δείγματος N, S co-doped CDs Corn(2) σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης, το οποίο εμφανίζει την υψηλότερη ένταση φθορισμού από όλα τα δείγματα και μάλιστα σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης (224nm και 243nm). Όλα τα μήκη κύματος εκπομπής βρίσκονται σε παραπλήσιες τιμές, με τη διέγερση στα 383 nm να προκαλεί μια μετατόπιση του μήκους κύματος εκπομπής στα 440 nm. Και σε αυτά τα φάσματα δεν παρουσιάζεται εξάρτηση του μήκους κύματος εκπομπής από το μήκος κύματος διέγερσης, με αποτέλεσμα όλες οι διεγέρσεις να αποδίδουν μπλε φθορισμό.

Πίνακας 5.9 Χαρακτηριστικές τιμές φασμάτων εκπομπής PL δείγματος N, S co-doped CDs Corn(2).

Μήκος κύματος διέγερσης (nm)	Μήκος κύματος μέγιστης έντασης φθορισμού (nm)	Μέγιστη ένταση φθορισμού (nm)
224	436	979
243	416	970
258	421	729
300	417	836
347	414	472
383	440	208



Σχήμα 5.21 Φάσματα εκπομπής PL δείγματος N, S co-doped CDs Corn(2) μετά από διέγερση σε διαφορετικά μήκη κύματος.

Συνολικά οι νοθευμένες κβαντικές τελείες με άζωτο και θείο (N, S co-doped CDs), φαίνεται να εμφανίζουν υψηλότερης έντασης φθορισμό σε σύγκριση με τις μη νοθευμένες (CDs) και ειδικότερα αυτές με πηγή άνθρακα το ακατέργαστο σπάδικα καλαμποκιού. Αν και οι ακριβείς μηχανισμοί που προκαλούν τη φωτοφωταύγεια και συγκεκριμένα το φθορισμό δεν είναι πλήρως κατανοητοί, φαίνεται ότι σημαντικό ρόλο έχουν οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες, το μέγεθος των νανοσωματιδίων, οι επιφανειακές ατέλειες, το φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού, ο ανασυνδυασμός των ζευγών ηλεκτρονίων-οπών στα π και π^* ενεργειακά επίπεδα, εντός των sp^2 περιοχών που δρουν σαν κέντρα φθορισμού κ.α.. Επίσης, φαίνεται βιβλιογραφικά πως η απόδοση των CDs στο φθορισμό εξαρτάται από τις πρόδρομες ενώσεις, με αποτέλεσμα ο ακατέργαστος σπάδικας καλαμποκιού, που περιέχει μεγαλύτερες ποσότητες ημικυτταρίνης και λιγνίνης, από ότι η απομονωμένη κυτταρίνη από τον σπάδικα καλαμποκιού, να εμφανίζει ενισχυμένο φθορισμό λόγω των αρωματικών δακτυλίων της λιγνίνης, αλλά και των υδροξυλίων, των ακετυλομάδων και των καρβοξυλικών ομάδων στο σκελετό των ημικυτταρινών.^[148]

Οι νοθευμένες με άζωτο και θείο κβαντικές τελείες άνθρακα, δεν εμφανίζουν εξάρτηση του μήκους κύματος εκπομπής από το μήκος κύματος διέγερσης (excitation-independent PL behavior), το οποίο έχει καταγραφεί και σε άλλα βιβλιογραφικά δεδομένα. Η εξάρτηση από

το μήκος κύματος διέγερσης οφείλεται στο διαφορετικό μέγεθος των σωματιδίων και την διαφορετική κατανομή των επιφανειακών καταστάσεων. Η απουσία αυτής της εξάρτησης, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο φθορισμός των CDs που συντέθηκαν οφείλεται στις επιφανειακές καταστάσεις και όχι στη μορφολογία τους.^[220]

Τέλος, φαίνεται στα δείγματα N, S co-doped CDs Cellulose(3) και N, S co-doped CDs Corn(2) πως πιο έντονο φθορισμό παρουσιάζει η διέγερση που αντιστοιχεί στην απορρόφηση λόγω των π-π* ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων των αρωματικών sp² περιοχών. Έτσι ο φθορισμός οφείλεται στις μεταβάσεις του ενεργειακού χάσματος λόγω των συζευγμένων p-τροχιακών. Στα δείγματα CDs Cellulose και N, S co-doped CDs Corn(1) ο φθορισμός φαίνεται να αντιστοιχεί σε διέγερση πάνω από τα 300 nm, που οφείλεται στις επιφανειακές καταστάσεις, λόγω των δραστικών ομάδων και τον ανασυνδυασμό ακτινοβολίας (radiative recombination) των ηλεκτρονίων-οπών που είναι παγιδευμένα στην επιφάνεια άρα και στην ύπαρξη ατόμων αζώτου και θείου στην επιφάνεια των CDs. Τα δείγματα CDs Corn και N, S co-doped CDs Cellulose(1) φαίνεται να συνδυάζουν και τους δύο μηχανισμούς.^[220]

5.3 Αποτελέσματα Μελέτης Προσοφθητικής Ικανότητας των Fe₃O₄ / N, S co-doped CDs Corn και Fe₃O₄ / N, S co-doped CDs Cellulose

Υπενθυμίζεται ότι τα δείγματα N,S co-doped CDs-Corn και N,S co-doped CDs-Cellulose σε συνδυασμό με νανοσωματίδια Fe₃O₄ επιλέχθηκαν να μελετηθούν ως προς την ικανότητά τους να απομακρύνουν την χρωστική ένωση MB από υδατικά διαλύματα. Η ικανότητα αυτή μελετήθηκε μέσω της φασματοσκοπίας UV-Vis. Όπως είναι γνωστό από το νόμο Lambert-Beer, η απορρόφηση είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης, σύμφωνα με τη σχέση:

$$A = -\log T = -\log(I/I_0) = \epsilon \cdot b \cdot C \quad (5.1) \quad [207]$$

όπου:

T: διαπερατότητα

I: η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται από το διάλυμα

I₀: ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο διάλυμα

ε: γραμμομοριακή απορροφητικότητα

b: μήκος διαδρομής της ακτινοβολίας

C: συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας

Αρχικά, στο Σχήμα 5.18 παρουσιάζεται το φάσμα UV-Vis υδατικού διαλύματος MB. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η μέγιστη κορυφή απορρόφησης παρατηρείται σε μήκος κύματος 665 nm. Με βάση την συγκεκριμένη κορυφή, μετρήθηκε η συγκέντρωση των υδατικών διαλυμάτων MB μετά από την παραμονή για 2h των προσροφητικών μέσω Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N, S}$ co-doped CDs Corn και $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N, S}$ co-doped CDs Cellulose σε αυτά. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος MB ήταν 4 mg/L. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 5.10.

Πίνακας 5.10 Αποτελέσματα προσρόφησης της χρωστικής Methylene Blue.

Δείγμα	Absorbance at $\lambda_{\text{max}}=665$ nm	Συγκέντρωση MB (αρχ.) mg/L	Συγκέντρωση MB (τελ.) mg/L	Removal Efficiency (%)
Fe_3O_4	0,113	4	0,59	85,32
$\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N, S}$ co-doped CDs Corn	0,0844	4	0,44	89,03
$\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N, S}$ co-doped CDs Cellulose	0,0612	4	0,32	92,05

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 5.10, μετά την παραμονή των προσροφητικών μέσω στο υδατικό διάλυμα MB αρχικής συγκέντρωσης 4 mg/L για χρονικό διάστημα 2 h, η συγκέντρωση μειώνεται στα 0,59 mg/L για το Fe_3O_4 , στα 0,44 mg/L για το $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N, S}$ co-doped CDs Corn και στα 0,32 mg/L για το $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N, S}$ co-doped CDs Cellulose, αντίστοιχα. Συνεπώς, φαίνεται ότι τα νανοϋβριδικά υλικά παρουσιάζουν βελτιωμένη προσροφητική ικανότητα, σε σχέση με τα νανοσωματίδια μαγνητίτη. Μεταξύ των δύο νανοϋβριδικών υλικών, το δείγμα $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N, S}$ co-doped CDs Cellulose φαίνεται να έχει μεγαλύτερη απόδοση από το $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N, S}$ co-doped CDs Corn, με ικανότητα απομάκρυνσης της χρωστικής MB που φτάνει το 92,05%.

Σημειώνεται ότι, το MB αποτελεί μία κατιονική χρωστική, γεγονός που υποδεικνύει την ηλεκτροστατική του αλληλεπίδραση με σωματίδια, τα οποία είναι αρνητικά φορτισμένα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις μετρήσεις Z-Potential (Εικόνα Παραρτήματος 5), τα αποτελέσματα των οποίων δείχνουν ότι τα νανοϋβριδικά υλικά των κβαντικών τελειών

άνθρακα είναι αρνητικά φορτισμένα. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη του αρνητικά φορτισμένου θείου ($-SO_3^-$, $-SH$) αλλά και των αρνητικά φορτισμένων οξυγονούχων ομάδων (καρβοξύλια, υδροξύλια, καρβονύλια) στην επιφάνεια των κβαντικών τελειών άνθρακα.^[230]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

6.1 Συμπεράσματα

Στην συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Τα συμπεράσματα διακρίνονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες: i. απομόνωση κυτταρίνης, ii. σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα, iii. σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα νοθευμένων με N και S, και iv. χρήση των παραπάνω δειγμάτων στην απομάκρυνση της χρωστικής ένωσης MB από το νερό.

Υπενθυμίζεται ότι ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η αξιοποίηση αγροτικών παραπροϊόντων, όπως ο σπάδικας καλαμποκιού για τη σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα και χρήση αυτών σε περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως η απομάκρυνση χρωστικών ενώσεων από το νερό.

6.1.1 Απομόνωση Κυτταρίνης από Σπάδικα Καλαμποκιού

- Η απομονωμένη κυτταρίνη από τον σπάδικα καλαμποκιού (κότσαλο ή ρόκα καλαμποκιού) καθώς και ο ακατέργαστος σπάδικας καλαμποκιού χρησιμοποιήθηκαν ως πηγή άνθρακα για τη σύνθεση των κβαντικών τελειών άνθρακα.
- Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση της κυτταρίνης (χρήση αλκαλικού διαλύματος (NaOH) και όξινης κατεργασίας ή αλλιώς λεύκανσης (bleaching) με H₂O₂), παρουσίασε θετικά αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση των ημικυτταρινών και της λιγνίνης από δείγμα σπάδικα καλαμποκιού.
- Από τις μεθόδους που ακολουθήθηκαν για τον ποσοτικό προσδιορισμό της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης σε δείγμα σπάδικα καλαμποκιού και σε δείγμα απομονωμένης κυτταρίνης, προκύπτει αύξηση του ποσοστού της κυτταρίνης της τάξεως του 49,18%, ενώ το ποσοστό της ημικυτταρίνης μειώνεται κατά 28,34% και της λιγνίνης κατά 34,04%, αντίστοιχα.
- Αρχικά για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δειγμάτων ακατέργαστου σπάδικα καλαμποκιού (Corn Powder) και απομονωμένης κυτταρίνης από σπάδικα καλαμποκιού (Cellulose Powder (Experimental)), χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος XRD. Για το δείγμα Corn Powder, παρατηρήθηκε μια κύρια κορυφή περίθλασης για $2\theta=22^\circ$ και δύο ευρείες κορυφές για τιμές $2\theta=16^\circ$ και $2\theta=30^\circ$, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της κρυσταλλικής δομής της πολυμορφικής κυτταρίνης I. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το δείγμα Corn Powder να εμφανίζει κρυσταλλικές περιοχές που οφείλονται στην κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης και άμορφες περιοχές που οφείλονται στην λιγνίνη, την ημικυτταρίνη και την άμορφη κυτταρίνη. Το δείγμα Cellulose Powder (Experimental), εμφανίζει μια κύρια κορυφή περίθλασης για $2\theta=22.13^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (002). Επίσης, εμφανίζει υψηλότερη κρυσταλλικότητα από το δείγμα Corn Powder, λόγω της απομάκρυνσης μεγάλου ποσοστού λιγνίνης και ημικυτταρίνης. Για λόγους σύγκρισης εξετάστηκε και η δομή εμπορικής κυτταρίνης (Cellulose Powder (Commercial)), η οποία εμφανίζει κοινά χαρακτηριστικά με το δείγμα Cellulose Powder (Experimental) εκτός από την ύπαρξη δύο κορυφών σε $2\theta = 20.79^\circ$ και 11.63° , που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική δομή της κυτταρίνης II.
- Η ταυτοποίηση της μοριακής δομής των δειγμάτων Corn Powder και Cellulose Powder (Experimental) πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου FT-IR. Τα τρία δείγματα (Corn Powder, Cellulose Powder (Experimental) και Cellulose Powder (Commercial)),

εμφανίζουν κοινές κορυφές που αντιστοιχούν στις δονήσεις των υδροξυλομάδων των μεθυλίων και μεθυλενίων της κυτταρίνης και των υδροξυλίων του απορροφούμενου νερού εντός της κρυσταλλικής κυτταρίνης. Επίσης εμφανίζουν κοινές κορυφές λόγω της ύπαρξης δεσμών C-OH (νC-O δευτεροταγείς αλκοόλες) που υπάρχουν στους πολυσακχαρίτες και δεσμών C-O και C-O-C του δακτυλίου της πυρανόζης που βρίσκεται στην κυτταρίνη. Αποκλειστικά στο δείγμα Corn Powder εμφανίζονται δονήσεις των δεσμών C=O των ουρονικών οξέων, των π-κουμαρικών, φερουλικών και οξικών οξέων που βρίσκονται στα εκχυλίσματα, στις ημικυτταρίνες αλλά και στη λιγνίνη. Στα δείγματα Cellulose Powder (Experimental) και Cellulose Powder (Commercial) παρατηρούνται κορυφές λόγω των δεσμών C-O-C των β, 1, 4-γλυκοζιτικών δεσμών της κυτταρίνης και κορυφές λόγω των δονήσεων των δεσμών CH₂ εντός του επιπέδου ισοροπίας (in plane) και αντιστοιχούν στην κρυσταλλική κυτταρίνη Ιβ.

6.1.2 Σύνθεση Κβαντικών Τελειών Άνθρακα (CDs)

- Οι κβαντικές τελείες άνθρακα που συντέθηκαν μέσω της υδροθερμικής μεθόδου χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα, τόσο τον σπάδικα καλαμποκιού (CDs Corn), όσο και την απομονωμένη κυτταρίνη από τον σπάδικα καλαμποκιού (CDs Cellulose) χαρακτηρίστηκαν μέσω της φασματοσκοπίας FT-IR. Τα δείγματα εμφανίζουν κοινές κορυφές που αντιστοιχούν σε δονήσεις των δεσμών C=C χαρακτηριστικών των κβαντικών τελειών άνθρακα αλλά και δονήσεις των δεσμών -OH, C=O, C-H και C-O, γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια των κβαντικών τελειών άνθρακα.
- Τα φάσματα απορρόφησης UV-Vis των δειγμάτων CDs Corn και CDs Cellulose εμφανίζουν παραπλήσιες κορυφές απορρόφησης, οι οποίες αντιστοιχούν στις απορροφήσεις των δεσμών C=C των κβαντικών τελειών άνθρακα και πεπλατυσμένες κορυφές απορρόφησης πάνω από τα 300 nm, οι οποίες οφείλονται σε απορροφήσεις των δεσμών C=O. Επίσης, το δείγμα CDs Corn παρουσιάζει μια κορυφή απορρόφησης που αποδίδεται στους δεσμούς που αναπτύσσονται μεταξύ των καρβοξυλίων.
- Σύμφωνα με τα φάσματα PL, το δείγμα CDs Corn παρουσίασε μέγιστο φθορισμό κατά τη διέγερση σε μήκος κύματος που απορροφούν τα καρβοξύλια. Λόγω του διπλού μεγίστου συμπεραίνεται ότι υπάρχει και δεύτερο ενεργό κέντρο που διεγείρεται στο συγκεκριμένο μήκος κύματος. Επίσης, μεγάλης έντασης κορυφή εκπομπής παρουσίασε και σε μήκος κύματος διέγερσης όπου απορροφούν τα καρβονύλια. Στο φάσμα του δείγματος CDs Cellulose, ο εντονότερος φθορισμός εμφανίστηκε κατά την διέγερση του δείγματος με ακτινοβολία μήκους κύματος 345 nm. Τα δείγματα CDs Corn και CDs Cellulose παρουσίασαν κορυφές εκπομπής φθορισμού στο ορατό φάσμα και συγκεκριμένα η κοινή κορυφή των δύο δειγμάτων γύρω στα 430 nm, υποδεικνύει τον ισχυρά μπλε φθορισμό τους. Το δείγμα CDs Corn, εμφάνισε μεγαλύτερης έντασης φθορισμό και σε μεγαλύτερο εύρος διεγέρσεων. Τέλος για το δείγμα CDs Cellulose, ο φθορισμός φαίνεται να οφείλεται στις επιφανειακές καταστάσεις, ενώ για το δείγμα CDs Corn ο έντονος φθορισμός οφείλεται και στις μεταβάσεις του ενεργειακού χάσματος λόγω των συζευγμένων p-τροχιακών.

6.1.3 Σύνθεση Κβαντικών Τελειών Άνθρακα Νοθευμένων με Άζωτο και Θείο (N, S co-doped CDs)

- Σημαντικό κομμάτι της παρούσας διπλωματικής ήταν η σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα νοθευμένων με άζωτο και θείο, χρησιμοποιώντας την υδροθερμική μέθοδο. Ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιήθηκε τόσο οσπάρδικας καλαμποκιού, όσο και η απομονωμένη κυτταρίνη από σπάρδικα, ενώ ως παράγοντας νόθευσης αζώτου και θείου, χρησιμοποιήθηκε η L-κυστεΐνη.
- Η ταυτοποίηση της μοριακής δομής της L-κυστεΐνη πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου FT-IR. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την ύπαρξη αζώτου και θείου, καθώς οι κορυφές που παρουσιάστηκαν στο φάσμα αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών N-H των αμινομάδων, των δεσμών S-H των υδροθειομάδων, των δεσμών του NH_3^+ και των δεσμών C-N, C-S, C-O, C=O που είναι χαρακτηριστικοί της δομής της L-κυστεΐνης.
- Από τα φάσματα FT-IR των δειγμάτων N,S co-doped CDs-Cellulose(1), N,S co-doped CDs-Cellulose(2) και N,S co-doped CDs-Cellulose(3), επιβεβαιώθηκε η παρουσία αζώτου και θείου στις κβαντικές τελείες άνθρακα και οι επιφάνειες των κβαντικών τελειών άνθρακα που συντέθηκαν εμφανίζουν τα ετεροάτομα της νόθευσης, ενώ είναι πλούσιες σε οξυγονούχες ομάδες (O-H, COO-, C=O). Οι κορυφές των τριών φασμάτων, αντιστοιχούν στους δεσμούς N-H, C-N, C=N, C=S, S=O, C=O και C=C. Επίσης, στο δείγμα με την μεγαλύτερη ποσότητα σε L-κυστεΐνη (N,S co-doped CDs-Cellulose(3)), εμφανίστηκε μια επιπλέον κορυφή, χαρακτηριστική των δονήσεων των δεσμών S-H.
- Από τη χρήση της φασματοσκοπίας FT-IR παρατηρήθηκε και ο επιτυχής σχηματισμός κβαντικών τελειών άνθρακα χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα σπάρδικα καλαμποκιού (N,S co-doped CDs-Corn(1) και N,S co-doped CDs-Corn(2)) ως πηγή νόθευσης αζώτου και θείου, η L-κυστεΐνη. Οι κορυφές που εμφανίστηκαν στα τρία φάσματα αντιστοιχούν σε δονήσεις των δεσμών O-H, N-H, C=O, C=N, C=C, S=O και C-S. Επίσης και στα δύο δείγματα, ασχέτως την αναλογία πηγής άνθρακα και παράγοντα νόθευσης, εμφανίστηκαν κορυφές που υποδεικνύουν την ύπαρξη δεσμών S-H.
- Σύμφωνα με τα φάσματα PL, οι κβαντικές τελείες άνθρακα που συντέθηκαν με πηγή άνθρακα την απομονωμένη κυτταρίνη από τον σπάρδικα καλαμποκιού (N, S co-doped CDs-Cellulose(1) και N,S co-doped CDs-Cellulose(3)) εμφάνισαν υψηλής έντασης φθορισμό σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης, ενώ και στα δύο δείγματα ο εντονότερος φθορισμός παρατηρήθηκε κατά τη διέγερση σε μήκος κύματος 224 nm. Το δείγμα N, S co-doped CDs Cellulose(3), εμφάνισε υψηλότερη ένταση φθορισμού γεγονός που μπορεί να οφείλεται στις μεγαλύτερες ποσότητες αζώτου και θείου που εισήχθησαν στο δείγμα. Στα φάσματα και των δύο νοθευμένων δειγμάτων (N, S co-doped CDs Cellulose(1), N, S co-doped CDs Cellulose(3)) δεν υπάρχει εξάρτηση του μήκους κύματος εκπομπής από το μήκος διέγερσης (excitation-dependent PL behavior).
- Από τα φάσματα PL των κβαντικών τελειών άνθρακα που συντέθηκαν με πηγή άνθρακα τον σπάρδικα καλαμποκιού, το δείγμα N, S co-doped CDs Corn(1) παρουσίασε το μέγιστο φθορισμό σε μήκος κύματος διέγερσης στο οποίο

παρατηρείται απορρόφηση λόγω των $n-\pi^*$ ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων των δεσμών C=O. Έτσι ο φθορισμός μπορεί να οφείλεται στις οξυγονούχες ομάδες που βρίσκονται στην επιφάνεια των κβαντικών τελειών άνθρακα. Στο φάσμα εκπομπής του δείγματος N, S co-doped CDs Corn(2), εμφανίστηκε ο υψηλότερος φθορισμός από όλα τα δείγματα των κβαντικών τελειών άνθρακα που συντέθηκαν σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης. Στα δείγματα N, S co-doped CDs Corn(1) και N, S co-doped CDs Corn(2) δεν παρουσιάστηκε εξάρτηση του μήκους κύματος εκπομπής από το μήκος κύματος διέγερσης, με αποτέλεσμα όλες οι διεγέρσεις να αποδίδουν μπλε φθορισμό.

- Οι νοθευμένες κβαντικές τελείες με άζωτο και θείο (N, S co-doped CDs), φαίνεται να εμφανίζουν υψηλότερης έντασης φθορισμό σε σύγκριση με τις μη νοθευμένες (CDs) και ειδικότερα αυτές με πηγή άνθρακα το ακατέργαστο σπάδικα καλαμποκιού.

6.1.4 Περιβαλλοντική Εφαρμογή

- Τα δείγματα N, S co-doped CDs Corn και N, S co-doped CDs-Cellulose χρησιμοποιήθηκαν στην απομάκρυνση της οργανικής χρωστικής ένωσης MB, σε συνδυασμό με νανοσωματίδια μαγνητίτη.
- Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων έγινε μέσω της φασματοσκοπίας UV-Vis, λαμβάνοντας την απορρόφηση των υδατικών διαλυμάτων για $\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$, πριν και μετά από την χρήση των υλικών $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N, S co-doped CDs Corn}$ και $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N, S co-doped CDs-Cellulose}$.
- Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την χρήση των δειγμάτων $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N, S co-doped CDs Corn}$ και $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N, S co-doped CDs-Cellulose}$ επιτυγχάνεται απομάκρυνση 89,03% και 92,05% αντίστοιχα.
- Σύμφωνα με τα αποτελέσματα z-potential, τα νανοϋβριδικά υλικά είναι αρνητικά φορτισμένα (λόγω των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων καθώς και της ύπαρξης ομάδων S). Συνεπώς, αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με την κατιονική χρωστική MB.

6.2 Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία

Στην συγκεκριμένη υποενότητα παρατίθενται οι ακόλουθες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

- Απομόνωση της κυτταρίνης από άλλα αγροτικά παραπροϊόντα (ζαχαροκάλαμο, φύλλα τσαγιού, σιτάρι, φλούδες μπανάνας, ηλιόσπορα, φλούδες πατάτας, φλούδες και πούλπα πορτοκαλιών, λεμονιών και άλλων φρούτων) και χρήση αυτής ως πηγή άνθρακα για τη σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα.
- Χρήση άλλων αγροτικών παραπροϊόντων ως πηγή άνθρακα για τη σύνθεση κβαντικών τελειών άνθρακα, χωρίς να προηγηθεί απομόνωση της κυτταρίνης.
- Νόθευση κβαντικών τελειών άνθρακα με διαφορετικά χημικά στοιχεία (π.χ. P, B) ή σε συνδυασμό διαφόρων χημικών στοιχείων (co-doping) και μελέτη της επίδρασης της

νόθευσης στην ικανότητα αλληλεπίδρασης των κβαντικών τελειών άνθρακα με διάφορες χημικές ενώσεις.

- Χρήση κι άλλων μεθόδων χαρακτηρισμού των κβαντικών τελειών άνθρακα, όπως ΧPS.
- Μελέτη της ικανότητας απομάκρυνσης κι άλλων χρωστικών ενώσεων (Rose Bengal, Methyl Red, Crystal Violet, Congo Red) καθώς και άλλων επικίνδυνων ουσιών που υπάρχουν στο υδάτινο περιβάλλον, όπως φυτοφάρμακα, βαρέα μέταλλα κλπ.
- Μελέτη της προσρόφησης χρωστικών υπό διαφορετικές πειραματικές συνθήκες (pH, συγκέντρωση προσροφόμενου υλικού, χρόνοι παραμονής και θερμοκρασία).
- Σύνθεση νανοϋβριδικών υλικών και με άλλα μαγνητικά νανοσωματίδια (CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , ZnFe_2O_4).
- Μελέτη της χρήσης των κβαντικών τελειών άνθρακα και για άλλες περιβαλλοντικές εφαρμογές, όπως φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση και ανίχνευση ρύπων.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Σύνθεση Μαγνητίτη (Fe_3O_4), $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N}$, S co-doped CDs Corn και $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{N}$, S co-doped CDs Cellulose

Αντιδραστήρια

Πίνακας Παραρτήματος 1: Χημικά Αντιδραστήρια

Όνομασία	Τύπος
Εξαένυδρος τριχλωριούχος σίδηρος	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Τετραένυδρος δισθενής χλωριούχος σίδηρος	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Υδροξείδιο του νατρίου	NaOH

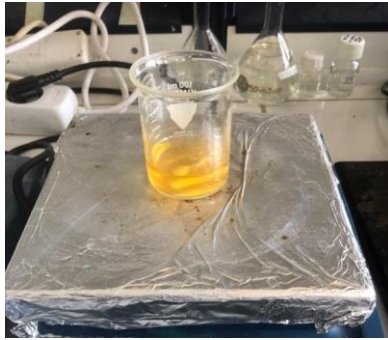
Αρχικά αναμιγνύονται 0,2 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ με 0,8 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ σε 20 mL απιονισμένου νερού υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση. Στη συνέχεια τα διαλύματα των κβαντικών τελειών τοποθετούνται σε θερμαντική πλάκα με σκοπό την εξάτμιση του νερού και την παραλαβή ιζήματος. Στα ιζήματα των N, S co-doped CDs Corn και N, S co-doped CDs Cellulose προστίθεται το υδατικό διάλυμα του σχηματισμένου μαγνητίτη και ακολουθεί ανάδευση. Στο μίγμα προστίθεται ποσότητα διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 2M έως το pH να φτάσει 11.5-12 για να αποφευχθεί η οξείδωση του μαγνητίτη. Τα διαλύματα τοποθετούνται σε αυτόκλειστα δοχεία από ανοξείδωτο χάλυβα και ακολουθεί θέρμανση στους 100 °C για 6 ώρες. Μετά το πέρας των 6 ωρών τα διαλύματα αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια ακολουθούν φυγοκεντρήσεις με ενδιάμεσες εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και ακετόνη. Τέλος τα ιζήματα τοποθετούνται για ξήρανση, έτσι ώστε να παραληφθούν τα νανοϋδριδικά υλικά Fe_3O_4 / N, S co-doped CDs Corn και Fe_3O_4 / N, S co-doped CDs Cellulose σε μορφή σκόνης.



Εικόνα Παραρτήματος 1 Εξαένυδρος τριχλωριούχος σίδηρος.



Εικόνα Παραρτήματος 2 Τετραένυδρος δισθενής χλωριούχος σίδηρος.



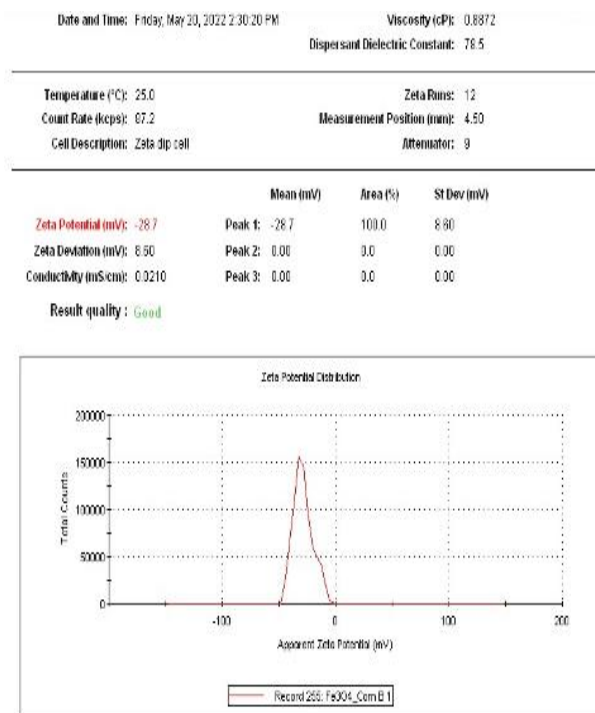
Εικόνα Παραρτήματος 3 Υδατικό διάλυμα αλάτων σιδήρου.



Εικόνα Παραρτήματος 4 Fe_3O_4 / N, S co-doped CDs Corn και Fe_3O_4 / N, S co-doped CDs Cellulose σε μορφή σκόνης.

Μέτρηση ZP (Zeta Potential)

Κατά την εφαρμογή δυναμικού ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια σε ένα υδατικό αιώρημα, ένα αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο κινείται προς το θετικό ηλεκτρόδιο, συμπαρασύροντας και τη διπλοστοιβάδα. Το δυναμικό που αναπτύσσεται μεταξύ του διαχωριστικού των δύο στοιβάδων της διπλοστοιβάδας (Stern Plane) και του υγρού μέσου ονομάζεται ζ-δυναμικό (zeta potential) και μετράται κατά την ηλεκτροφόρηση. Το ζ-δυναμικό μπορεί να πάρει θετικές και αρνητικές τιμές και μετράτε σε mV.^[231]



Εικόνα Παραρτήματος 5 Αποτελέσματα μέτρησης ZP.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ΟΔΗΓΙΑ (ΕΕ) 2018/ 2001 ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ - της 11ης Δεκεμβρίου 2018—Για την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές.
2. Tursi, A. (2019). A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, 6(2), 962–979.
3. *Biomass Resources*. Energy.Gov.(2022),www.energy.gov/eere/bioenergy/biomass-resources.
4. Baruah, J., Nath, B. K., Sharma, R., Kumar, S., Deka, R. C., Baruah, D. C., & Kalita, E. (2018). Recent Trends in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Value-Added Products. *Frontiers in Energy Research*, 6, 141.
5. *World Food and Agriculture—Statistical Yearbook 2020*. (2020). FAO.
6. Νικόλαος Ρ.Δαλέζιος. (2015). *Κλιματική Αλλαγή και Γεωργία. Κεφάλαιο 10*.
7. Aravani, V. P., Sun, H., Yang, Z., Liu, G., Wang, W., Anagnostopoulos, G., Syriopoulos, G., Charisiou, N. D., Goula, M. A., Kornaros, M., & Papadakis, V. G. (2022). Agricultural and livestock sector’s residues in Greece & China: Comparative qualitative and quantitative characterization for assessing their potential for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 154, 111821.
8. Στυλιανός Ι.Σφακιωτάκης.(2016). *Διατριβή: Μελέτη για την αξιοποίηση των στερεών αγροτικών, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων της Κρήτης για παραγωγή ενέργειας: Θερμικές και κινητικές αναλύσεις—Κωδικός: 39360*. Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.
9. Koopmans, A., & Koppejan. *AGRICULTURAL AND FOREST RESIDUES - GENERATION, UTILIZATION AND AVAILABILITY*. 23.
10. Gummert, M., Hung, N. V., Chivenge, P., & Douthwaite, B. (Eds.). (2020). *Sustainable Rice Straw Management*. Springer International Publishing.
11. Bodie, A. R., Micciche, A. C., Atungulu, G. G., Rothrock, M. J., & Ricke, S. C. (2019). Current Trends of Rice Milling Byproducts for Agricultural Applications and Alternative Food Production Systems. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 3, 47.
12. G, G., S, K., R, Y. K., Bhatia, S. K., S, A. K., M, R., Kumar, G., Pugazhendhi, A., Chi, N. T. L., & J, R. B. (2021). Valorization of agricultural residues: Different biorefinery routes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105435.
13. Khan, T. S., & Mubeen, U. (2012). *Wheat Straw: A Pragmatic Overview*. 5.
14. *Bioconversion of sugarcane crop residue for value added products—An overview | Elsevier Enhanced Reader*.
15. *Department of Agriculture Water and the Environment*. <https://www.awe.gov.au/>
16. Smith, K. R. (2001). *Martin Kaltschmitt Daniela Thra* n. 27.
17. Hernández-Beltrán, J. U., Hernández-De Lira, I. O., Cruz-Santos, M. M., Saucedo-Luevanos, A., Hernández-Terán, F., & Balagurusamy, N. (2019). Insight into Pretreatment Methods of Lignocellulosic Biomass to Increase Biogas Yield: Current State, Challenges, and Opportunities. *Applied Sciences*, 9(18), 3721.
18. Anwar, Z., Gulfraz, M., & Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(2), 163–173.
19. Χρήστος Νίτσου. (2013). Διατριβή: Υδροθερμική προκατεργασία και ενζυμική υδρόλυση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας.
20. Rajinipriya, M., Nagalakshmaiah, M., Robert, M., & Elkoun, S. (2018). Importance of Agricultural and Industrial Waste in the Field of Nanocellulose and Recent Industrial

Developments of Wood Based Nanocellulose: A Review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(3), 2807–2828.

21. Rowell, R., Pettersen, R., & Tshabalala, M. (2012). Cell Wall Chemistry. In R. Rowell, *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Second Edition* (pp. 33–72). CRC Press.

22. Hayashi, T. (n.d.). *Xyloglucans in the Primary Cell Wall*. 30.

23. Ganewatta, M. S., Lokupitiya, H. N., & Tang, C. (2019). Lignin Biopolymers in the Age of Controlled Polymerization. *Polymers*, 11(7), 1176.

24. Βασιλική Γ. Ωραιοπούλου.(1986). Διατριβή: *Μελέτη απομάκρυνσης της λινγίνης με χλώριο από προϋδρολυμένο άχυρο. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών.*

25. Rajendran, K., Drielak, E., Sudarshan Varma, V., Muthusamy, S., & Kumar, G. (2018). Updates on the pretreatment of lignocellulosic feedstocks for bioenergy production—a review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 8(2), 471–483.

26. Kim, J. S., Lee, Y. Y., & Kim, T. H. (2016). A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 199, 42–48.

27. Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D., & Rogers, R. D. (2002). Dissolution of Cellose with Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 124(18), 4974–4975.

28. Singh, J., Suhag, M., & Dhaka, A. (2015). Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: A review. *Carbohydrate Polymers*, 117, 624–631.

29. Abdul, P. M., Jahim, J. Md., Harun, S., Markom, M., Lutpi, N. A., Hassan, O., Balan, V., Dale, B. E., & Mohd Nor, M. T. (2016). Effects of changes in chemical and structural characteristic of ammonia fibre expansion (AFEX) pretreated oil palm empty fruit bunch fibre on enzymatic saccharification and fermentability for biohydrogen. *Bioresource Technology*, 211, 200–208.

30. Στυλιανού Δ.Στεφανίδη.(2016) Διατριβή: *Καταλυτική πυρόλυση βιομάζας για την παραγωγή εναλλακτικών βιο-καυσίμων και χρήσιμων χημικών προϊόντων.Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών.*

31. Hamelinck, C. N., & Faaij, A. P. C. (2006). Outlook for advanced biofuels. *Energy Policy*, 34(17), 3268–3283.

32. Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94.

33. Tomás-Pejó, E., Feroso, J., Herrador, E., Hernando, H., Jiménez-Sánchez, S., Ballesteros, M., González-Fernández, C., & Serrano, D. P. (2017). Valorization of steam-exploded wheat straw through a biorefinery approach: Bioethanol and bio-oil co-production. *Fuel*, 199, 403–412.

34. de Wild, P. J., Huijgen, W. J. J., & Heeres, H. J. (2012). Pyrolysis of wheat straw-derived organosolv lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 93, 95–103.

35. Schulz, H., & Glaser, B. (2012). Effects of biochar compared to organic and inorganic fertilizers on soil quality and plant growth in a greenhouse experiment. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 175(3), 410–422.

36. Al-Wabel, M. I., Hussain, Q., Usman, A. R. A., Ahmad, M., Abduljabbar, A., Sallam, A. S., & Ok, Y. S. (2018). Impact of biochar properties on soil conditions and agricultural sustainability: A review. *Land Degradation & Development*, 29(7), 2124–2161.

37. Nasirian, N., Almassi, M., Minaei, S., & Widmann, R. (2011). Development of a method for biohydrogen production from wheat straw by dark fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1), 411–420.

-
38. Γεωργογιάννη Γ.Καλλιόπη.(2007). *Διατριβή: Καινοτόμες μέθοδοι παραγωγής βιοντήζελ από ελληνικά γεωργικά παραπροϊόντα—Κωδικός: 21392*. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας.
39. Udeh, B. (2018). Bio-waste Transesterification Alternative for Biodiesel Production: A Combined Manipulation of Lipase Enzyme Action and Lignocellulosic Fermented Ethanol. *Asian Journal of Biotechnology and Bioresource Technology*, 3(3), 1–9.
40. Ramamoorthy, S. K., Skrifvars, M., & Persson, A. (2015). A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites: Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers. *Polymer Reviews*, 55(1), 107–162.
41. Trache, D., Hussin, M. H., Hui Chuin, C. T., Sabar, S., Fazita, M. R. N., Taiwo, O. F. A., Hassan, T. M., & Haafiz, M. K. M. (2016). Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, 789–804.
42. Φραδέλος Παναγιώτης.(2012). Παραγωγή Καινοτόμων Προϊόντων από απορριπτόμενη Βιομάζα. Πανεπιστήμιο Πειραιά, Τμήμα Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας.
43. Dalvand, K., Rubin, J., Gunukula, S., Clayton Wheeler, M., & Hunt, G. (2018). Economics of biofuels: Market potential of furfural and its derivatives. *Biomass and Bioenergy*, 115, 56–63.
44. Xia, Q., Chen, Z., Shao, Y., Gong, X., Wang, H., Liu, X., Parker, S. F., Han, X., Yang, S., & Wang, Y. (2016). Direct hydrodeoxygenation of raw woody biomass into liquid alkanes. *Nature Communications*, 7(1), 11162.
45. Zhang, X., Lei, H., Zhu, L., Qian, M., Zhu, X., Wu, J., & Chen, S. (2016). Enhancement of jet fuel range alkanes from co-feeding of lignocellulosic biomass with plastics via tandem catalytic conversions. *Applied Energy*, 173, 418–430.
46. Wu, G., Heitz, M., & Chornet, E. (1994). Improved Alkaline Oxidation Process for the Production of Aldehydes (Vanillin and Syringaldehyde) from Steam-Explosion Hardwood Lignin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33(3), 718–723.
47. Meng, Q., Yan, J., Liu, H., Chen, C., Li, S., Shen, X., Song, J., Zheng, L., & Han, B. (2019). Self-supported hydrogenolysis of aromatic ethers to arenes. *Science Advances*, 5(11), eaax6839.
48. Rajesh Banu, J., Kavitha, S., Yukesh Kannah, R., Poornima Devi, T., Gunasekaran, M., Kim, S.-H., & Kumar, G. (2019). A review on biopolymer production via lignin valorization. *Bioresource Technology*, 290, 121790.
49. Dong, Y., Lu, X., Hu, C., Li, L., Hu, Q., Wang, D., Xu, C., & Gu, X. (2020). Pyrolysis Products Distribution of Enzymatic Hydrolysis Lignin with/without Steam Explosion Treatment by Py-GC/MS. *Catalysts*, 10(2), 187.
76. Κων.Α.Χαριτίδης. (2011). *Νανοδομές και Νανοϋλικά: Σύνθεση, Ιδιότητες και Εφαρμογές*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
51. Cao, G. (2004). *Nanostructures & nanomaterials: Synthesis, properties & applications*. Imperial College Press.
52. Κορδάτος, Κ. (2006). *ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ <<ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΑ - ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ>>*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
51. Β.Μ. Φουσελίμης, Α.Β.Μπουρλινός. (2018). *Φυσικοχημεία του Άνθρακα*. Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
52. Κ.Χ.Σανδρής.(1985). *ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ* (2η ΕΚΔΟΣΗ).
55. Daniel Hedman. (2017). *A Theoretical Study: The Connection between Stability of Single-Walled Carbon Nanotubes and Observed Products*. Luleå University of Technology Department of Engineering Sciences and Mathematics Division of Materials Science.
56. John McMurry. (2010). *Οργανική Χημεία Ι*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
-

-
55. Dhawane, S. H., Kumar, T., & Halder, G. (2018). Recent advancement and prospective of heterogeneous carbonaceous catalysts in chemical and enzymatic transformation of biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 167, 176–202.
56. Great Star of Africa—Famous Diamonds—Education. www.troyclancy.com.au/education/famous-diamonds/great-star-of-africa.html.
57. Nassau, K., & Nassau, J. (1979). The history and present status of synthetic diamond. *Journal of Crystal Growth*, 46(2), 157–172.
58. Manutchehr-Danai, M. (Ed.). (2009). Diamond atomic structure. In *Dictionary of Gems and Gemology* (pp. 248–249). Springer.
59. Milev, A. S., Tran, N. H., Kannangara, G. S. K., & Wilson, M. A. (2010). Unoccupied electronic structure of ball-milled graphite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(25), 6685.
60. Bhushan, B., & Roy, H. N. (1955). A Note on Properties and Uses of Graphite. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 14(1), 11–15.
61. Μαρία Γιώτη. (2000). *Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων Με Βάση Τον Ανθρακα Και Μεαετη Των Οπτικών Τους Ιδιοτήτων*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής.
62. Aisenberg, S., & Chabot, R. *Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon*. 7.
65. Silva, S. R. P. (Ed.). (2003). *Properties of amorphous carbon*. INSPEC.
66. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, & R.E.Smalley. (1985). C 60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318.
67. Mattias Mases. (2011). *Nanostructured Carbon Materials Under Extreme Conditions*. Luleå University of Technology.
66. Prato, M. (1997). [60]Fullerene chemistry for materials science applications. *Journal of Materials Chemistry*, 7(7), 1097–1109.
67. Lalwani, G., & Sitharaman, B. (2013). MULTIFUNCTIONAL FULLERENE- AND METALLOFULLERENE-BASED NANOBIMATERIALS. *Nano LIFE*, 03(03), 1342003.
70. Sumio Iijima. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(56).
69. Χρονόπουλος Δημήτριος. (2014). *Διατριβή: Σχεδιασμός, σύνθεση, χαρακτηρισμός και εφαρμογές οργανοκαταλυτών και άλλων ενώσεων ακινητοποιημένων πάνω σε νανοδομές άνθρακα—Κωδικός: 44194*. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
70. Sobamowo, M. G., Akanmu, J. O., Adeleye, O. A., Akingbade, S. A., & Yinusa, A. A. (2021). Coupled effects of magnetic field, number of walls, geometric imperfection, temperature change, and boundary conditions on nonlocal nonlinear vibration of carbon nanotubes resting on elastic foundations. *Forces in Mechanics*, 3, 100010.
73. Francisco Mederos-Henry. (2019). *Decoration of nanocarbon supports with magnetic nanoparticles for the control of electromagnetic propagation*. Royal Institute for Cultural Heritage.
74. Παγώνα Γεωργία. (2009). *Νανοδομημένα Υλικά με βάση τον Ανθρακα*. Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.
73. Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S., & Govindaraj, A. (2009). Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(42), 7752–7777.
74. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), 666–669.
75. Daneshmandi, L., Barajaa, M., Tahmasbi Rad, A., Sydlik, S. A., & Laurencin, C. T. (2021). Graphene-Based Biomaterials for Bone Regenerative Engineering: A Comprehensive Review
-

of the Field and Considerations Regarding Biocompatibility and Biodegradation. *Advanced Healthcare Materials*, 10(1), 2001414.

78. Άννα Ζώρα. (2007). Διατριβή: *Οπτικές Ιδιότητες Κβαντικών Τελειών*. Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

79. Bukowski, T. J., & Simmons, J. H. (2002). Quantum Dot Research: Current State and Future Prospects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 27(3–4), 119–142.

80. Koutsogiannis, P., Thomou, E., Stamatis, H., Gournis, D., & Rudolf, P. (2020). Advances in fluorescent carbon dots for biomedical applications. *Advances in Physics: X*, 5(1), 1758592.

81. Zhu, S., Song, Y., Zhao, X., Shao, J., Zhang, J., & Yang, B. (2015). The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective. *Nano Research*, 8(2), 355–381.

82. Zhao, M., Yang, F., Xue, Y., Xiao, D., & Guo, Y. (2014). A Time-Dependent DFT Study of the Absorption and Fluorescence Properties of Graphene Quantum Dots. *ChemPhysChem*, 15(5), 950–957.

83. Shen, J., Zhu, Y., Yang, X., & Li, C. (2012). Graphene quantum dots: Emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. *Chemical Communications*, 48(31), 3686.

84. Wu, C., & Chiu, D. T. (2013). Highly Fluorescent Semiconducting Polymer Dots for Biology and Medicine. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(11), 3086–3109.

85. Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., & Scrivens, W. A. (2004). Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126(40), 12736–12737.

86. Mintz, K. J., Zhou, Y., & Leblanc, R. M. (2019). Recent development of carbon quantum dots regarding their optical properties, photoluminescence mechanism, and core structure. *Nanoscale*, 11(11), 4634–4652.

87. Liang, Z., Kang, M., Payne, G. F., Wang, X., & Sun, R. (2016). Probing Energy and Electron Transfer Mechanisms in Fluorescence Quenching of Biomass Carbon Quantum Dots. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(27), 17478–17488.

88. Bourlinos, A. B., Stassinopoulos, A., Anglos, D., Zboril, R., Karakassides, M., & Giannelis, E. P. (2008). Surface Functionalized Carbogenic Quantum Dots. *Small*, 4(4), 455–458.

89. Martindale, B. C. M., Hutton, G. A. M., Caputo, C. A., Prantl, S., Godin, R., Durrant, J. R., & Reisner, E. (2017). Enhancing Light Absorption and Charge Transfer Efficiency in Carbon Dots through Graphitization and Core Nitrogen Doping. *Angewandte Chemie*, 129(23), 6559–6563.

90. Hui Luo, Qian Guo, Petra Ágota Szilágyi, Ana Belen Jorge, & Maria-Magdalena Titirici. (2020). Carbon Dots in Solar-to-Hydrogen Conversion. *Trends in Chemistry*, 2(7), 623–637.

91. Iikawa, F., Godoy, M. P. F., Nakaema, M. K. K., Brasil, M. J. S. P., Maialle, M. Z., Degani, M. A., Ribeiro, E., Medeiros-Ribeiro, G., Carvalho Jr., W., & Brum, J. A. (2004). Optical properties of type-I and II quantum dots. *Brazilian Journal of Physics*, 34(2b), 555–559.

92. Vercelli, B. (2021). The Role of Carbon Quantum Dots in Organic Photovoltaics: A Short Overview. *Coatings*, 11(2), 232.

93. Liqiang, J., Yichun, Q., Baiqi, W., Shudan, L., Baojiang, J., Libin, Y., Wei, F., Honggang, F., & Jiazhong, S. (2006). Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(12), 1773–1787.

94. Π.Χ. Ιωάννου. (2016). *Προχωρημένη αναλυτική χημεία*. Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών.

-
95. Yoffe, A. D. (2001). Semiconductor quantum dots and related systems: Electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems. *Advances in Physics*, 50(1), 1–208.
96. Yan, F., Sun, Z., Zhang, H., Sun, X., Jiang, Y., & Bai, Z. (2019). The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: A review. *Microchimica Acta*, 186(8), 583.
97. Wang, Y., & Hu, A. (2014). Carbon quantum dots: Synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(34), 6921.
98. Kandasamy, G. (2019). Recent Advancements in Doped/Co-Doped Carbon Quantum Dots for Multi-Potential Applications. *C*, 5(2), 24.
99. Yang, S.-T., Cao, L., Luo, P. G., Lu, F., Wang, X., Wang, H., Meziani, M. J., Liu, Y., Qi, G., & Sun, Y.-P. (2009). Carbon Dots for Optical Imaging in Vivo. *Journal of the American Chemical Society*, 131(32), 11308–11309.
100. Kou, X., Jiang, S., Park, S.-J., & Meng, L.-Y. (2020). A review: Recent advances in preparations and applications of heteroatom-doped carbon quantum dots. *Dalton Transactions*, 49(21), 6915–6938.
101. Ουρανία Τζιάλλα. (2019). Διατριβή: Ροφητικά Υλικά και Μεμβράνες Διαχωρισμού με Εμπλοκή Πρόδρομων Φάσεων Ιοντικών Υγρών. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Πολυτεχνική Σχολή, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών.
102. Liu, S., Tian, J., Wang, L., Zhang, Y., Qin, X., Luo, Y., Asiri, A. M., Al-Youbi, A. O., & Sun, X. (2012). Hydrothermal Treatment of Grass: A Low-Cost, Green Route to Nitrogen-Doped, Carbon-Rich, Photoluminescent Polymer Nanodots as an Effective Fluorescent Sensing Platform for Label-Free Detection of Cu(II) Ions. *Advanced Materials*, 24(15), 2037–2041.
103. Wu, P., Li, W., Wu, Q., Liu, Y., & Liu, S. (2017). Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots from microcrystalline cellulose for the detection of Fe³⁺ ions in an acidic environment. *RSC Advances*, 7(70), 44144–44153.
104. Meiling, T. T., Schürmann, R., Vogel, S., Ebel, K., Nicolas, C., Milosavljević, A. R., & Bald, I. (2018). Photophysics and Chemistry of Nitrogen-Doped Carbon Nanodots with High Photoluminescence Quantum Yield. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(18), 10217–10230.
105. Chandra, S., Patra, P., Pathan, S. H., Roy, S., Mitra, S., Layek, A., Bhar, R., Pramanik, P., & Goswami, A. (2013). Luminescent S-doped carbon dots: An emergent architecture for multimodal applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(18), 2375.
106. Hu, Y., Yang, J., Tian, J., Jia, L., & Yu, J.-S. (2014). Waste frying oil as a precursor for one-step synthesis of sulfur-doped carbon dots with pH-sensitive photoluminescence. *Carbon*, 77, 775–782.
107. Wu, F., Yang, M., Zhang, H., Zhu, S., Zhu, X., & Wang, K. (2018). Facile synthesis of sulfur-doped carbon quantum dots from vitamin B1 for highly selective detection of Fe³⁺ ion. *Optical Materials*, 77, 258–263.
108. Zhou, J., Shan, X., Ma, J., Gu, Y., Qian, Z., Chen, J., & Feng, H. (2014). Facile synthesis of P-doped carbon quantum dots with highly efficient photoluminescence. *RSC Advances*, 4(11), 5465.
109. Yang, F., He, X., Wang, C., Cao, Y., Li, Y., Yan, L., Liu, M., Lv, M., Yang, Y., Zhao, X., & Li, Y. (2018). Controllable and eco-friendly synthesis of P-riched carbon quantum dots and its application for copper (II) ion sensing. *Applied Surface Science*, 448, 589–598.
110. Wang, W., Li, Y., Cheng, L., Cao, Z., & Liu, W. (2014). Water-soluble and phosphorus-containing carbon dots with strong green fluorescence for cell labeling. *J. Mater. Chem. B*, 2(1), 46–48.
-

-
111. Shan, X., Chai, L., Ma, J., Qian, Z., Chen, J., & Feng, H. (2014). B-doped carbon quantum dots as a sensitive fluorescence probe for hydrogen peroxide and glucose detection. *The Analyst*, *139*(10), 2322–2325.
112. Bourlinos, A. B., Trivizas, G., Karakassides, M. A., Baikousi, M., Kouloumpis, A., Gournis, D., Bakandritsos, A., Hola, K., Kozak, O., Zboril, R., Papagiannouli, I., Aloukos, P., & Couris, S. (2015). Green and simple route toward boron doped carbon dots with significantly enhanced non-linear optical properties. *Carbon*, *83*, 173–179.
113. Jia, Y., Hu, Y., Li, Y., Zeng, Q., Jiang, X., & Cheng, Z. (2019). Boron doped carbon dots as a multifunctional fluorescent probe for sorbate and vitamin B12. *Microchimica Acta*, *186*(2), 84.
114. Zuo, G., Xie, A., Li, J., Su, T., Pan, X., & Dong, W. (2017). Large Emission Red-Shift of Carbon Dots by Fluorine Doping and Their Applications for Red Cell Imaging and Sensitive Intracellular Ag⁺ Detection. *The Journal of Physical Chemistry C*, *121*(47), 26558–26565.
115. Luo, T.-Y., He, X., Zhang, J., Chen, P., Liu, Y.-H., Wang, H.-J., & Yu, X.-Q. (2018). Photoluminescent F-doped carbon dots prepared by ring-opening reaction for gene delivery and cell imaging. *RSC Advances*, *8*(11), 6053–6062.
116. Cheng, C., Xing, M., & Wu, Q. (2019). A universal facile synthesis of nitrogen and sulfur co-doped carbon dots from cellulose-based biowaste for fluorescent detection of Fe³⁺ ions and intracellular bioimaging. *Materials Science and Engineering: C*, *99*, 611–619.
117. Simões, E. F. C., Leitão, J. M. M., & Esteves da Silva, J. C. G. (2017). Sulfur and nitrogen co-doped carbon dots sensors for nitric oxide fluorescence quantification. *Analytica Chimica Acta*, *960*, 117–122.
118. Boonta, W., Talodthaisong, C., Sattayaporn, S., Chaicham, C., Chaicham, A., Sahasithiwat, S., Kangkaew, L., & Kulchat, S. (2020). The synthesis of nitrogen and sulfur co-doped graphene quantum dots for fluorescence detection of cobalt(II) ions in water. *Materials Chemistry Frontiers*, *4*(2), 507–516.
119. Omer, K. M., Tofiq, D. I., & Ghafoor, D. D. (2019). Highly photoluminescent label free probe for Chromium (II) ions using carbon quantum dots co-doped with nitrogen and phosphorous. *Journal of Luminescence*, *206*, 540–546.
120. Huang, S., Yang, E., Liu, Y., Yao, J., Su, W., & Xiao, Q. (2018). Low-temperature rapid synthesis of nitrogen and phosphorus dual-doped carbon dots for multicolor cellular imaging and hemoglobin probing in human blood. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *265*, 326–334.
121. Li, J., Jiao, Y., Feng, L., Zhong, Y., Zuo, G., Xie, A., & Dong, W. (2017). Highly N,P-doped carbon dots: Rational design, photoluminescence and cellular imaging. *Microchimica Acta*, *184*(8), 2933–2940.
122. Ye, Q., Yan, F., Shi, D., Zheng, T., Wang, Y., Zhou, X., & Chen, L. (2016). N, B-doped carbon dots as a sensitive fluorescence probe for Hg²⁺ ions and 2,4,6-trinitrophenol detection for bioimaging. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, *162*, 1–13.
123. Tian, T., He, Y., Ge, Y., & Song, G. (2017). One-pot synthesis of boron and nitrogen co-doped carbon dots as the fluorescence probe for dopamine based on the redox reaction between Cr(VI) and dopamine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *240*, 1265–1271.
124. Reed, M. A. (1986). Spatial quantization in GaAs–AlGaAs multiple quantum dots. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, *4*(1), 358.
125. Yan, Y., Gong, J., Chen, J., Zeng, Z., Huang, W., Pu, K., Liu, J., & Chen, P. (2019). Recent Advances on Graphene Quantum Dots: From Chemistry and Physics to Applications. *Advanced Materials*, *31*(21), 1808283.
126. Ahirwar, S., Mallick, S., & Bahadur, D. (2017). Electrochemical Method To Prepare Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Quantum Dots. *ACS Omega*, *2*(11), 8343–8353.
-

-
127. Hu, S., Liu, J., Yang, J., Wang, Y., & Cao, S. (2011). Laser synthesis and size tailor of carbon quantum dots. *Journal of Nanoparticle Research*, *13*(12), 7247–7252.
128. Calabro, R. L., Yang, D.-S., & Kim, D. Y. (2018). Liquid-phase laser ablation synthesis of graphene quantum dots from carbon nano-onions: Comparison with chemical oxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, *527*, 132–140.
129. Kim, M., Osone, S., Kim, T., Higashi, H., & Seto, T. (2017). Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review. *KONA Powder and Particle Journal*, *34*(0), 80–90.
130. Mafuné, F., Kohno, J., Takeda, Y., Kondow, T., & Sawabe, H. (2000). Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, *104*(39), 9111–9117.
131. Su, C.-Y., Lu, A.-Y., Xu, Y., Chen, F.-R., Khlobystov, A. N., & Li, L.-J. (2011). High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation. *ACS Nano*, *5*(3), 2332–2339.
132. Zhou, J., Booker, C., Li, R., Zhou, X., Sham, T.-K., Sun, X., & Ding, Z. (2007). An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs). *Journal of the American Chemical Society*, *129*(4), 744–745.
133. Tan, X., Li, Y., Li, X., Zhou, S., Fan, L., & Yang, S. (2015). Electrochemical synthesis of small-sized red fluorescent graphene quantum dots as a bioimaging platform. *Chemical Communications*, *51*(13), 2544–2546.
134. Namdari, P., Negahdari, B., & Eatemadi, A. (2017). Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, *87*, 209–222.
135. Qian, Z., Zhou, J., Chen, J., Wang, C., Chen, C., & Feng, H. (2011). Nanosized N-doped graphene oxide with visible fluorescence in water for metal ion sensing. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(44), 17635.
136. Zhou, J., Zhou, H., Tang, J., Deng, S., Yan, F., Li, W., & Qu, M. (2017). Carbon dots doped with heteroatoms for fluorescent bioimaging: A review. *Microchimica Acta*, *184*(2), 343–368.
137. Demazeau, G. (2011). Solvothermal and hydrothermal processes: The main physico-chemical factors involved and new trends. *Research on Chemical Intermediates*, *37*(2–5), 107–123.
138. Ε. Α. ΠΑΥΛΑΤΟΥ. (2020). ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ & ΝΑΝΟ-ΥΛΙΚΩΝ: ΣΥΝΘΕΣΗ, ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ & ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ. ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ (Ι), ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ.
139. Pan, L., Sun, S., Zhang, A., Jiang, K., Zhang, L., Dong, C., Huang, Q., Wu, A., & Lin, H. (2015). Truly Fluorescent Excitation-Dependent Carbon Dots and Their Applications in Multicolor Cellular Imaging and Multidimensional Sensing. *Advanced Materials*, *27*(47), 7782–7787.
140. Singh, R. K., Kumar, R., Singh, D. P., Savu, R., & Moshkalev, S. A. (2019). Progress in microwave-assisted synthesis of quantum dots (graphene/carbon/semiconducting) for bioapplications: A review. *Materials Today Chemistry*, *12*, 282–314.
141. Abbas, A., Mariana, L. T., & Phan, A. N. (2018). Biomass-waste derived graphene quantum dots and their applications. *Carbon*, *140*, 77–99.
142. Yang, S., Sun, J., Li, X., Zhou, W., Wang, Z., He, P., Ding, G., Xie, X., Kang, Z., & Jiang, M. (2014). Large-scale fabrication of heavy doped carbon quantum dots with tunable-photoluminescence and sensitive fluorescence detection. *Journal of Materials Chemistry A*, *2*(23), 8660.
-

-
143. Wang, L., Li, W., Wu, B., Li, Z., Wang, S., Liu, Y., Pan, D., & Wu, M. (2016). Facile synthesis of fluorescent graphene quantum dots from coffee grounds for bioimaging and sensing. *Chemical Engineering Journal*, *300*, 75–82.
144. Wang, G., Guo, Q., Chen, D., Liu, Z., Zheng, X., Xu, A., Yang, S., & Ding, G. (2018). Facile and Highly Effective Synthesis of Controllable Lattice Sulfur-Doped Graphene Quantum Dots via Hydrothermal Treatment of Durian. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *10*(6), 5750–5759. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16002>
145. Mohanty, N., Moore, D., Xu, Z., Sreeprasad, T. S., Nagaraja, A., Rodriguez, A. A., & Berry, V. (2012). Nanotomy-based production of transferable and dispersible graphene nanostructures of controlled shape and size. *Nature Communications*, *3*(1), 844. <https://doi.org/10.1038/ncomms1834>
146. Kalita, H., Mohapatra, J., Pradhan, L., Mitra, A., Bahadur, D., & Aslam, M. (2016). Efficient synthesis of rice based graphene quantum dots and their fluorescent properties. *RSC Advances*, *6*(28), 23518–23524. <https://doi.org/10.1039/C5RA25706A>
147. Pinto, J., Paiva, A., Varum, H., Costa, A., Cruz, D., Pereira, S., Fernandes, L., Tavares, P., & Agarwal, J. (2011). Corn's cob as a potential ecological thermal insulation material. *Energy and Buildings*, *43*(8), 1985–1990. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2011.04.004>
148. Zhang, L., Wang, Y., Liu, W., Ni, Y., & Hou, Q. (2019). Corn cob residues as carbon quantum dots sources and their application in detection of metal ions. *Industrial Crops and Products*, *133*, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.03.019>
149. Wu, Y., Li, Y., Pan, X., Hu, C., Zhuang, J., Zhang, X., Lei, B., & Liu, Y. (2021). Hemicellulose-triggered high-yield synthesis of carbon dots from biomass. *New Journal of Chemistry*, *45*(12), 5484–5490. <https://doi.org/10.1039/D1NJ00340B>
150. Li, Z., Wang, Q., Zhou, Z., Zhao, S., Zhong, S., Xu, L., Gao, Y., & Cui, X. (2021). Green synthesis of carbon quantum dots from corn stalk shell by hydrothermal approach in near-critical water and applications in detecting and bioimaging. *Microchemical Journal*, *166*, 106250. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106250>
151. Wei, J., Zhang, X., Sheng, Y., Shen, J., Huang, P., Guo, S., Pan, J., & Feng, B. (2014). Dual functional carbon dots derived from cornflour via a simple one-pot hydrothermal route. *Materials Letters*, *123*, 107–111. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.02.090>
152. Wang, D., Zhang, Y., Cai, Z., You, S., Sun, Y., Dai, Y., Wang, R., Shao, S., & Zou, J. (2021). Corn Stalk-Derived Carbon Quantum Dots with Abundant Amino Groups as a Selective-Layer Modifier for Enhancing Chlorine Resistance of Membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *13*(19), 22621–22634. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c04777>
153. Sun, Y.-P., Zhou, B., Lin, Y., Wang, W., Fernando, K. A. S., Pathak, P., Mezziani, M. J., Harruff, B. A., Wang, X., Wang, H., Luo, P. G., Yang, H., Kose, M. E., Chen, B., Veca, L. M., & Xie, S.-Y. (2006). Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, *128*(24), 7756–7757. <https://doi.org/10.1021/ja062677d>
154. Wang, Z., Yu, J., Zhang, X., Li, N., Liu, B., Li, Y., Wang, Y., Wang, W., Li, Y., Zhang, L., Dissanayake, S., Suib, S. L., & Sun, L. (2016). Large-Scale and Controllable Synthesis of Graphene Quantum Dots from Rice Husk Biomass: A Comprehensive Utilization Strategy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *8*(2), 1434–1439. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10660>
155. Shehab, M., Ebrahim, S., & Soliman, M. (2017). Graphene quantum dots prepared from glucose as optical sensor for glucose. *Journal of Luminescence*, *184*, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.12.006>
156. Zheng, M., Liu, S., Li, J., Qu, D., Zhao, H., Guan, X., Hu, X., Xie, Z., Jing, X., & Sun, Z. (2014). Integrating Oxaliplatin with Highly Luminescent Carbon Dots: An Unprecedented
-

-
- Theranostic Agent for Personalized Medicine. *Advanced Materials*, 26(21), 3554–3560. <https://doi.org/10.1002/adma.201306192>
157. Mirza, A. Z., & Siddiqui, F. A. (2014). Nanomedicine and drug delivery: A mini review. *International Nano Letters*, 4(1), 94. <https://doi.org/10.1007/s40089-014-0094-7>
158. Grätzel, M. (2003). Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2), 145–153. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1)
159. Zhang, Y.-Q., Ma, D.-K., Zhang, Y.-G., Chen, W., & Huang, S.-M. (2013). N-doped carbon quantum dots for TiO₂-based photocatalysts and dye-sensitized solar cells. *Nano Energy*, 2(5), 545–552. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.07.010>
160. Liu, W.-W., Feng, Y.-Q., Yan, X.-B., Chen, J.-T., & Xue, Q.-J. (2013). Superior Micro-Supercapacitors Based on Graphene Quantum Dots. *Advanced Functional Materials*, 23(33), 4111–4122. <https://doi.org/10.1002/adfm.201203771>
161. Zhang, S., Li, Y., Song, H., Chen, X., Zhou, J., Hong, S., & Huang, M. (2016). Graphene quantum dots as the electrolyte for solid state supercapacitors. *Scientific Reports*, 6(1), 19292. <https://doi.org/10.1038/srep19292>
162. Li, X., Rui, M., Song, J., Shen, Z., & Zeng, H. (2015). Carbon and Graphene Quantum Dots for Optoelectronic and Energy Devices: A Review. *Advanced Functional Materials*, 25(31), 4929–4947. <https://doi.org/10.1002/adfm.201501250>
163. Sharma, S., Dutta, V., Singh, P., Raizada, P., Rahmani-Sani, A., Hosseini-Bandegharai, A., & Thakur, V. K. (2019). Carbon quantum dot supported semiconductor photocatalysts for efficient degradation of organic pollutants in water: A review. *Journal of Cleaner Production*, 228, 755–769. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.292>
164. Wang, Q., Wang, G., Liang, X., Dong, X., & Zhang, X. (2019). Supporting carbon quantum dots on NH₂-MIL-125 for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants under a broad spectrum irradiation. *Applied Surface Science*, 467–468, 320–327. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.165>
165. Ratnayake, S. P., Mantilaka, M. M. M. G. P. G., Sandaruwan, C., Dahanayake, D., Murugan, E., Kumar, S., Amaratunga, G. A. J., & de Silva, K. M. N. (2019). Carbon quantum dots-decorated nano-zirconia: A highly efficient photocatalyst. *Applied Catalysis A: General*, 570, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.10.022>
166. Cheng, Y., Bai, M., Su, J., Fang, C., Li, H., Chen, J., & Jiao, J. (2019). Synthesis of fluorescent carbon quantum dots from aqua mesophase pitch and their photocatalytic degradation activity of organic dyes. *Journal of Materials Science & Technology*, 35(8), 1515–1522. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.03.039>
167. Molaei, M. J. (2020). Principles, mechanisms, and application of carbon quantum dots in sensors: A review. *Analytical Methods*, 12(10), 1266–1287. <https://doi.org/10.1039/C9AY02696G>
168. Pourreza, N., & Ghomi, M. (2019). Green synthesized carbon quantum dots from Prosopis juliflora leaves as a dual off-on fluorescence probe for sensing mercury (II) and chemet drug. *Materials Science and Engineering: C*, 98, 887–896. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.141>
169. Athika, M., Prasath, A., Duraisamy, E., Sankar Devi, V., Selva Sharma, A., & Elumalai, P. (2019). Carbon-quantum dots derived from denatured milk for efficient chromium-ion sensing and supercapacitor applications. *Materials Letters*, 241, 156–159. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.064>
170. Suryawanshi, A., Biswal, M., Mhamane, D., Gokhale, R., Patil, S., Guin, D., & Ogale, S. (2014). Large scale synthesis of graphene quantum dots (GQDs) from waste biomass and their
-

use as an efficient and selective photoluminescence on–off–on probe for Ag⁺ ions. *Nanoscale*, 6(20), 11664–11670. <https://doi.org/10.1039/C4NR02494J>

171. Qi, H., Teng, M., Liu, M., Liu, S., Li, J., Yu, H., Teng, C., Huang, Z., Liu, H., Shao, Q., Umar, A., Ding, T., Gao, Q., & Guo, Z. (2019). Biomass-derived nitrogen-doped carbon quantum dots: Highly selective fluorescent probe for detecting Fe³⁺ ions and tetracyclines. *Journal of Colloid and Interface Science*, 539, 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.047>

172. Guo, Y., Cao, F., & Li, Y. (2018). Solid phase synthesis of nitrogen and phosphor co-doped carbon quantum dots for sensing Fe³⁺ and the enhanced photocatalytic degradation of dyes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 1105–1111. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.104>

173. Deng, X., Feng, Y., Li, H., Du, Z., Teng, Q., & Wang, H. (2018). N-doped carbon quantum dots as fluorescent probes for highly selective and sensitive detection of Fe³⁺ ions. *Particuology*, 41, 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.12.009>

174. Nair, R. V., Thomas, R. T., Mohamed, A. P., & Pillai, S. (2020). Fluorescent turn-off sensor based on sulphur-doped graphene quantum dots in colloidal and film forms for the ultrasensitive detection of carbamate pesticides. *Microchemical Journal*, 157, 104971. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104971>

175. Rani, U. A., Ng, L. Y., Ng, C. Y., & Mahmoudi, E. (2020). A review of carbon quantum dots and their applications in wastewater treatment. *Advances in Colloid and Interface Science*, 278, 102124. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102124>

176. Sabet, M., & Mahdavi, K. (2019). Green synthesis of high photoluminescence nitrogen-doped carbon quantum dots from grass via a simple hydrothermal method for removing organic and inorganic water pollutions. *Applied Surface Science*, 463, 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.223>

177. Mashkani, M., Mehdinia, A., Jabbari, A., Bide, Y., & Nabid, M. R. (2018). Preconcentration and extraction of lead ions in vegetable and water samples by N-doped carbon quantum dot conjugated with Fe₃O₄ as a green and facial adsorbent. *Food Chemistry*, 239, 1019–1026. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.042>

178. Abdelsalam, H., Elhaes, H., & Ibrahim, M. A. (2018). Tuning electronic properties in graphene quantum dots by chemical functionalization: Density functional theory calculations. *Chemical Physics Letters*, 695, 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.02.015>

179. Βασιλεία Στούμπου. (2019). Αξιοποίηση Στερεού Υπολείμματος Αναερόβιας Χώνευσης από Επεξεργασία Βιοαποβλήτων για την Παραγωγή Αιθανόλης. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Ι: Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας.

180. A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, & D. Crocker. (n.d.). *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass* (Laboratory Analytical Procedure NREL/TP-510-42618). National Renewable Energy Laboratory.

181. Biosis, Σάκχαρο GOD/PAP. Retrieved February 1, 2022, from http://www.biosis.com.gr/uploads/files/insert_glu.pdf

182. Miller, G. L. (1959). Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Analytical Chemistry*, 31(3), 426–428. <https://doi.org/10.1021/ac60147a030>

183. Garriga, M., Almaraz, M., & Marchiaro, A. (2017). Determination of reducing sugars in extracts of *Undaria pinnatifida* (harvey) algae by UV-visible spectrophotometry (DNS method). *Actas de Ingeniería, Volumen 3*, 173–179.

184. Ralph, J., Lapierre, C., & Boerjan, W. (2019). Lignin structure and its engineering. *Current Opinion in Biotechnology*, 56, 240–249. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.02.019>

-
185. Jacobsen, S. E., & Wyman, C. E. (2000). Cellulose and Hemicellulose Hydrolysis Models for Application to Current and Novel Pretreatment Processes. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 84–86(1–9), 81–96. <https://doi.org/10.1385/ABAB:84-86:1-9:81>
186. Ho, M. C., & Wu, T. Y. (n.d.). *Potential use of alkaline hydrogen peroxide in biomass pretreatment and valorization – a review*. 11.
187. Gould, J. M. (1985). Studies on the mechanism of alkaline peroxide delignification of agricultural residues. *Biotechnology and Bioengineering*, 27(3), 225–231. <https://doi.org/10.1002/bit.260270303>
188. Sun, R. C., Fang, J. M., & Tomkinson, J. (2000). Delignification of rye straw using hydrogen peroxide. *Industrial Crops and Products*, 12(2), 71–83. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(00\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(00)00039-X)
189. Das, A. M., Ali, A. A., & Hazarika, M. P. (2014). Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: Eco-friendly condition. *Carbohydrate Polymers*, 112, 342–349. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.006>
190. Clemente Plaza, N., Reig García-Galbis, M., & Martínez-Espinosa, R. (2018). Effects of the Usage of L-Cysteine (L-Cys) on Human Health. *Molecules*, 23(3), 575. <https://doi.org/10.3390/molecules23030575>
191. Kesarkar, R., Yeole, M., Dalvi, B., Sharon, M., & Chowdhary, A. (2015). Simplistic Approach Towards Synthesis of Highly Stable and Biocompatible L-Cysteine Capped Gold Nanosphere Intermediate for Drug Conjugation. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*, 31, 143–146.
192. Steensma, D. (2001). “Congo” red: Out of Africa? *Archives of Pathology & Laboratory Medicine*, 125, 250–252. [https://doi.org/10.1043/0003-9985\(2001\)125<0250:CR>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1043/0003-9985(2001)125<0250:CR>2.0.CO;2)
193. PubChem. (n.d.). *Congo red*. Retrieved June 13, 2022, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11313>
194. *Congo Red—A Special Stain For Alzheimer’s Disease*. (2013, March 26). <https://bitesizebio.com/13435/were-all-doing-the-conga-actually-no-its-the-congo-red-histology-stain/>
195. Some Drugs and Herbal Products. (2016). *Iarc Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 108, 7–419.
196. Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, 14(2), 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>
197. PubChem. (n.d.). *Methylene blue*. Retrieved June 13, 2022, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6099>
198. *Methylene Blue CP 100G | Masiye Labs*. (n.d.). Retrieved June 13, 2022, from <https://www.masiyelabs.co.za/product/methylene-blue-cp-100g/>
199. G. del Campo, B. (2010). *Corn cob dry matter loss in storage as affected by temperature and moisture content*. Iowa State University.
200. The Effect of Moisture Content on the Grinding Performance of Corn and Corncoobs by Hammermilling. (2013). *Transactions of the ASABE*, 1025–1033. <https://doi.org/10.13031/trans.56.9996>
201. Mihranyan, A., Llagostera, A. P., Karmhag, R., Strømme, M., & Ek, R. (2004). Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity. *International Journal of Pharmaceutics*, 269(2), 433–442. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2003.09.030>
202. Chen, S., Zhang, X., Singh, D., Yu, H., & Yang, X. (2010). Biological pretreatment of lignocellulosics: Potential, progress and challenges. *Biofuels*, 1(1), 177–199. <https://doi.org/10.4155/bfs.09.13>
-

-
203. A. DE S. COSTA, L., F. FONSÊCA, A., V. PEREIRA, F., & I. DRUZIAN, J. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corn stover. *CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, 127–133.
204. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2002). *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*. Εκδόσεις Κωσταράκη.
205. Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., & Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 735–764. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>
206. Παπαϊωάννου Παναγούλα—Κυριακή (2020 Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ)) Χαρακτηρισμός και διερεύνηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των πολυμερών και των πολυιωδιδικών συμπλόκων εγκλεισμού των α-, β- και γ- κυκλοδεξτρινών με διηλεκτρική φασματοσκοπία. (n.d.). Retrieved May 6, 2022, from <https://freader.ekt.gr/eadd/index.php?doc=47899&lang=el>
207. Χατζηϊωάννου, Θ. Π., & Κουπάρη, Μ. Α. (2015). *Ενόργανη Ανάλυση* (2η Έκδοση). Εκδόσεις Δ. Μαυρομάτη.
208. Giri, J., Lach, R., Sapkota, J., Susan, M. A. B. H., Saiter, J.-M., Henning, S., Katiyar, V., & Adhikari, R. (2019). Structural and thermal characterization of different types of cellulosic fibers. *BIBECHANA*, 16, 177–186. <https://doi.org/10.3126/bibechana.v16i0.21650>
209. Zhao, X., Chen, J., Chen, F., Wang, X., Zhu, Q., & Ao, Q. (2013). Surface characterization of corn stalk superfine powder studied by FTIR and XRD. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 104, 207–212. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.12.003>
210. Sain, M., & Panthapulakkal, S. (2006). Bioprocess preparation of wheat straw fibers and their characterization. *Industrial Crops and Products*, 23(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2005.01.006>
211. Spinacé, M. A. S., Lambert, C. S., Feroselli, K. K. G., & De Paoli, M.-A. (2009). Characterization of lignocellulosic curaua fibres. *Carbohydrate Polymers*, 77(1), 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.12.005>
212. Pokhrel, S., Shrestha, M., Slouf, M., Sirc, J., & Adhikari, R. (2020). Eco-Friendly Urea-Formaldehyde Composites Based on Corn Husk Cellulose Fiber. *International Journal of Composite Materials*, 10, 29–36. <https://doi.org/10.5923/j.cmaterials.20201002.01>
213. Abidi, N., Cabrales, L., & Haigler, C. H. (2014). Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 100, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.074>
214. Dager, A., Uchida, T., Maekawa, T., & Tachibana, M. (2019). Synthesis and characterization of Mono-disperse Carbon Quantum Dots from Fennel Seeds: Photoluminescence analysis using Machine Learning. *Scientific Reports*, 9(1), 14004. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50397-5>
215. Gök, M. K., Demir, K., Cevher, E., Özsoy, Y., Cirit, Ü., Bacinoğlu, S., Özgümüş, S., & Pabuccuoğlu, S. (2017). The effects of the thiolation with thioglycolic acid and l-cysteine on the mucoadhesion properties of the starch-graft-poly(acrylic acid). *Carbohydrate Polymers*, 163, 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.065>
216. Guo, T., Xu, J., Fan, Z., Du, Y., Pan, Y., Xiao, H., Eić, M., Qin, G., Guo, Y., & Hu, Y. (2019). Preparation and characterization of cysteine-formaldehyde cross-linked complex for CO₂ capture. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(12), 3012–3024. <https://doi.org/10.1002/cjce.23595>
217. Keshavananda Prabhu, C. P., Manjunatha, N., Shambhulinga, A., Imadadulla, M., Shivaprasad, K. H., Amshumali, M. K., & Lokesh, K. S. (2019). Synthesis and characterization of novel imine substituted phthalocyanine for sensing of l-cysteine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 834, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.12.050>
-

-
218. Smith, B. (2019). Organic Nitrogen Compounds, Part I: Introduction. *Spectroscopy*, 34(1), 10–15.
219. Zhang, B.-X., Gao, H., & Li, X.-L. (2014). Synthesis and optical properties of nitrogen and sulfur co-doped graphene quantum dots. *New Journal of Chemistry*, 38(9), 4615–4621. <https://doi.org/10.1039/C4NJ00965G>
220. Dong, Y., Pang, H., Yang, H. B., Guo, C., Shao, J., Chi, Y., Li, C. M., & Yu, T. (2013). Carbon-Based Dots Co-doped with Nitrogen and Sulfur for High Quantum Yield and Excitation-Independent Emission. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(30), 7800–7804. <https://doi.org/10.1002/anie.201301114>
221. Shen, J., Shang, S., Chen, X., Wang, D., & Cai, Y. (2017). Facile synthesis of fluorescence carbon dots from sweet potato for Fe³⁺ sensing and cell imaging. *Materials Science and Engineering: C*, 76, 856–864. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.03.178>
222. Pratiwi, R. A., & Nandiyanto, A. B. D. (2022). How to Read and Interpret UV-VIS Spectrophotometric Results in Determining the Structure of Chemical Compounds. *Indonesian Journal of Educational Research and Technology*, 2(1), 1–20. <https://doi.org/10.17509/ijert.v2i1.35171>
223. Sahu, S., Behera, B., K. Maiti, T., & Mohapatra, S. (2012). Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: Application as excellent bio-imaging agents. *Chemical Communications*, 48(70), 8835–8837. <https://doi.org/10.1039/C2CC33796G>
224. Teymoorian, T., Hashemi, N., Mousazadeh, M. H., & Entezarian, Z. (2021). N, S doped carbon quantum dots inside mesoporous silica for effective adsorption of methylene blue dye. *SN Applied Sciences*, 3(3), 305. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04287-z>
225. *Preparation and Specific Capacitance Properties of Sulfur, Nitrogen Co-Doped Graphene Quantum Dots* | SpringerLink. (n.d.). Retrieved May 18, 2022, from <https://link.springer.com/article/10.1186/s11671-019-3045-4>
226. Huang, H.-Y., Jessabel Talite, M., Cai, K.-B., Jeane Soebroto, R., Chang, S.-H., Liu, W.-R., Chou, W.-C., & Yuan, C.-T. (2020). Utilizing host–guest interaction enables the simultaneous enhancement of the quantum yield and Stokes shift in organosilane-functionalized, nitrogen-containing carbon dots for laminated luminescent solar concentrators. *Nanoscale*, 12(46), 23537–23545. <https://doi.org/10.1039/D0NR07163C>
227. Νικολινάκος, Η. (2017). *Μελέτη οπτικών ιδιοτήτων οργανικών χρωμοφόρων μέσω φασματοσκοπίας χρονικής ανάλυσης από την κλίμακα των fs έως την κλίμακα των ns* [Thesis]. <http://nemertes.library.upatras.gr/jspui/handle/10889/10651>
228. Alam, A.-M., Park, B.-Y., Ghouri, Z., Park, M., & Yong, K. (2015). Synthesis of Carbon Quantum Dot from Cabbage with Down- and Up-Conversion Photoluminescence Properties: Excellent Imaging Agent for Biomedical Application. *Green Chem.*, 17. <https://doi.org/10.1039/C5GC00686D>
229. Ding, H., Ji, Y., Wei, J.-S., Gao, Q.-Y., Zhou, Z.-Y., & Xiong, H.-M. (2017). Facile synthesis of red-emitting carbon dots from pulp-free lemon juice for bioimaging. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(26), 5272–5277. <https://doi.org/10.1039/C7TB01130J>
230. Chen, G., Wu, S., Hui, L., Zhao, Y., Ye, J., Tan, Z., Zeng, W., Tao, Z., Yang, L., & Zhu, Y. (2016). Assembling carbon quantum dots to a layered carbon for high-density supercapacitor electrodes. *Scientific Reports*, 6(1), 19028. <https://doi.org/10.1038/srep19028>
231. Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential – What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*, 235, 337–351. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>
-