



ARISTOTLE
UNIVERSITY
OF THESSALONIKI

Μηχανικές και χημικές διεργασίες επεξεργασίας κυτταρίνης από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα προς παραγωγή (νανο)κυτταρίνης

Ελένη Ψώχια, Αντιγόνη Μαργέλλου, Κωνσταντίνος Τριανταφυλλίδης

Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ

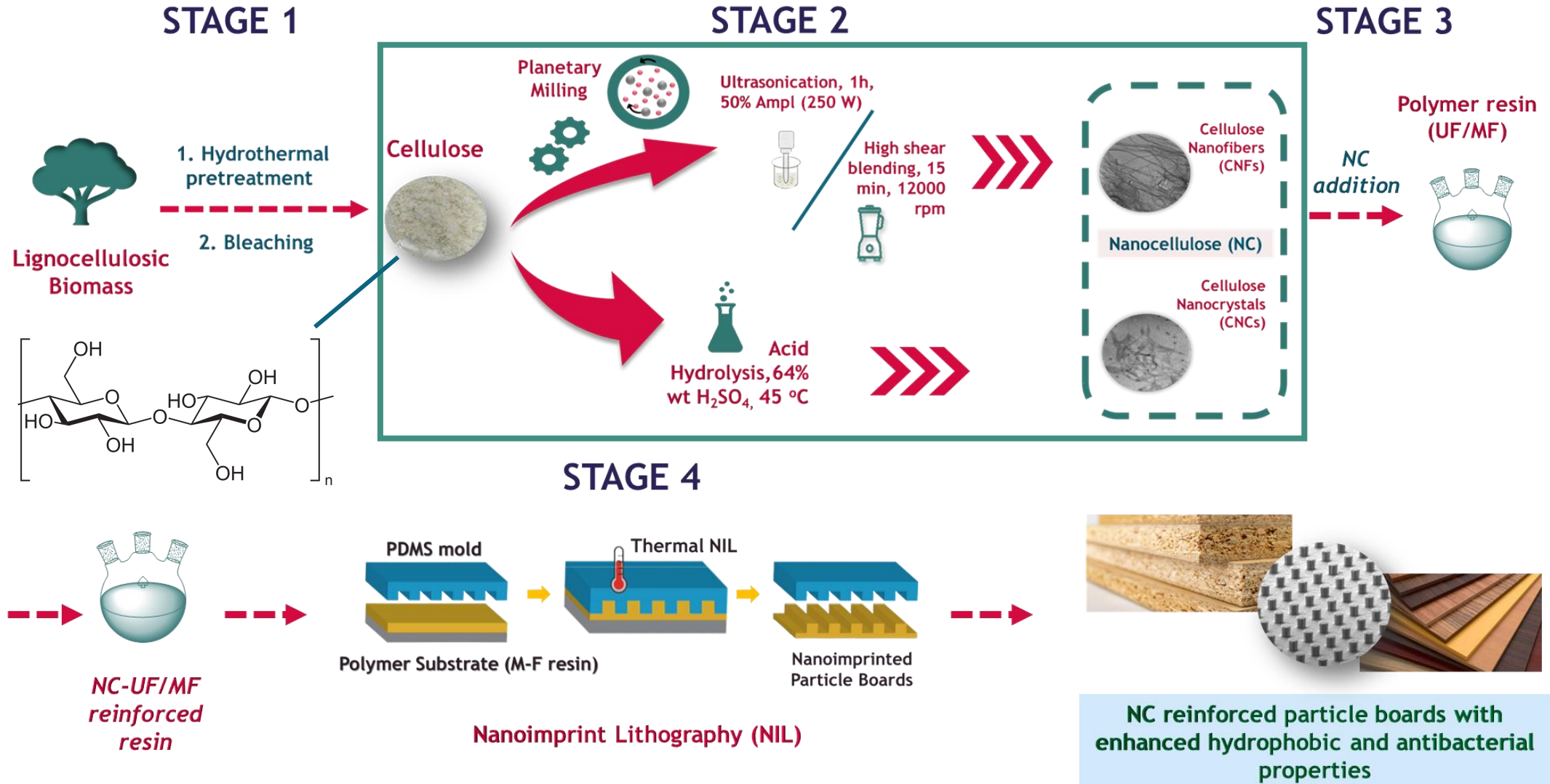
Επιστημονική Ημερίδα:

“Ανάπτυξη καινοτόμων ρητινών και προϊόντων
σύνθετης ξυλείας ενισχυμένων με νανο-κυτταρίνη”

CELL4GLUE

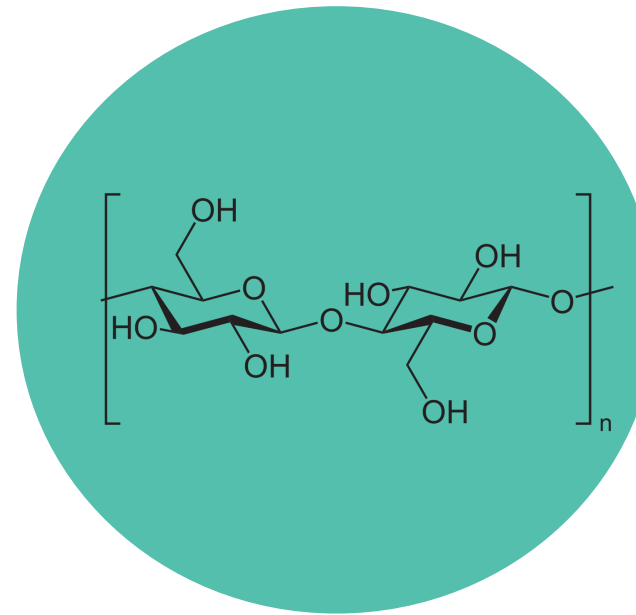


Cell4glue Overview



Κυτταρίνη

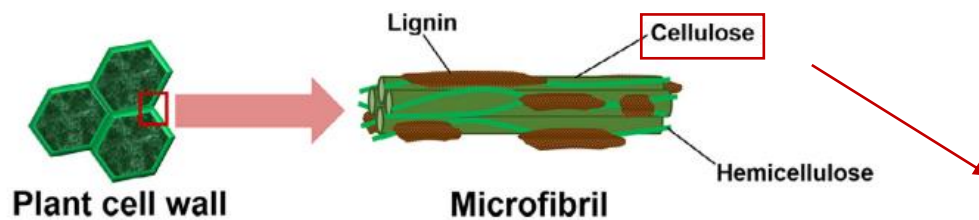
- Το πιο άφθονο φυσικό πολυμερές
- Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, μύκητες, Βακτήρια
- Κύριο συστατικό της λιγνοκυτταρινούχα βιομάζας
- β-1,4- γλυκοζιτικούς δεσμούς
- Βιοαποικοδομήσιμο



Εφαρμογές

- ✓ Υλικά Συσκευασίας
- ✓ Συγκολλητικές ρητίνες
- ✓ Βιοϊατρική
- ✓ Σύνθετα φιλμ
- ✓ Βιοσένσορες

Νανοκυτταρίνη



- Cellulose nanofibers
- Cellulose nanocrystals
- Bacterial nanocellulose

- ✓ High stiffness
- ✓ Transparency
- ✓ High tensile strength
- ✓ High elastic modulus
- ✓ Light weight
- ✓ Low density

Παραλαβή καθαρής κυτταρίνης με Bleaching

Μεθοδολογίες

- $\text{NaClO}_2 / \text{CH}_3\text{COOH}$
- $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}_2$ - Μεγάλες ποσότητες διαλυτών, χρονοβόρα μέθοδος
- $\text{HCOOH} / \text{CH}_3\text{COOH}$ - Ανεπιτυχής απομάκρυνση λιγνίνης

$\text{NaClO}_2 / \text{CH}_3\text{COOH}$



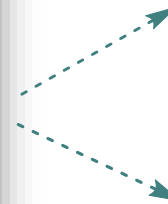
Επεξεργασμένη
Βιομάζα



1h αντίδρασης



3-4 h αντίδρασης



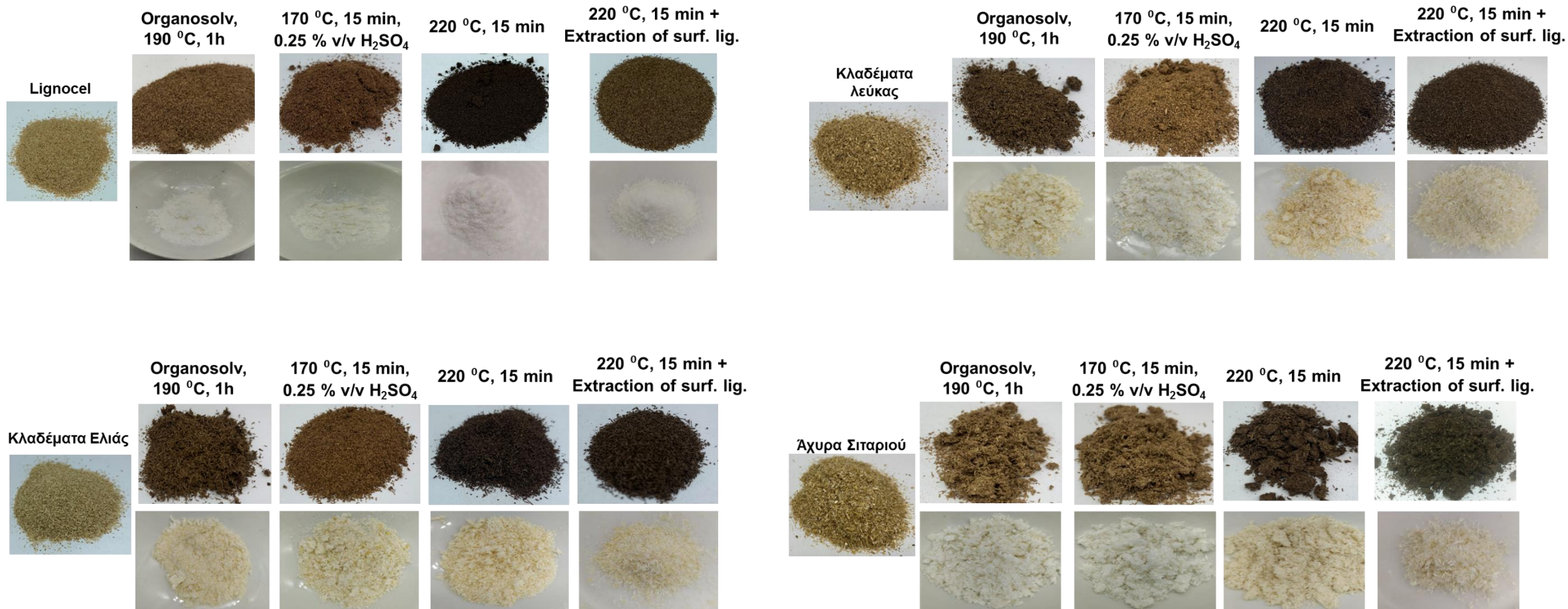
Bleaching Liquid



Bleached Κυτταρίνη
Ανάκτηση (α) ως προς την
επεξεργασμένη βιομάζα
 $\alpha=99\%$

Παραλαβή καθαρής κυτταρίνης με Bleaching

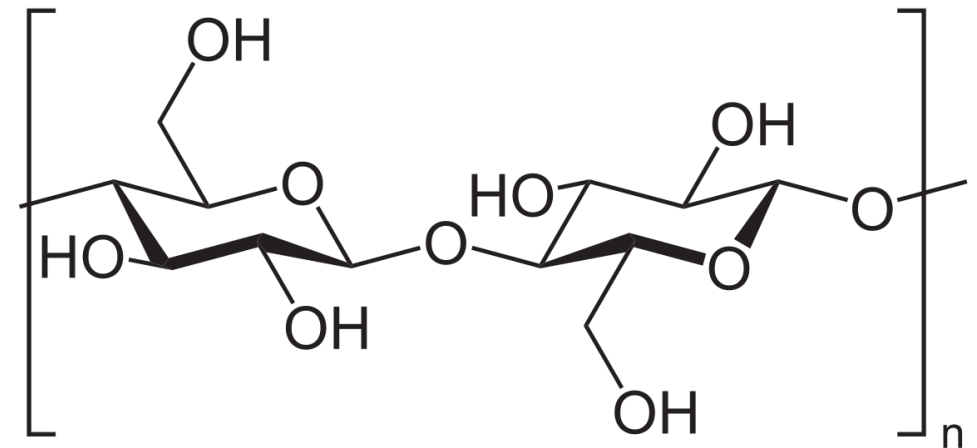
Παραλαβή κυτταρίνης μετά το bleaching



Παραλαβή καθαρής κυτταρίνης με Bleaching

Χαρακτηρισμοί Καθαρής Κρυσταλλικής Κυτταρίνης

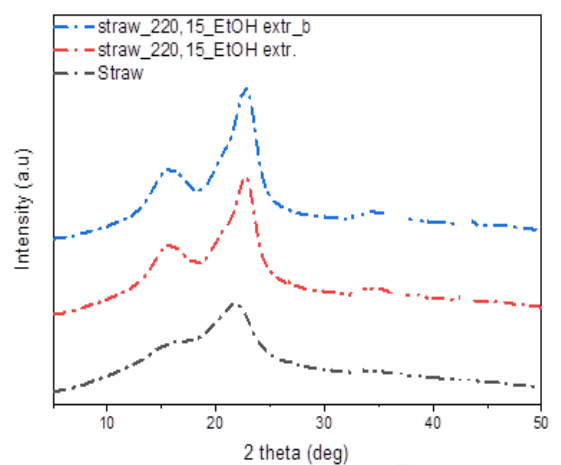
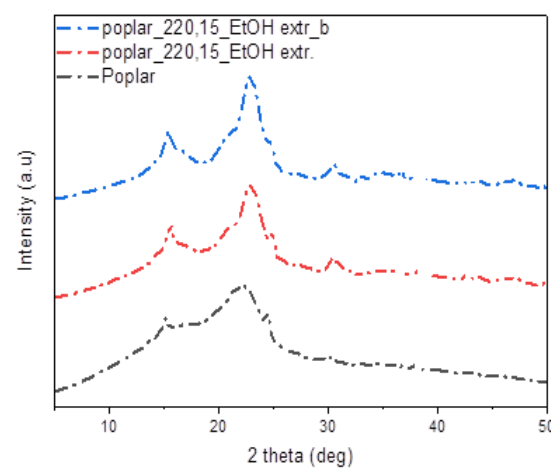
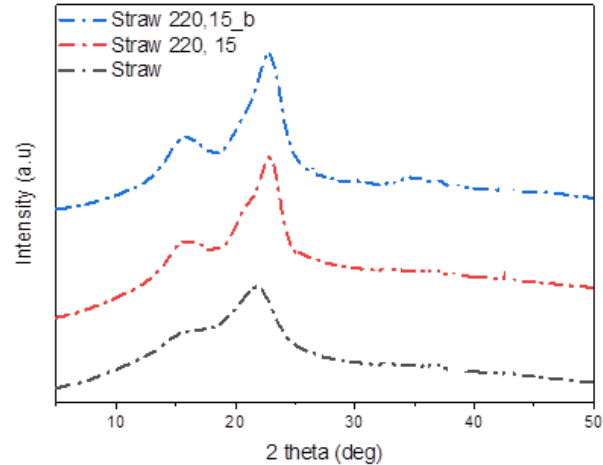
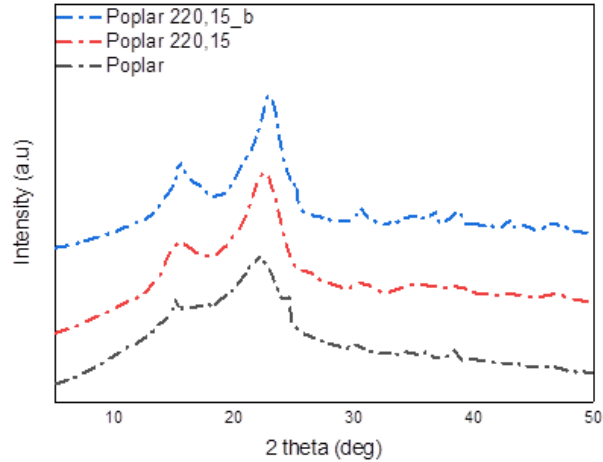
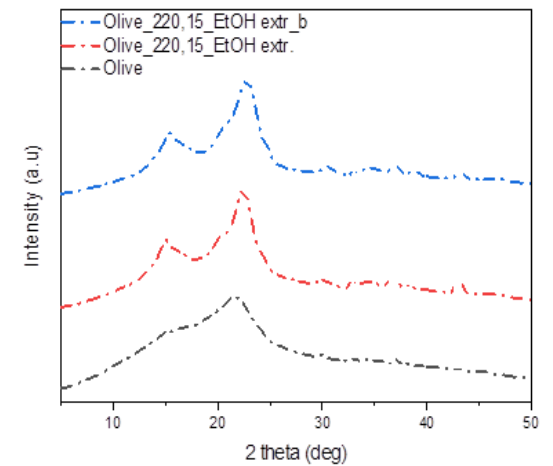
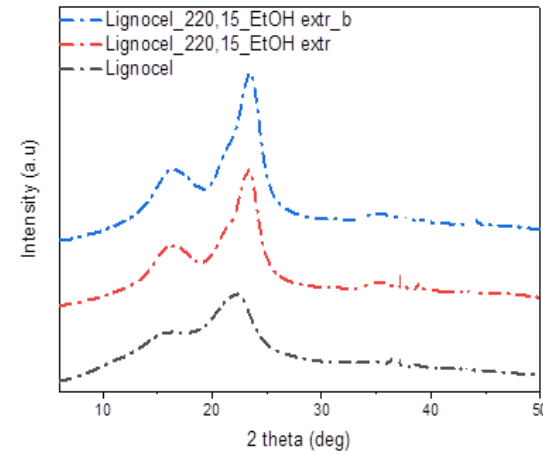
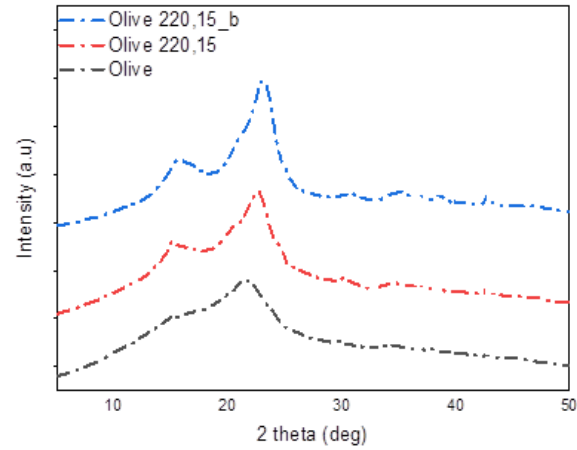
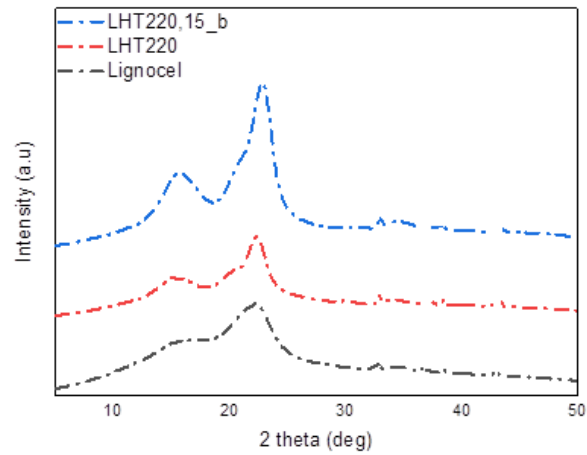
- ✓ Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)
- ✓ Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)
- ✓ Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)
- ✓ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)



Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

Παραλαβή καθαρής κρυσταλλικής κυτταρίνης από την υδροθερμικά επεξεργασμένη βιομάζα (bleaching)

220 °C, 15 min

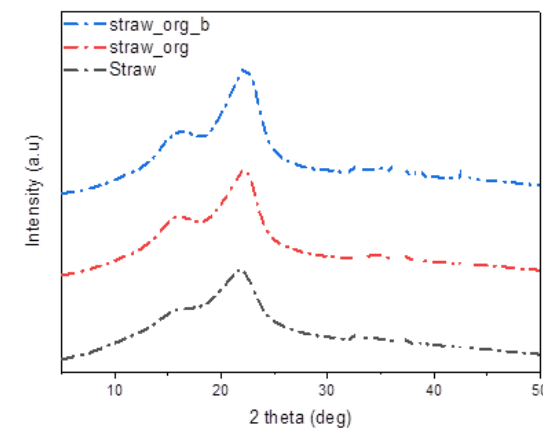
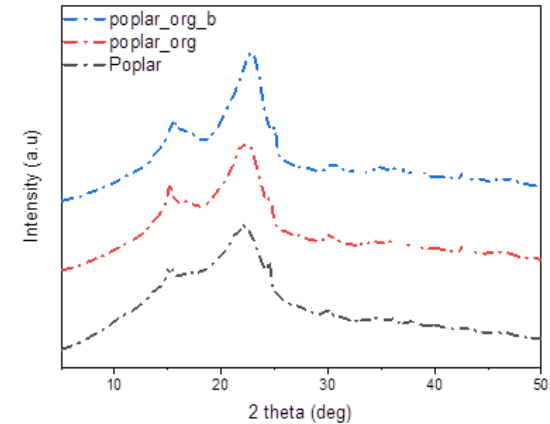
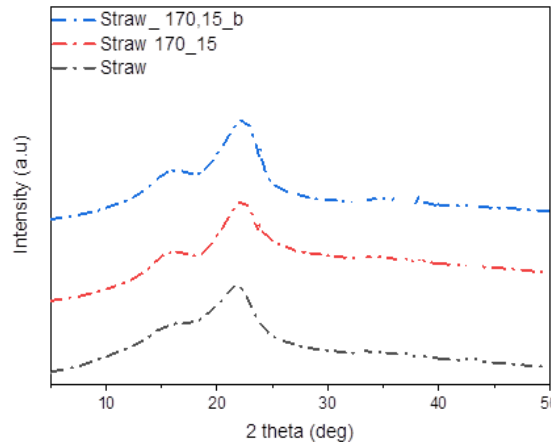
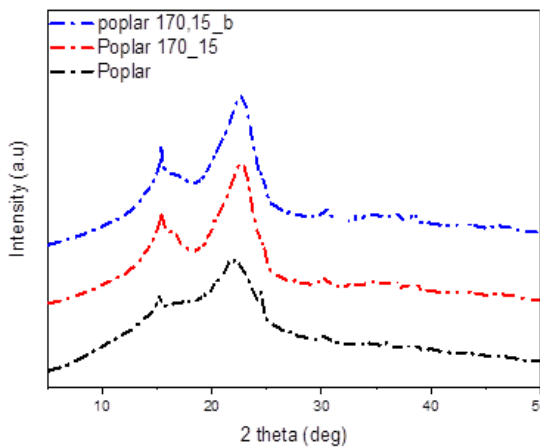
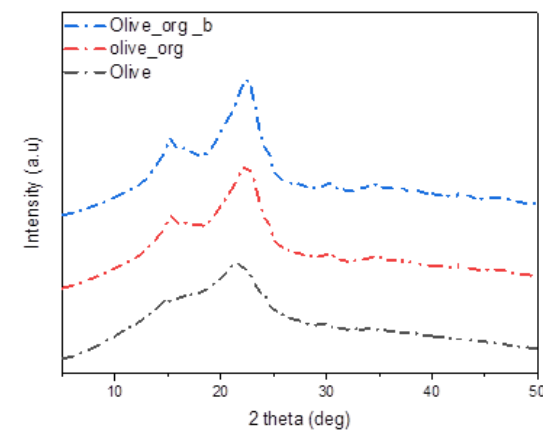
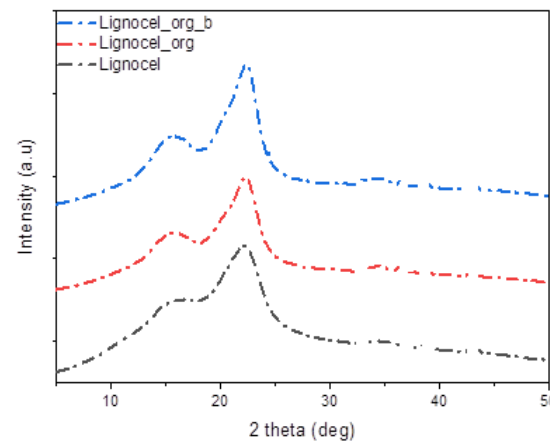
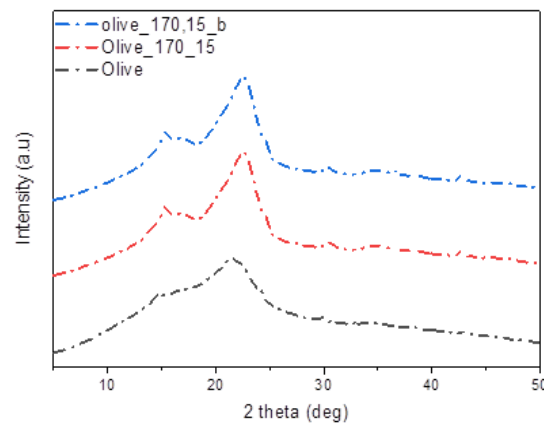
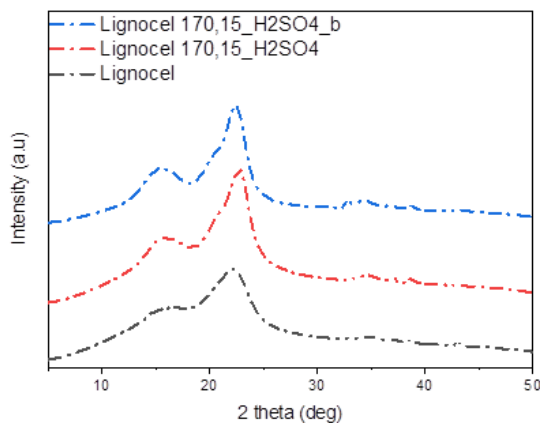


Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)

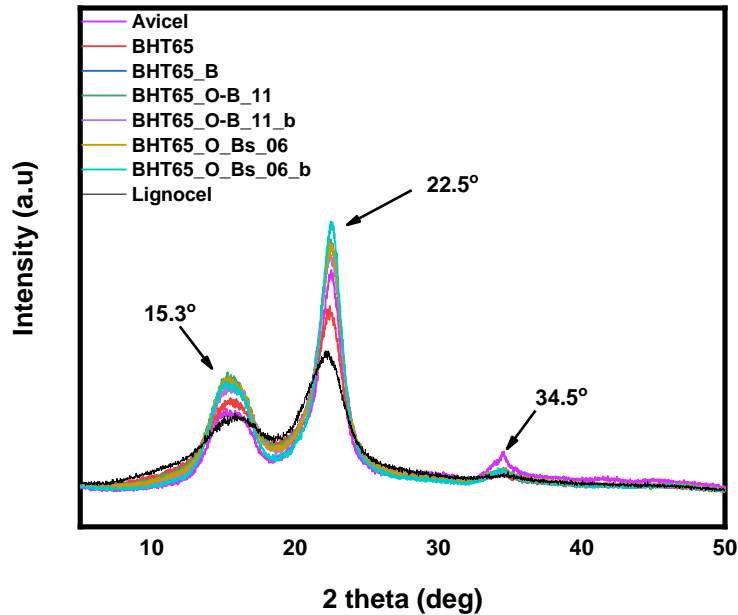
Παραλαβή καθαρής κρυσταλλικής κυτταρίνης από την υδροθερικά επεξεργασμένη βιομάζα (bleaching)

170 °C, 15 min

Organosolv



Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)



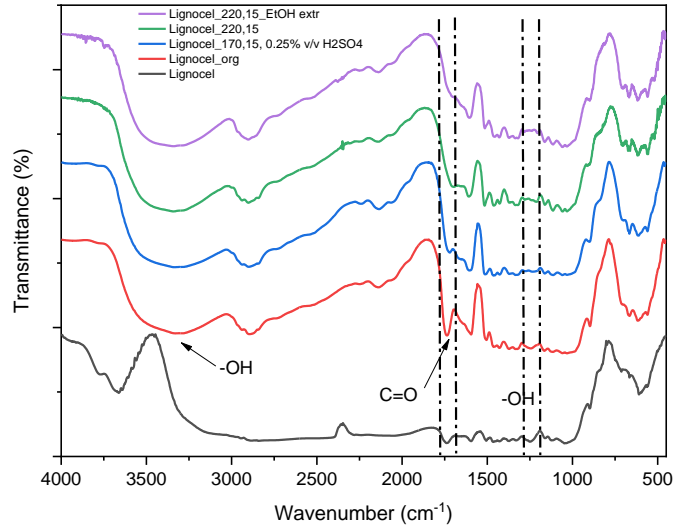
- BHT65: Lignocel 170 °C, 0.25% v/v H₂SO₄, 15 min
- BHT65_B: Lignocel 220 °C, 15 min_bleached cellulose
- BHT65_O_B_11: Lignocel 170, 15_0.25% v/v H₂SO₄, Organosolv
- BHT65_O_B_11_b: Lignocel 170, 15_0.25% v/v H₂SO₄, Organosolv
- BHT65_O_Bs_06: Lignocel 170, 15_0.25% w/v H₂SO₄, Organosolv .25% v/v H₂SO₄
- BHT65_O_Bs_06_b: Lignocel 170, 15_0.25% w/v H₂SO₄, Organosolv 0.25% v/v H₂SO₄

Κυτταρίνη	Δείκτης κρυσταλλικότητας (%)
Avicel	84
Υδροθερμική κατεργασία, H ₂ O, 220 °C, 15 min	
Lignocel	76.8
Κλαδ. Λεύκας	74.3
Κλαδ. Ελιάς	72.9
Άχυρα σιταριού	73.7
Υδροθερμική κατεργασία, H ₂ O, 220 °C, 15 min+ Εκχύλιση επιφ. λιγνίνης	
Lignocel	72.8
Κλαδ. Λεύκας	80.7
Κλαδ. Ελιάς	72.1
Άχυρα σιταριού	74.1
Υδροθερμική κατεργασία, 0.25%v/v H ₂ SO ₄ , 170 °C, 15 min	
Lignocel	70.3
Κλαδ. Λεύκας	64.3
Κλαδ. Ελιάς	77.9
Άχυρα σιταριού	60.1
Organosolv, EtOH/H ₂ O=60/40, 190 °C, 60 min	
Lignocel	66.4
Κλαδ. Λεύκας	66.8
Κλαδ. Ελιάς	62.5
Άχυρα σιταριού	59.5

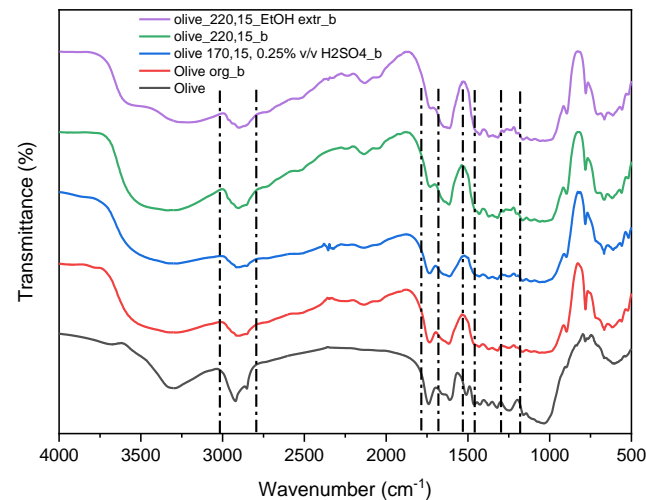
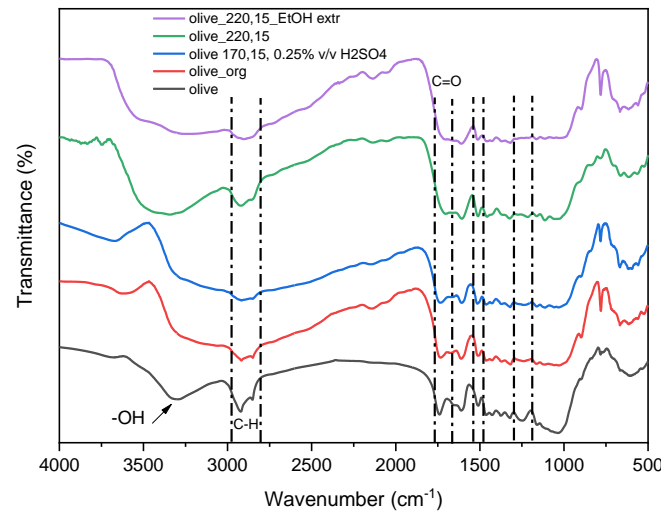
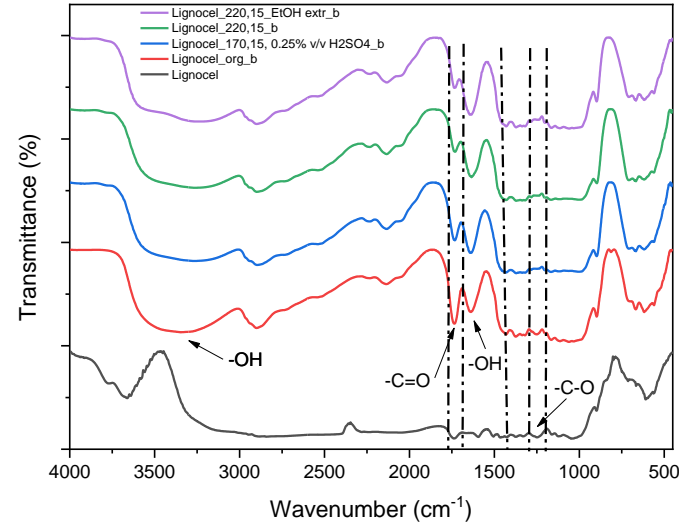
- ✓ Αύξηση κρυσταλλικότητας μετά το bleaching τόσο ως προς τις αρχικές όσο ως και προς τις επεξεργασμένες βιομάζες
- ✓ Εμφανίζονται όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές της κυτταρίνης
- ✓ Επιτυχής απομάκρυνση λιγνίνης

Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR)

Before Bleaching



After Bleaching

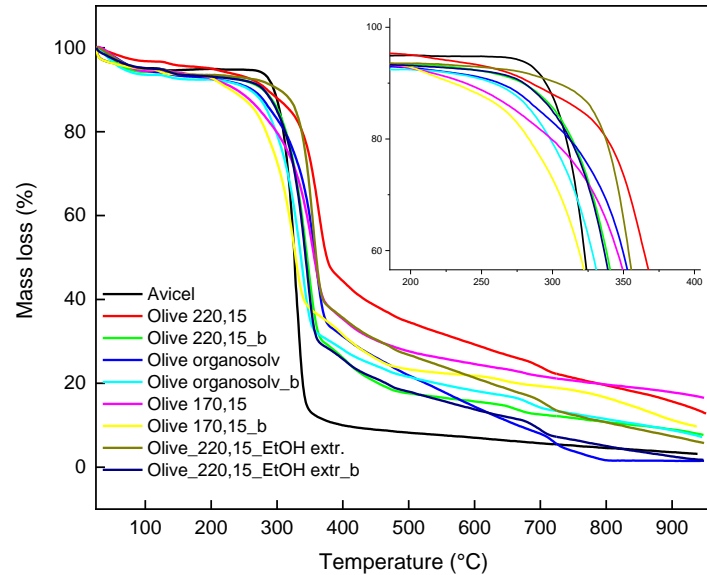


- ✓ **1737 cm^{-1}** : ελάττωση της έντασης της απορρόφησης-ημικυτταρίνης στο τελικό προϊόν
- ✓ **1515 cm^{-1} και 1240 cm^{-1}** (παρουσία ημικυτταρίνης): μετά το bleaching εξαφάνιση των απορροφήσεων - επιτυχής απομάκρυνση λιγνίνης από βιομάζα
- ✓ **1634 cm^{-1} -1640 cm^{-1}** (OH ομάδες της κυτταρίνης): αύξηση της έντασης των απορροφήσεων - αύξηση περιεχόμενης κυτταρίνης

Επιτυχής παραλαβή καθαρής κρυσταλλικής κυτταρίνης μετά το bleaching

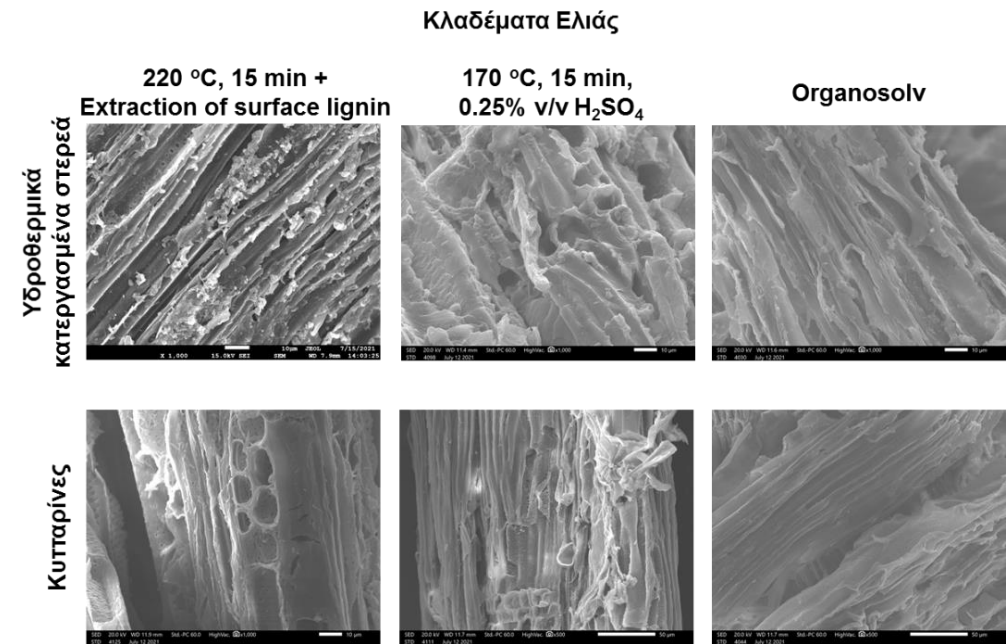
Χαρακτηρισμός Κρυσταλλικής Κυτταρίνης

TGA



- Υδροθερμικά κλάσματα: μεγαλύτερες θερμοκρασίες (θ) έναρξης της αποικοδόμησης και μεγαλύτερο ποσοστό υπολειμματικής μάζας συγκριτικά με την Avicel
- αύξηση της θ των υδροθερμικών \rightarrow αύξηση της θ έναρξης της θερμικής αποικοδόμησης
- Μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα των bleached κυτταρινών συγκριτικά με την Avicel

SEM



- ✓ Ινώδης μορφολογία με πολύ «καθαρές» επιφάνειες μετά το bleaching-απομάκρυνση λιγνίνης

**(ΕΕ1 1.3): Παραγωγή νανοδομών κυτταρίνης
και επιφανειακή τροποποίηση**

Παραγωγή νανοκυτταρίνης

Μηχανικές μέθοδοι προς
παραγωγή νανοϊνιδίων
κυτταρίνης
(Cellulose Nanofibers, CNFs)

Άλεση σε
σφαιρόμυλο

Sonication
(NCS)

High shear
blender(NCB)

Χημικές μέθοδοι προς
παραγωγή
νανοκρυσταλλικής
κυτταρίνης
(CNCs)

Όξινη υδρόλυση

Μηχανική προκατεργασία της εμπορικής κρυσταλλικής κυτταρίνης σε πλανητικό σφαιρόμυλο

Συνθήκες άλεσης

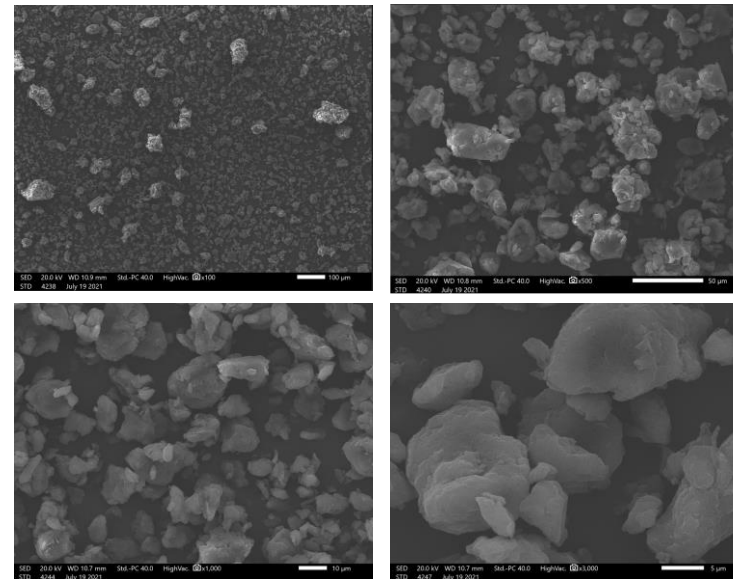
- 15 gr + 15 gr Avicel σε δύο δοχεία των 250 ml
- 50 μεταλλικές σφαίρες σε κάθε δοχείο
- 2h, 250 rpm με 30 min pause κάθε 1h

Κατεργασία αλεσμένης κυτταρίνης σε high shear blending, 15 min



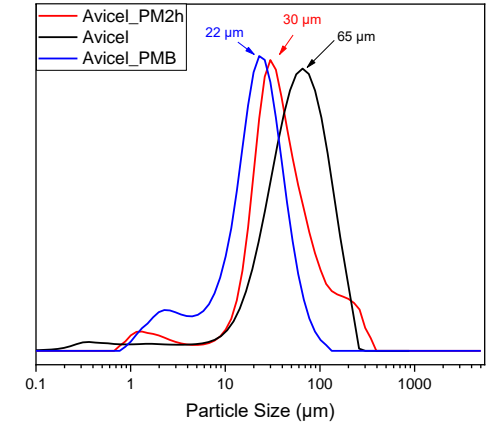
- Δεν έδωσε σταθερό κολλοειδές αιώρημα
- Παρατηρήθηκε μείωση του μεγέθους των σωματιδίων
- Αμορφοποίηση κυτταρίνης μετά την άλεση

SEM

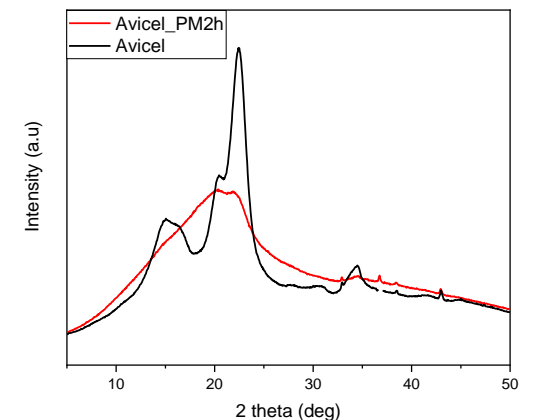


Εικόνα 1.3-5: Εικόνα SEM εμπορικής μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης αλεσμένης σε πλανητικό σφαιρόμυλο για 2h

DLS



XRD



Παραγωγή νανοϊνιδίων κυτταρίνης (CNFs) με μηχανικές μεθόδους

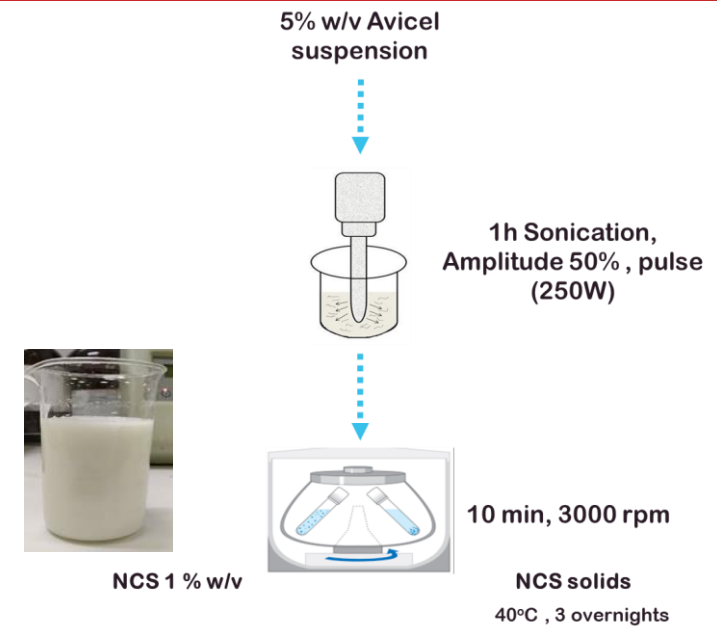
Ultrasonication (NCS)

Παρασκευή κολλοειδών αιωρημάτων νανοκυτταρίνης και μελέτη της επίδρασης στη συγκέντρωση και στο μέγεθος των NCs των εξής παραγόντων:

- ✓ Αρχική συγκέντρωση αιωρήματος κυτταρίνης (2% και 5% w/v)
- ✓ Χρόνος (30 min, 1h, 2h, 3h, 4h)
- ✓ Ισχύς κατεργασίας (30% Ampl, 50% Ampl, 80% Ampl)
- ✓ Τύπος κατεργασίας (Pulse, Continuous)

Χαρακτηρισμοί:

- ✓ Particle Size Distribution (PSD), Zeta Potential
- ✓ XRD
- ✓ SEM
- ✓ TEM

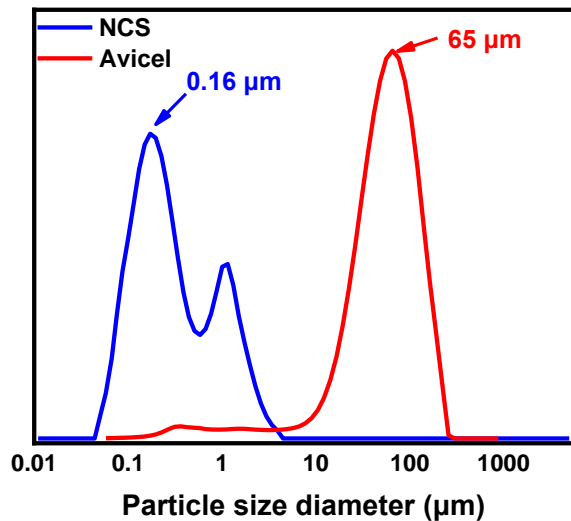


Βέλτιστες συνθήκες παραγωγής Νανοϊνιδίων κυτταρίνης (CNFs):

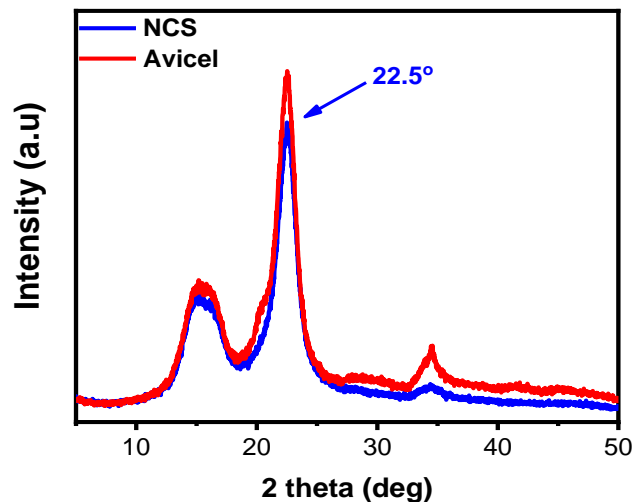
NCS13: 1h Sonication, 50% Ampl, 50% pulse

Ultrasonication (NCS)

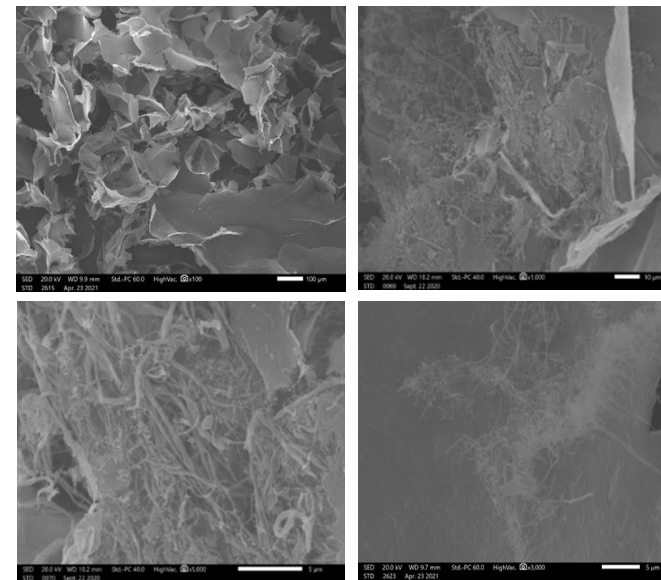
PSD



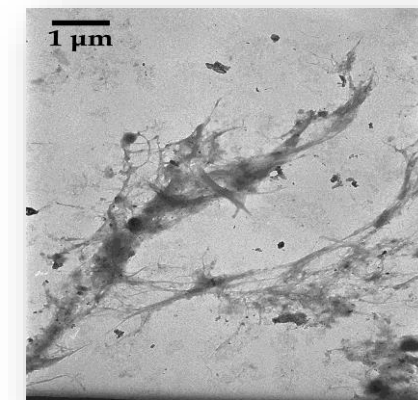
XRD



SEM

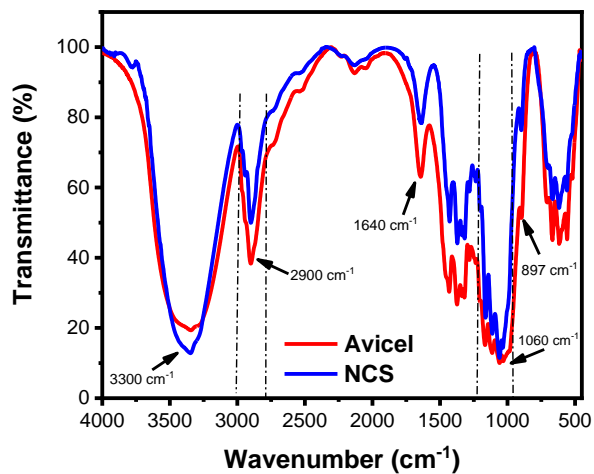


TEM

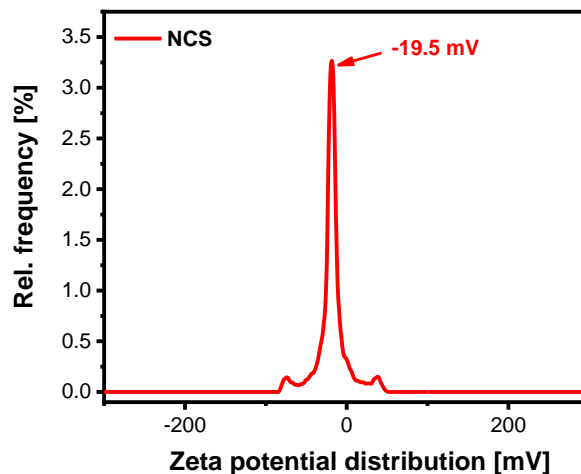


- Nanofibrils of several μm length and width of 200-500 nm

FT-IR



Zeta potential

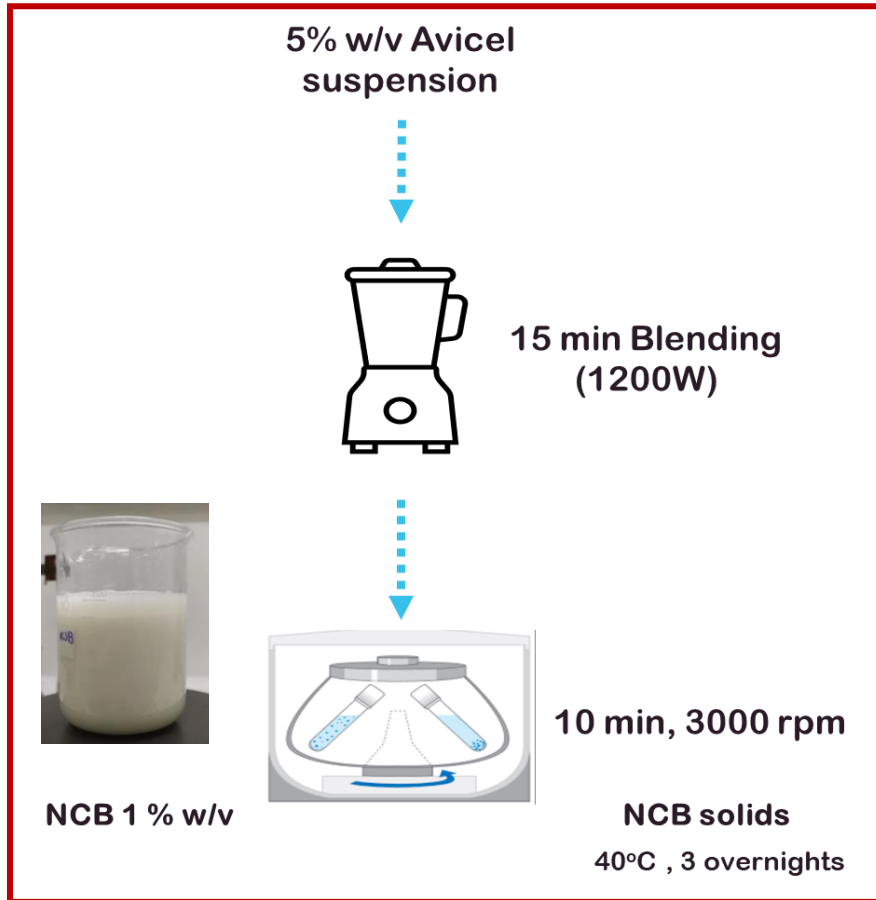


- Fiber width < 300 nm
- Fiber length: several μm
- Sheet like flakes/agglomerates (freeze drying of colloidal suspension)

✓ Successful production of cellulose nanoparticles

Παραγωγή νανοϊνιδίων κυτταρίνης (CNFs) με μηχανικές μεθόδους

High Shear Blender (NCB)

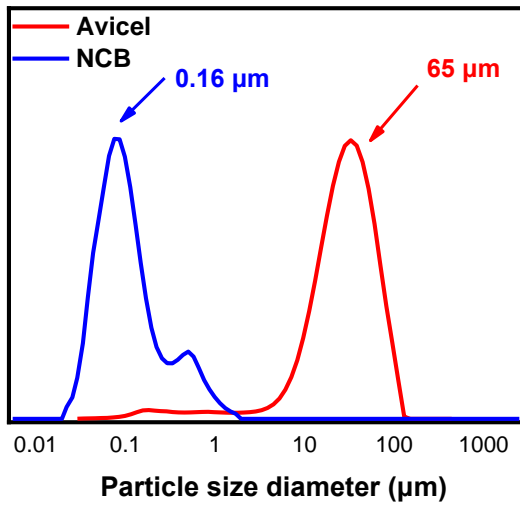


Χαρακτηρισμοί:

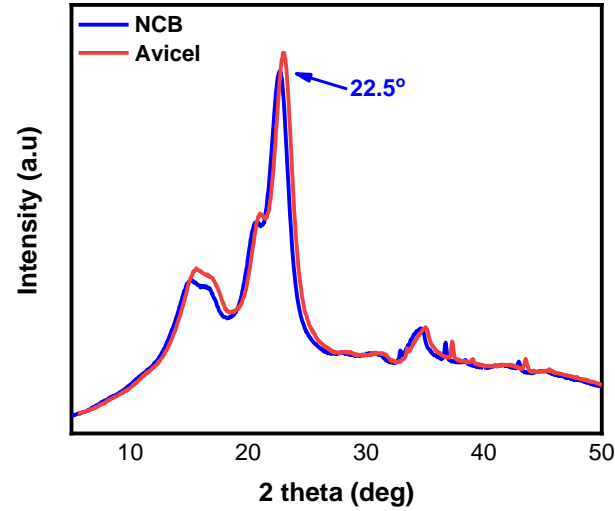
- ✓ Particle Size Distribution (PSD)
- ✓ Zeta Potential
- ✓ XRD
- ✓ SEM
- ✓ TEM

High shear blender (NCB)

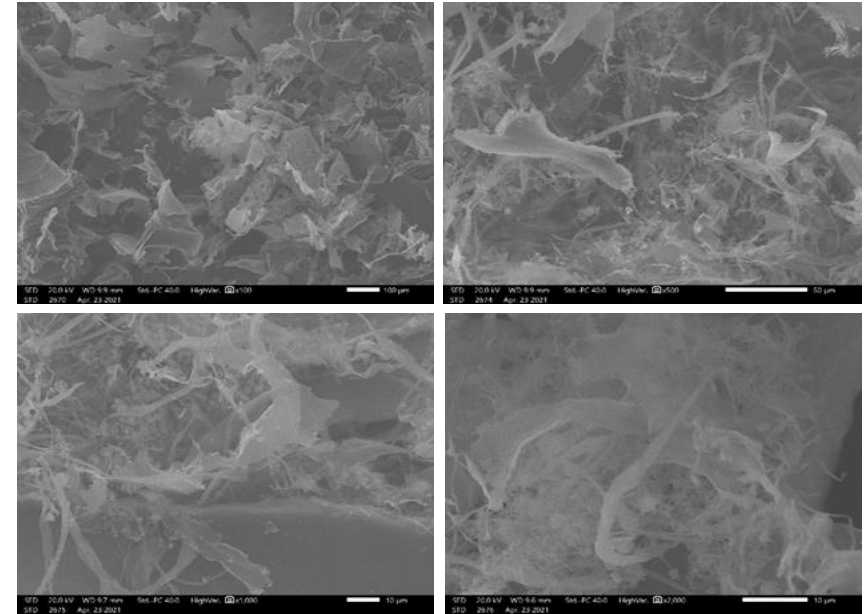
PSD



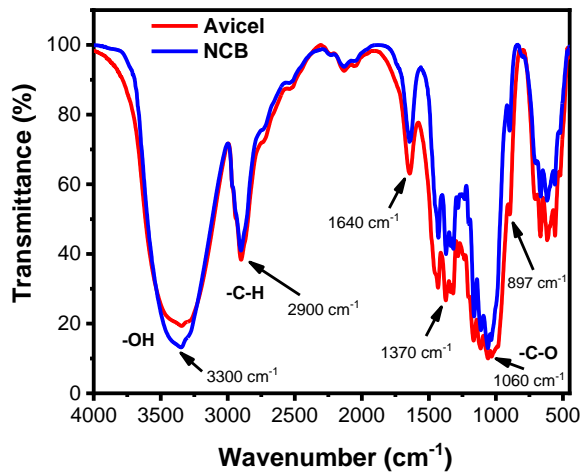
XRD



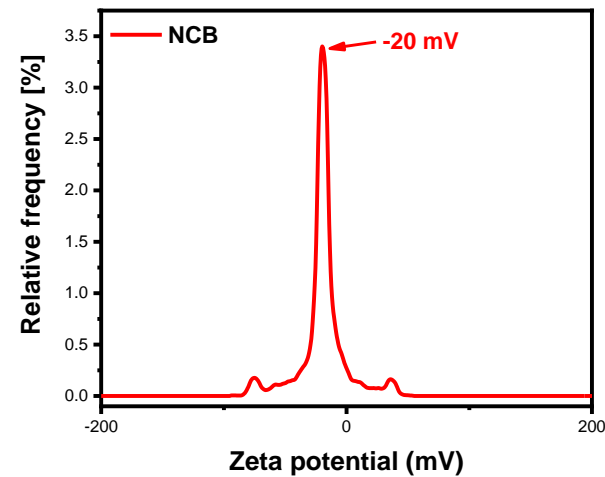
SEM



FT-IR



Zeta potential

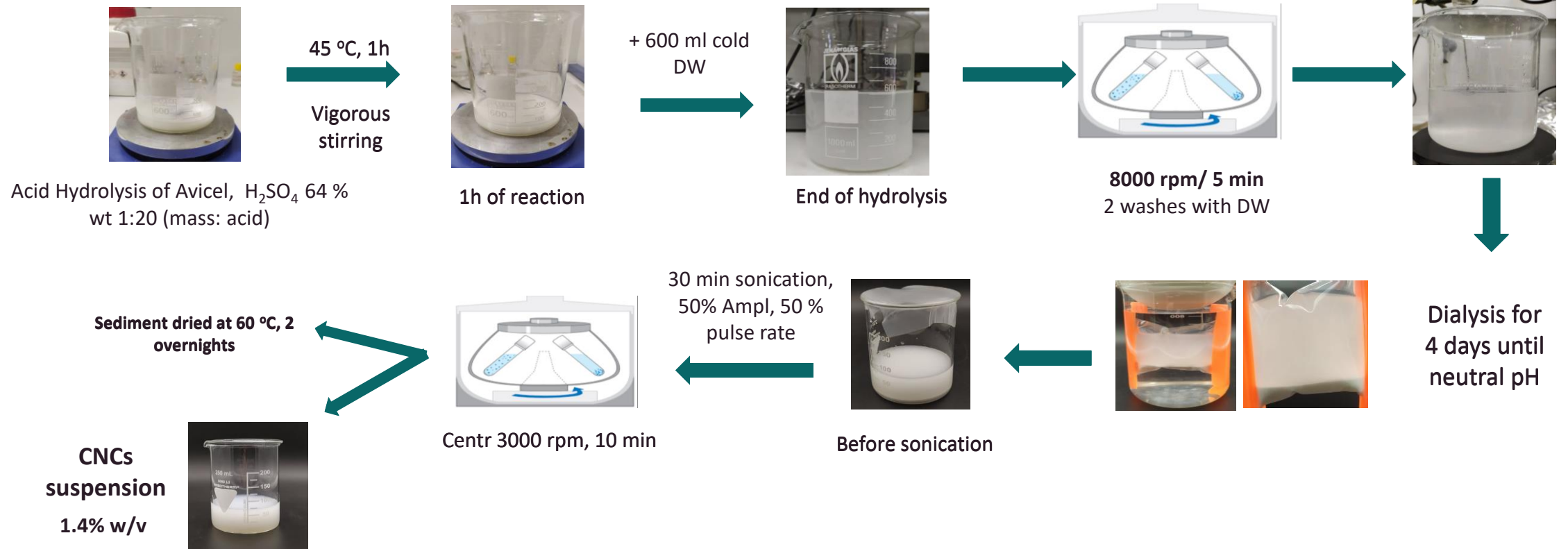


- Fiber length: several μm
- Width: $\sim 150\text{-}600$ nm
- Sheet like flakes/agglomerates - barrier properties

✓ Successful production of cellulose nanoparticles

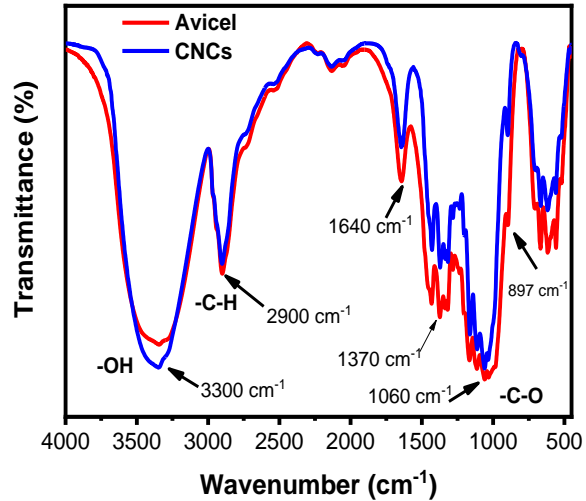
Παραγωγή νανοκρυσταλλικής κυτταρίνης (CNCs) με όξινη υδρόλυση

Acid Hydrolysis of Avicel with H_2SO_4 64 % wt

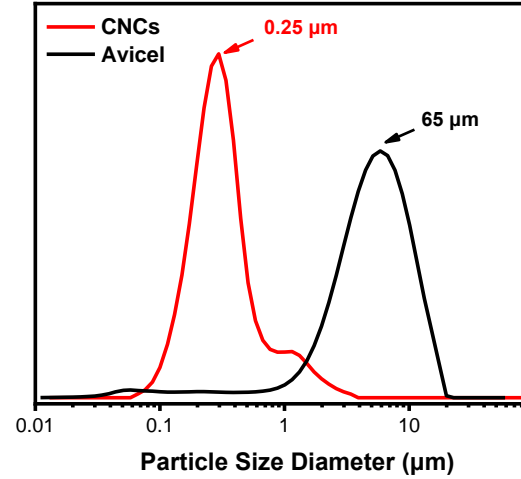


Cellulose Nanocrystals (CNCs) (Acid hydrolysis, 64% wt H₂SO₄)

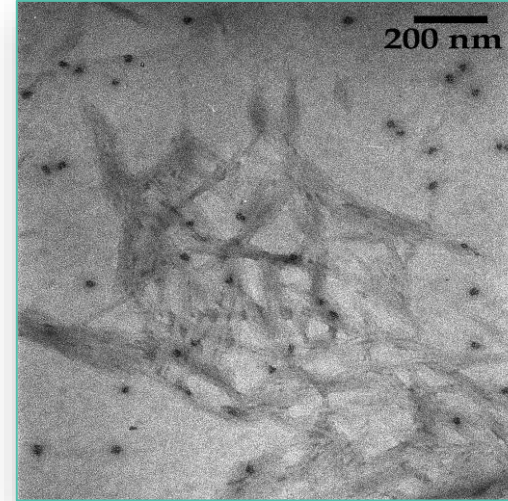
FT-IR



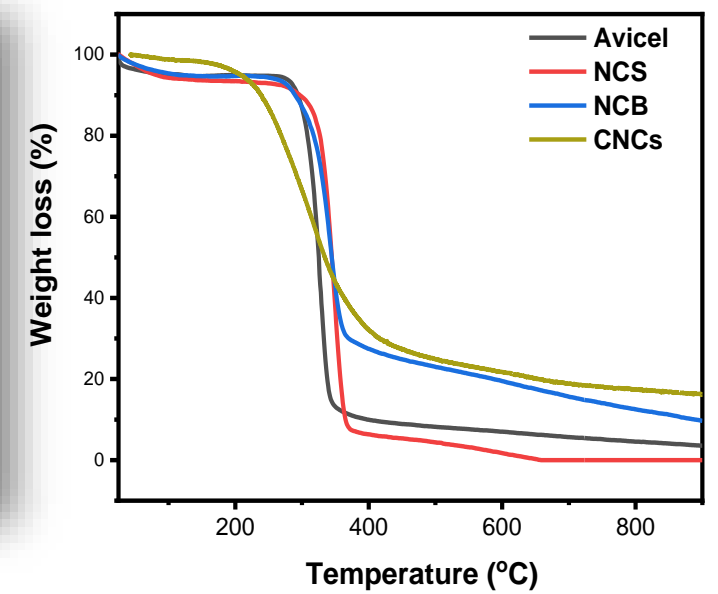
PSD



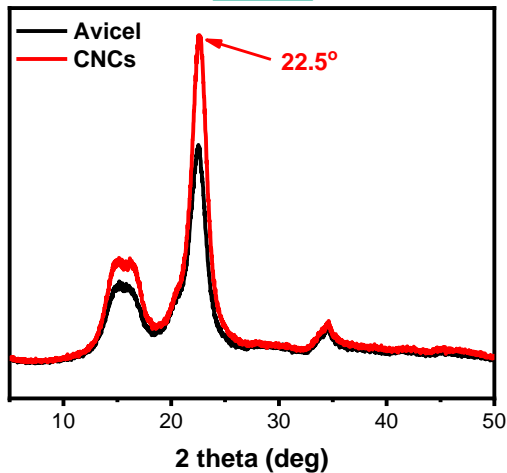
TEM



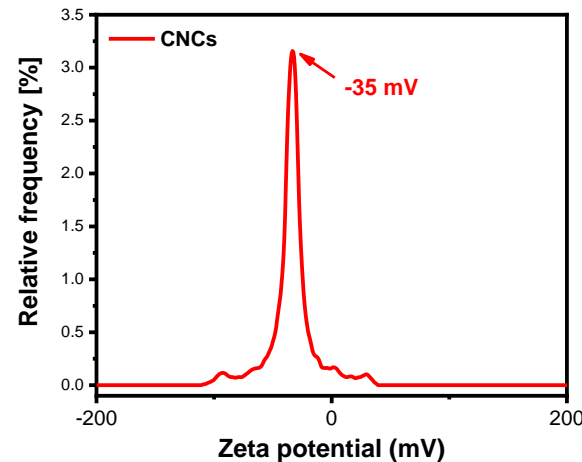
TGA



XRD



Zeta Potential



Nanowhiskers

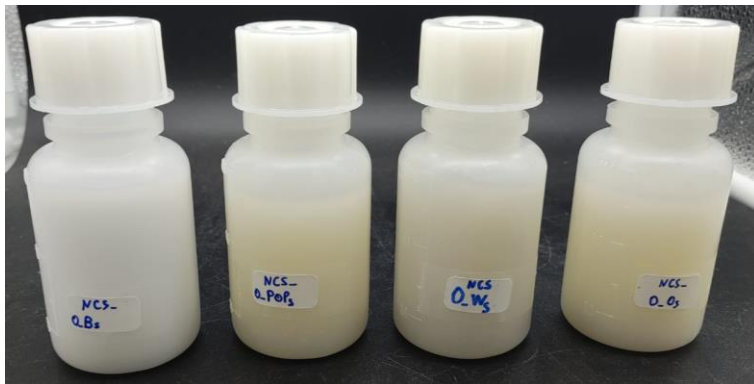
- *Length:* 100-500 nm
- *Width:* 20- 50 nm
- Successful production of cellulose nanocrystals

- ✓NCS,NCB: Similar degradation temperature with microcrystalline cellulose
- ✓CNCs: lower thermal stability due to surface sulfate groups but higher biochar yield

Παραγωγή CNFs και CNCs από την κυτταρίνη που παραλήφθηκε από τις αγροτικές βιομάζες

Νανοϊνίδια Κυτταρίνης (CNFs)

Sonication 1h, 50% Ampl, 50% pulse rate



1. NCS-O_Bs (από Beechwood)
2. NCS-O_Pops (από Poplar)
3. NCS-O_Ws (από wheat straw)
4. NCS-O_Os (από olive)

Νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης (CNCs)

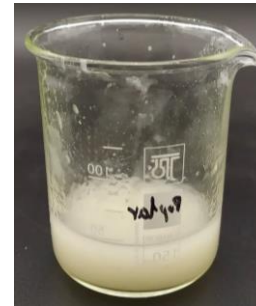
Όξινη υδρόλυση με 64% wt H₂SO₄



CNCs
Avicel



CNCs
Lignocel



CNCs
Poplar



CNCs
Straw



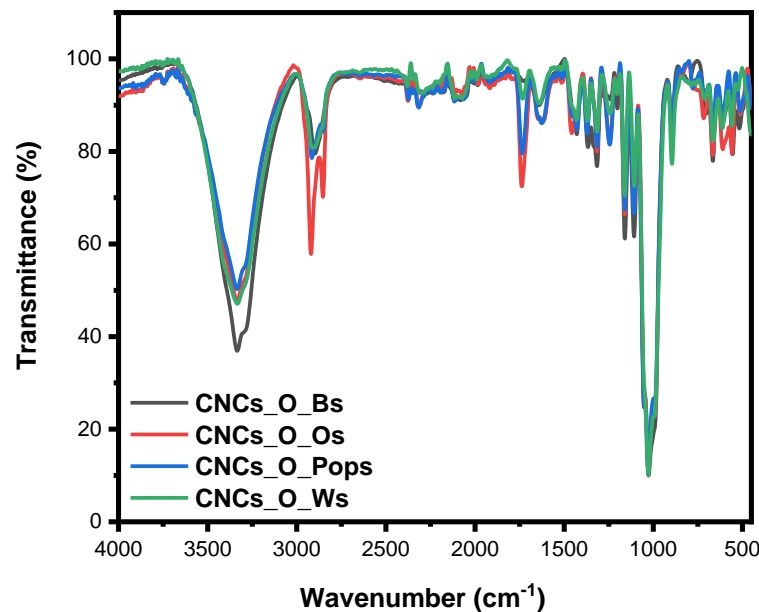
CNCs
Olive

Παραγωγή CNFs και CNCs από την κυτταρίνη που παραλήφθηκε από τις αγροτικές βιομάζες

Χαρακτηρισμοί

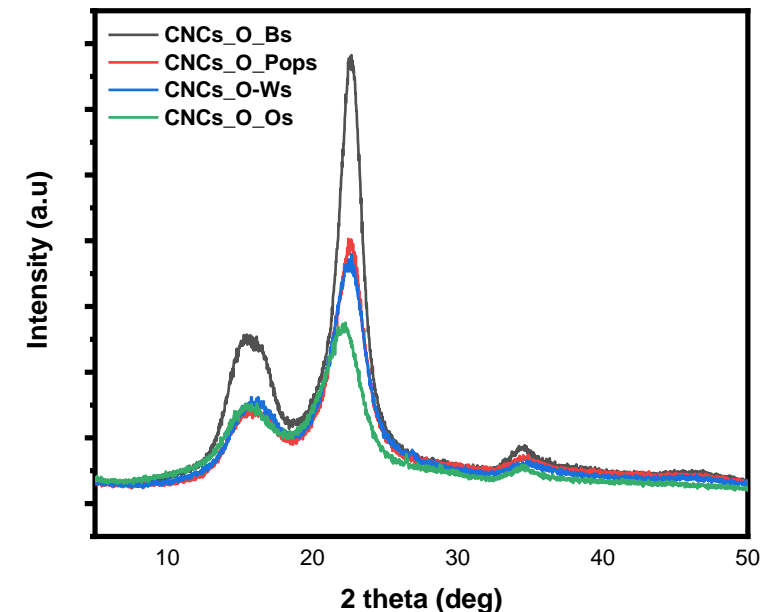
- ✓ FT-IR
- ✓ XRD
- ✓ Particle Size Distribution (PSD)
- ✓ Zeta Potential

FT-IR



✓ Όλες οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις της κυτταρίνης-διατήρηση δομής

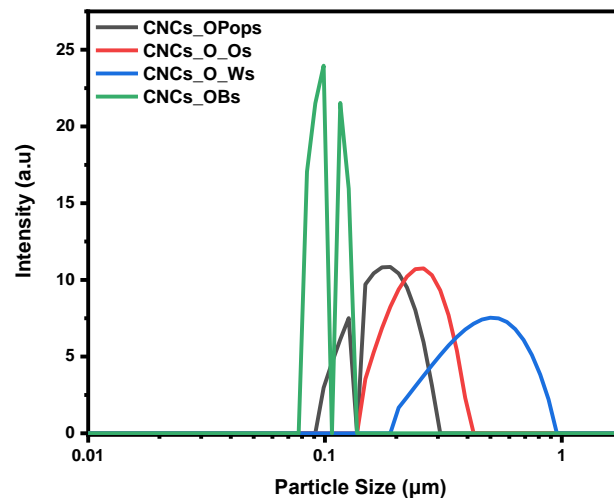
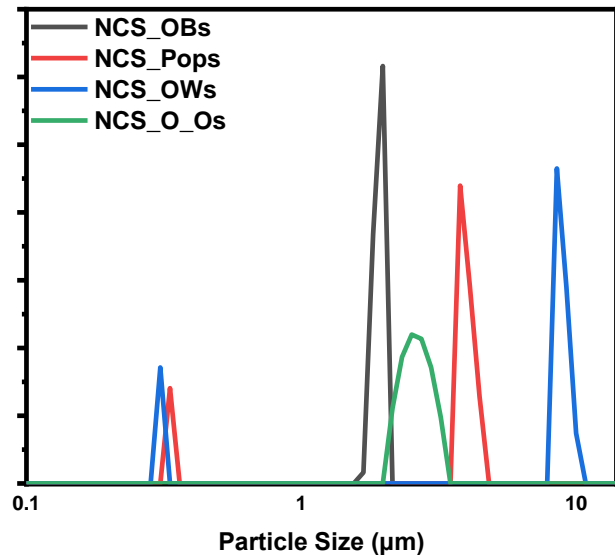
XRD



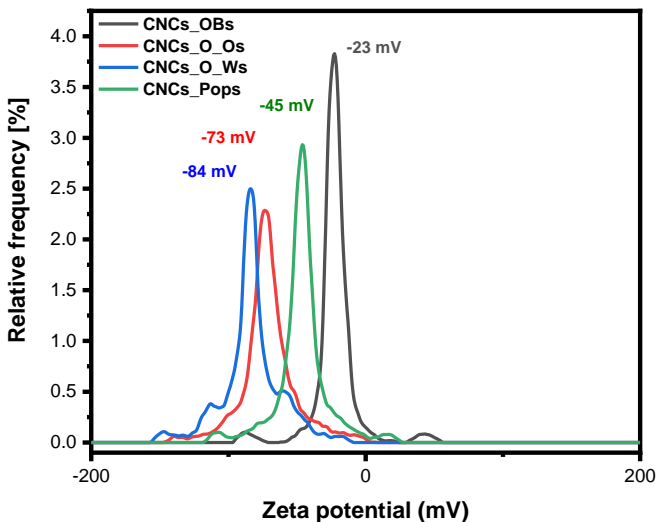
✓ Όλες οι χαρακτηριστικές κρυσταλλικές κορυφές της κυτταρίνης

Παραγωγή CNFs και CNCs από την κυτταρίνη που παραλήφθηκε από τις αγροτικές βιομάζες

PSD



- ✓ Επιτυχής παραγωγή ναοκρυσταλλικής κυτταρίνης
- ✓ Μέγεθος σωματιδίων 80-900 nm
- ✓ Κύριες κορυφές στα 100-250 nm



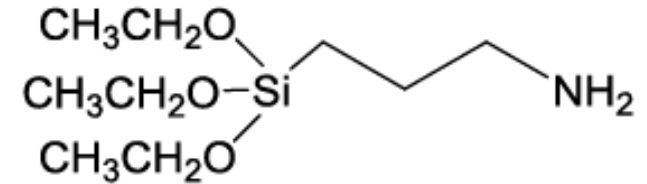
- ✓ Μεγάλες απόλυτες τιμές διαφοράς δυναμικού- Σταθερά κolloειδή αιωρήματα

-Μέγεθος σωματιδίων 0.3- 3.5 μm
-NCS_O_Ws: έως και 8-9 μm - δημιουργία συσσωματωμάτων

Επιφανειακή Τροποποίηση

A) Επιφανειακή τροποποίηση με σιλάνια:

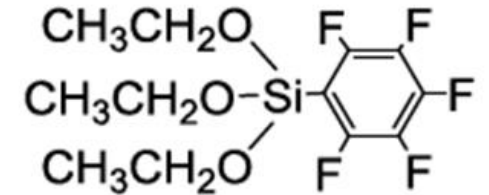
1. 3-(Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) (στις ρητίνες UF)
2. 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxy silane (στις ρητίνες MF)
3. (Pentafluorophenyl)triethoxy silane-to be done (στις ρητίνες MF)



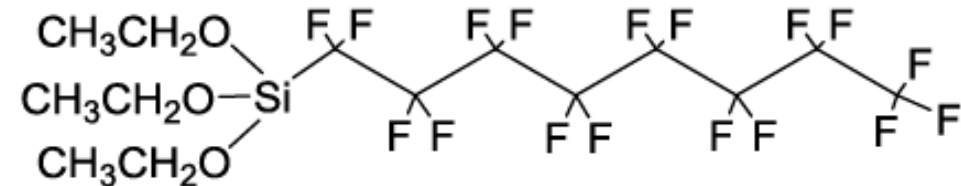
(3-Aminopropyl)triethoxy silane

B) Χαρακτηρισμοί τροποποιημένης κυτταρίνης

1. FT-IR
2. Elemental Analysis
3. SEM/EDS
4. XRD

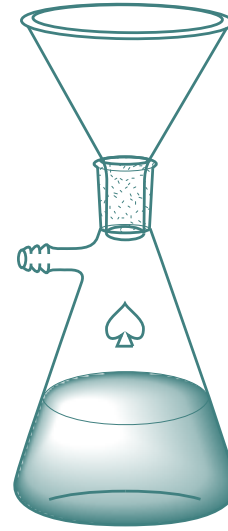
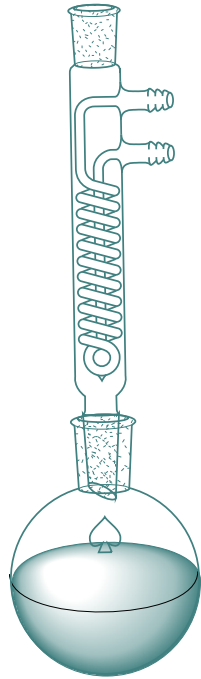
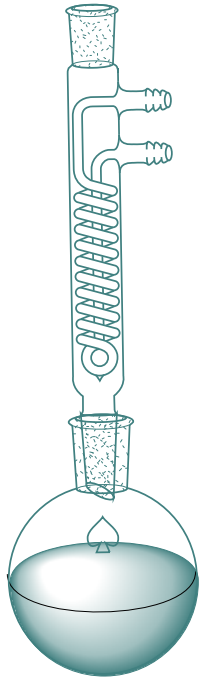


(Pentafluorophenyl)triethoxy silane



(1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl)triethoxy silane

Επιφανειακή Τροποποίηση με APTES



1. EtOH/H₂O 80:20
2. Microcrystalline Cellulose :APTES (1:4)
3. CH₃COOH μέχρι pH=4

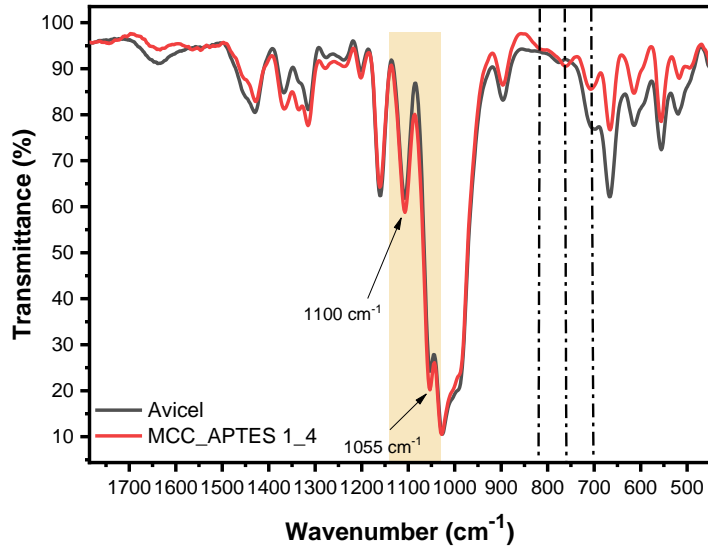
75 °C, 7h

Διήθηση Buchner
Πλύσεις με
απιονισμένο νερό

Παραλαβή
τροποποιημένης
κυτταρίνης (MCC:APTES)
μετά από ξήρανση σε RT
για 72 h

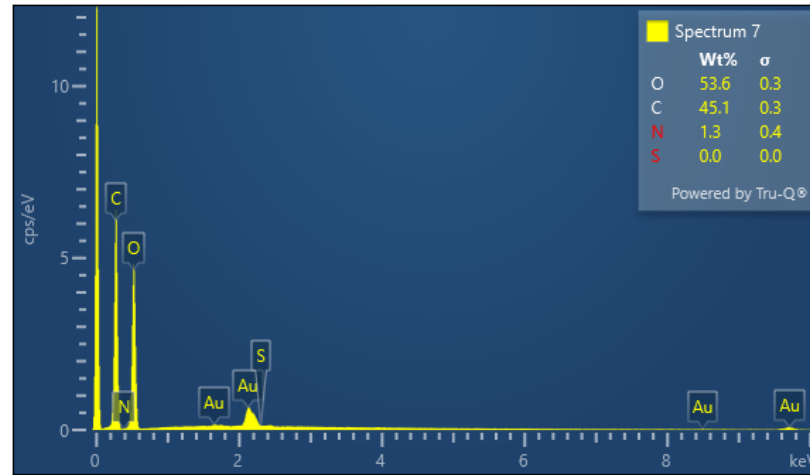
Επιφανειακή Τροποποίηση με APTES

FT-IR



- ✓ Εμφάνιση νέας κορυφής στα 1055 cm⁻¹ - N-H bending vibration of primary amine
- ✓ Εμφάνιση νέας κορυφής στα 780 cm⁻¹, Si-O-C bending
- ✓ Στενότερη κατανομή στα ~3500 cm⁻¹- λιγότερες ελεύθερες -OH ομάδες μετά την τροποποίηση
- ✓ Αύξηση έντασης απορρόφησης στα 1100 cm⁻¹, χαρακτηριστική των Si-O-CH₃ ομάδων

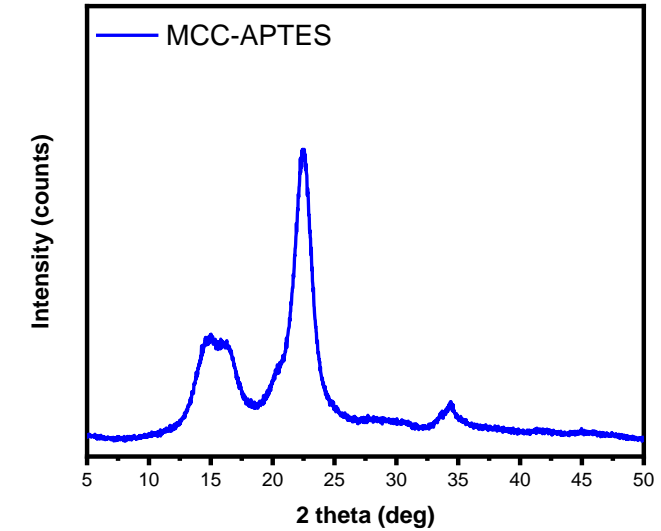
EDS



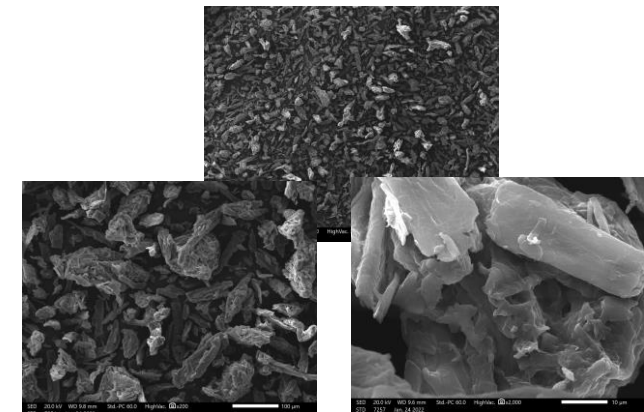
Elemental Analysis

Name	Weight (mg)	N%	C %	H %	S %	O %
Avicel	1.05	0	40.533	5.719	0	53.607
MCC_APTES 1_4	0.94	0.3	42.025	6.322	0	51.354

XRD



SEM





Συμπεράσματα

- ✓ Επιτυχής απομόνωση και παραλαβή καθαρής κρυσταλλικής κυτταρίνης από 4 διαφορετικές πηγές Βιομάζες(οξιιά, λεύκα, ελιά, άχυρο) έπειτα από βελτιστοποίηση
 - ✓ Βελτιστοποίηση και παραγωγή νανοϊνιδίων κυτταρίνης με χαμηλού κόστους μηχανικές μεθόδους (ultrasonication, high shear blender)
 - ✓ Βελτιστοποίηση και παραγωγή νανοϊνιδίων και νανοκρυστάλλων κυτταρίνης από εμπορικές και αγροτικές πηγές με υποσχόμενες φυσικοχημικές ιδιότητες
 - ✓ Επιτυχής τροποποίηση της κυτταρίνης και των παραγώγων της με σιλάνια
-

Η εργασία υλοποιείται στο πλαίσιο της Δράσης «Ειδικές Δράσεις «Υδατοκαλλιέργειες» - «Βιομηχανικά Υλικά» - «Ανοιχτή Καινοτομία στον Πολιτισμό» που συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ) της Ευρωπαϊκής Ένωσης και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ 2014-2020) (κωδικός έργου: Τ6ΥΒΠ-00341)



Group

- Dr. Antigoni Margellou
- Dr. Dimitrios Gkiliopoulos
- Dr. Dimitrios Giannakoudakis
- Dr. Sophia Tsoumachidou
- Xristina Pappa, PhD student
- Kyriazis Rekos, PhD student
- Soultana Ioannidou, PhD student
- Eleni Salonikidou, PhD student
- Georgios Iakovou, PhD student
- Zoi-Lina Koutsogianni, PhD student
- Stylianos Torofias, MSc
- Petros Soldatos, PhD student
- Alexandros Ioannis Karras, MSc
- Athanasia Kotsaridou, PhD student

Collaborators

- E. Athanasiadou, E. Karagiannidis (CHIMAR)
- N. Kehagias (Nanotypos)
- D. Bikiaris (AUTH)
- A. Koutinas (AUA)



Thank you for your attention!