



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

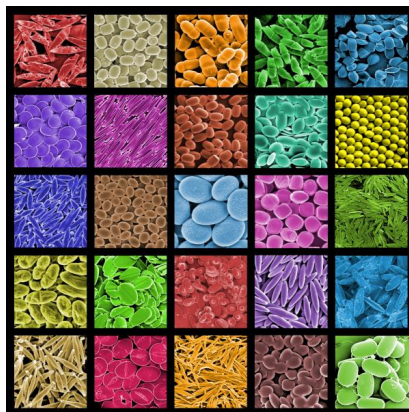
Διαπανεπιστημιακό Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών:
«Διδακτική της Χημείας και Νέες Εκπαιδευτικές Τεχνολογίες»

Κατεύθυνση:

«Σύγχρονες μέθοδοι διδασκαλίας της Χημείας»

Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης:

**Πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων Ag υποβοηθούμενη
από μέλι και εφαρμογή τους στην παρασκευή
νανοσύνθετης πολυαιθυλενογλυκόλης**



Κοσμίδου Έλενα

Χημικός

Θεσσαλονίκη, Ιανουάριος 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Διαπανεπιστημιακό Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών

“Διδακτική της Χημείας και Νέες Εκπαιδευτικές Τεχνολογίες”

Κατεύθυνση: “Σύγχρονες Μέθοδοι Διδασκαλίας της Χημείας”

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων Ag υποβοηθούμενη
από μέλι και εφαρμογή τους στην παρασκευή
νανοσύνθετης πολυαιθυλενογλυκόλης**

Κοσμίδου Έλενα

Χημικός

Θεσσαλονίκη, Ιανουάριος 2014

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Διαπανεπιστημιακού – Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών « Διδακτική της Χημείας και Νέες Εκπαιδευτικές Τεχνολογίες» (Δι.Χη.Ν.Ε.Τ.) με σκοπό τη σύνθεση και τον χαρακτηρισμό νανοσωματιδίων Ag και νέων νανοσύνθετων και βιοσυμβατών πολυμερών που έχουν παρασκευασθεί με φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο και τη δυνατότητα πρόσδοσης αντιμικροβιακής δράσης στα νέα πολυμερικά υλικά μέσω της ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων αργύρου. Ο δεύτερος στόχος της παρούσας εργασίας είναι η ενσωμάτωση της διαδικασίας αυτής ως άσκηση στο εργαστήριο των Πολυμερών των προπτυχιακών φοιτητών του Τμήματος Χημείας, καθώς η σύνθεση νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών αποτελεί ένα σύγχρονο, ενδιαφέρον και πολλά υποσχόμενο πεδίο με πολλές εφαρμογές.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η έννοια της νανοτεχνολογίας, οι κυριότερες εφαρμογές της, σε συνδυασμό με τους τομείς της οικονομίας που επηρεάζονται ή πρόκειται να επηρεαστούν βαθύτατα από το αναδυόμενο αυτό πεδίο, καθώς επίσης και οι ανησυχίες που εγείρει σχετικά με την επίδραση που μπορεί να έχει στην ανθρώπινη υγεία, στο περιβάλλον και τις λοιπές κοινωνικές επιπτώσεις που τη συνοδεύουν. Στη συνέχεια, αναδεικνύεται η ανάγκη να ενσωματωθεί η νανοτεχνολογία στην τριτοβάθμια εκπαίδευση, περιγράφονται μερικές από τις κυριότερες προκλήσεις που αντιμετωπίζει η εκπαιδευτική κοινότητα στην εν λόγω προσπάθεια και παρατίθενται οι προτάσεις που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία, ώστε να οικοδομηθεί η νανοεκπαίδευση με το βέλτιστο, δυνατό τρόπο.

Έπειτα, περιγράφεται η πειραματική εφαρμογή της πράσινης σύνθεσης νανοσωματιδίων αργύρου και η εφαρμογή τους στην παρασκευή νανοσύνθετης πολυαιθυλενογλυκόλης. Χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές χαρακτηρισμού για τα ληφθέντα κολλοειδή και εξετάστηκε η αντιβακτηριδιακή δράση της νανοσύνθετης πολυαιθυλενογλυκόλης. Συνεπώς, θεωρήθηκε σκόπιμο να προτείνουμε στο τμήμα Χημείας του Α.Π.Θ. την ενσωμάτωση μίας νέας άσκησης, στο προπτυχιακό εργαστήριο των Πολυμερών, με περιεχόμενο την πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων Ag, υποβοηθούμενη από μέλι και νανοσύνθετης πολυαιθυλενογλυκόλης.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: νανοτεχνολογία, τριτοβάθμια εκπαίδευση, πράσινη σύνθεση, νανοσωματίδια αργύρου, νανοσύνθετη πολυαιθυλενογλυκόλη, αντιβακτηριδιακή δράση

Abstract

The present work presents the concept of nanotechnology, the main applications, coupled with economic sectors affected or will be affected deeply by this emerging field, as well as the concerns raised about the effect it may have on human health, the environment and other social problems that accompany it. Subsequently, the need to incorporate nanotechnology in higher education is highlighted by describing some of the main challenges that the educational community faces in this effort and by listing the recommendations mentioned in the literature in order to build nano-education with the best, possible manner.

Afterwards, we describe the experimental application of green synthesis of silver nanoparticles and their application in nano-composite preparation of polyethylene glycol (PEG). We used various techniques for the obtained colloids' characterization and examined the antibacterial activity of polyethyleneglycol nano-composite. Therefore, it was considered appropriate to recommend to the Department of Chemistry (A.U.Th.), the incorporation of a new exercise in the undergraduate laboratory of Polymer, content honey mediated green synthesis of silver nanoparticles and polyethyleneglycol nanocomposite .

KEYWORDS: nanotechnology, green synthesis, silver nanoparticles, nano-composite polyethylene glycol , antibacterial activity

Περιεχόμενα

<u>1.Επιστήμη και Τεχνολογία στη Νανοκλίμακα</u>	3
<u>1.1 Εισαγωγή</u>	4
<u>1.2 Τι είναι η Νανοτεχνολογία</u>	5
<u>1.3 Εφαρμογές</u>	9
<u>1.3.1 Νανοηλεκτρονική</u>	11
<u>1.3.2 Νανοϊατρική</u>	12
<u>1.3.3 Ενέργεια και περιβάλλον</u>	12
<u>1.3.4 Επιφάνειες και Βερνίκια</u>	13
<u>1.3.5 Βιομηχανία γυαλιού</u>	13
<u>1.3.6 Κλωστοϋφαντουργία</u>	14
<u>1.3.7 Καλλυντικά</u>	14
<u>1.3.8 Αθλητισμός</u>	14
<u>1.4 Κοινωνικές επιπτώσεις και ανησυχίες</u>	15
<u>1.4.1 Επιπτώσεις στην υγεία</u>	16
<u>1.4.2 Επιπτώσεις στο περιβάλλον</u>	19
<u>1.4.3 Κοινωνικές και νομικές επιπτώσεις</u>	20
<u>1.5 Ευρωπαϊκή στρατηγική για τη νανοτεχνολογία</u>	21
<u>1.6 Πράσινη Χημεία</u>	22
<u>1.7 Πράσινη Μηχανική</u>	24
<u>1.8 Πράσινη Νανοτεχνολογία</u>	26
<u>1.8.1 Στόχοι και υποσχέσεις της Πράσινης Νανοτεχνολογίας</u>	26
<u>1.8.2 Η Πράσινη Νανοτεχνολογία στη Φύση</u>	28
<u>2. Οι Νανοεπιστήμες και Νανοτεχνολογίες στην Εκπαίδευση</u>	32
<u>2.1 Εισαγωγή της νανοτεχνολογίας στην τριτοβάθμια εκπαίδευση</u>	33
<u>2.2 Εκπαιδευτικές προκλήσεις</u>	33
<u>2.3 Μεγάλες ιδέες</u>	35
<u>2.3.1 Μεγάλη ιδέα: μέγεθος και κλίμακα</u>	36
<u>2.3.2 Μεγάλη ιδέα:αναλογία επιφάνειας όγκου</u>	37
<u>2.3.3 Μεγάλη ιδέα:επιφανειοδραστική συμπεριφορά</u>	37
<u>2.3.4 Μεγάλη ιδέα:αυτό-οργάνωση/ συναρμολόγηση</u>	38

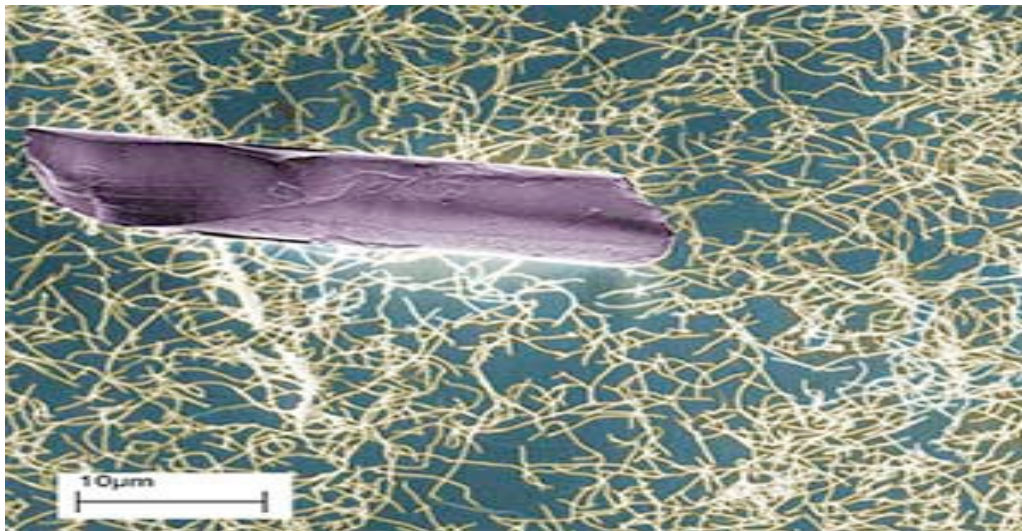
2.3.5 Μεγάλη ιδέα:κβαντική μηχανική.....	38
2.4 Αξιολόγηση 18 προγραμμάτων σπουδών με βάση το πρότυπο P-N-P-A.....	39
2.5 Προτάσεις για την ανάπτυξη της νανοεκπαίδευσης	40
2.6 Εκπαιδευτική πρόταση στο τμήμα Χημείας του Α.Π.Θ.....	44
2.7 Αργυρος και Νανοσωματίδια Αργύρου	47
2.8 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων αργύρου.....	49
2.8.1 Βιοσύνθεση.....	51
2.8.2 Σύνθεση με διαλυτό άμυλο	51
2.8.3 Σύνθεση με καλλιέργεια εντεροβακτηρίων.....	52
2.8.4 Σύνθεση με γ ακτινοβολία και χιτοζάνη	52
2.8.5 Σύνθεση με εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος	52
2.8.6 Σύνθεση με εκχύλιση φύλλων κουμαριάς	53
2.9 Αντιβακτηριδιακή δράση, βιοϊατρικές και άλλες εφαρμογές	53
2.10 Τοξικότητα των νανοσωματιδίων αργύρου.....	55
3. Πειραματικό μέρος.....	57
3.1 Αντιδραστήρια.....	58
3.2 Σύνθεση των νανοσωματιδίων.....	58
3.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού.....	59
3.3.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου με χρήση μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) ..	60
3.3.2 Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού (UV-vis).....	61
3.3.3 Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD).....	63
3.4 Πειραματικά αποτελέσματα.....	67
3.4.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου με χρήση μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) ..	67
3.4.2 Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού (UV-vis).....	69
3.4.3 Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD).....	70
3.4.4 Ανάπτυξη βακτηρίων	72
3.5 Συμπεράσματα-Προτάσεις.....	75
4. Βιβλιογραφία.....	78
4.1 Συμβατική Βιβλιογραφία	79
4.2 Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία.....	84
5. Παράρτημα.....	86
5.1 Πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων Ag υποβοηθούμενη από μέλι και εφαρμογή τους στην παρασκευή νανοσύνθετης PEG.....	87

1.Επιστήμη και Τεχνολογία στη Νανοκλίμακα

1.1 Εισαγωγή

Το πρόθεμα νανο προέρχεται από την ελληνική λέξη νάνος, εκφράζει ένα συντελεστή ίσο με ένα δισεκατομμυριοστό (10^{-9}) και μπορεί να εφαρμοστεί σε μονάδες μέτρησης, όπως στο χρόνο (νανοδευτερόλεπτο, ns), στον όγκο (νανόλιτρο, nl), στη μάζα (νανογραμμάρια, ng) ή στο μήκος (νανόμετρα, nm). Η νανοκλίμακα, συνήθως, αναφέρεται σε ένα μήκος από το ατομικό επίπεδο περίπου 0,1 nm έως 100 nm. Οι νανοδομές ή τα νανοϋλικά είναι μορφές της ύλης στη νανοκλίμακα.

Τα νανοϋλικά έχουν διαστάσεις από 1 έως 100 nm. Για να αντιληφθούμε πόσο μικρό είναι αυτό το μέγεθος, αρκεί να αναλογιστούμε τα εξής: η αναλογία μιας σφαίρας διαμέτρου 1 nm προς μία μπάλα ποδοσφαίρου είναι ίση με την αναλογία της μπάλας ποδοσφαίρου προς τη Γη. Τα γένια ενός άντρα θα έχουν μεγαλώσει ένα νανόμετρο, στο χρόνο που χρειάζεται για να σηκώσει το ξυράφι και να ξυρίσει το πρόσωπό του, τα ανθρώπινα νύχια μεγαλώνουν περίπου ένα νανόμετρο ανά δευτερόλεπτο, ενώ μία τρίχα από το κεφάλι ενός ανθρώπου έχει πάχος περίπου 50.000 - 100.000 nm.



Εικόνα 1.1 Ανθρώπινη τρίχα μαλλιών στην κορυφή ενός δικτύου νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος

Τα νανοϋλικά που παράγονται μπορούν να έχουν μέγεθος νανοκλίμακας σε μία διάσταση (για παράδειγμα, πολύ λεπτές επικαλύψεις επιφανειών), σε δύο διαστάσεις (για παράδειγμα, νανοσύρματα και νανοσωλήνες), ή και στις τρεις διαστάσεις (για παράδειγμα, νανοσωματίδια και κβαντικές τελείες).

Όταν οι διαστάσεις των υλικών μεταφέρονται στη νανοκλίμακα, μπορεί να εμφανίσουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες σε σύγκριση με αυτές που παρουσιάζουν στη μακροκλίμακα. Για παράδειγμα, αδιαφανείς ουσίες γίνονται διαφανείς (χαλκός), αδρανή υλικά γίνονται καταλύτες (λευκόχρυσος), σταθερά υλικά γίνονται εύφλεκτα (αλουμίνιο), στερεά μετατρέπονται σε υγρά σε θερμοκρασία δωματίου (χρυσός), μονωτές γίνονται αγωγοί (πυρίτιο). Δύο είναι οι κύριοι παράγοντες στους οποίους οφείλονται οι διαφορετικές ιδιότητες των υλικών στη νανοκλίμακα, η μεγάλη ενεργός επιφάνεια των νανοσωματιδίων που τα καθιστά χημικά ενεργά και τα κβαντικά φαινόμενα τα οποία στη νανοκλίμακα υπερισχύουν και επιδρούν στην οπτική, ηλεκτρική και μαγνητική συμπεριφορά της ύλης. [67]

1.2 Τι είναι η Νανοτεχνολογία

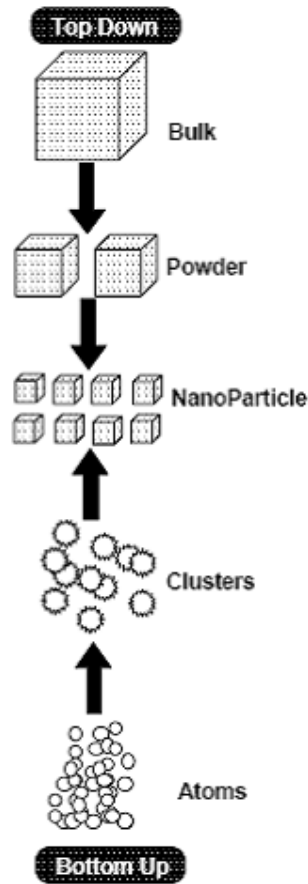
Νανοτεχνολογία είναι η δυνατότητα ελέγχου ή χειρισμού υλικών σε ατομική κλίμακα, με εύρος που εκτείνεται από το 1 έως τα 100nm, με στόχο την παραγωγή δομών με πρωτότυπες ιδιότητες και λειτουργίες που οφείλονται στο μικρό μέγεθός τους, στο σχήμα τους ή στη σύνθεσή τους. Η πρώτη σαφής επιστημονική αναφορά στην νανοτεχνολογία, έγινε το 1959 από τον βραβευμένο με Νόμπελ Φυσικής, φυσικό Richard P. Feynman, κατά την ομιλία του στην Αμερικανική Φυσική Εταιρία, με τίτλο “There’s plenty of Room at the Bottom”, όπου ουσιαστικά εισήγαγε την έννοια της νανοτεχνολογίας, χωρίς όμως να την κατονομάζει. [67]

Ο όρος νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται αναφερόμενος τόσο στη νανοεπιστήμη, όσο και στη νανοτεχνολογία. Η διάκριση μεταξύ αυτών των δύο, έγκειται στο ότι η νανοεπιστήμη αφορά στη μελέτη των φαινομένων και στο χειρισμό των υλικών, ενώ η νανοτεχνολογία αφορά στο σχεδιασμό, στο χαρακτηρισμό, στην παραγωγή και στην εφαρμογή των δομών, συσκευών και

συστημάτων με ελεγχόμενο σχήμα και μέγεθος στη νανοκλίμακα. Στην παρούσα εργασία, όπου αναφέρεται ο όρος νανοτεχνολογία εκφράζει τόσο το κομμάτι της επιστήμης, όσο και της τεχνολογίας στη νανοκλίμακα.

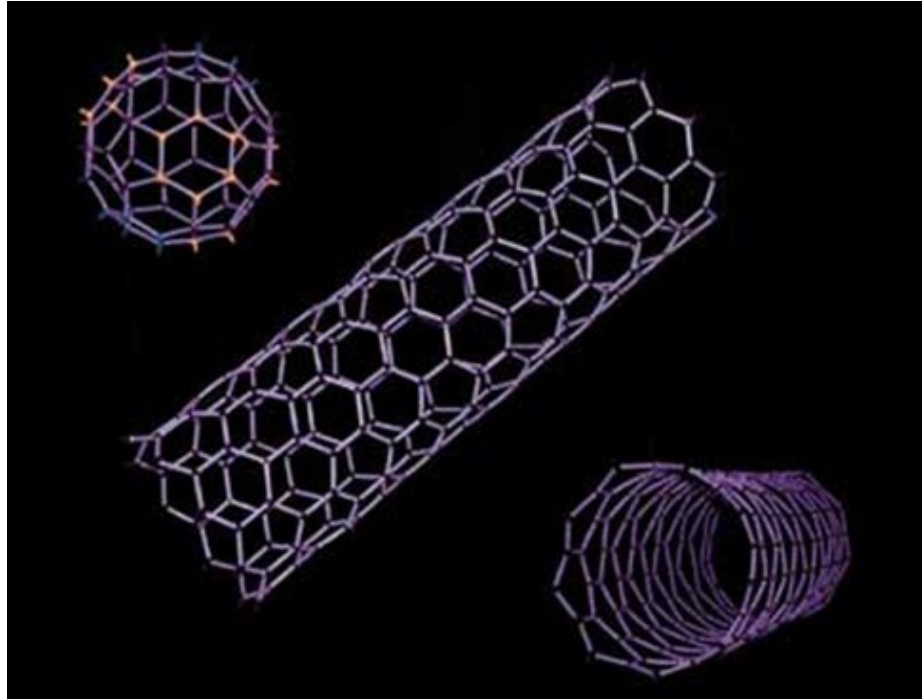
Ο όρος αφορά σε πολλούς επιστημονικούς τομείς όπως η βιολογία, η φυσική ή η χημεία και κάθε επιστημονικό πεδίο ή συνδυασμός αυτών, που ασχολείται με τη σκόπιμη και ελεγχόμενη παραγωγή των νανοδομών. Δεν είναι, δηλαδή, μια μεμονωμένη τεχνολογία ή ένας μεμονωμένος τομέας της έρευνας. Αποτελείται από ομάδες των τεχνολογιών που εφαρμόζονται σε πολλές παραδοσιακές βιομηχανίες και επιτρέπουν τον ακριβή έλεγχο των μεμονωμένων ατόμων και των μορίων, οδηγώντας σε μια πρωτοφανή ικανότητα, σε πολλές διαφορετικές περιοχές, για την ανάπτυξη νέων υλικών, συσκευών ή διαλυμάτων. [67]

Δύο είναι οι κύριες προσεγγίσεις που χρησιμοποιούνται στη νανοτεχνολογία, είτε «από κάτω προς τα πάνω» (Bottom-Up) είτε «από πάνω προς τα κάτω» (Top-Down). Και οι δύο προσεγγίσεις παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη σύγχρονη βιομηχανία και φυσικά στις διαδικασίες της νανοτεχνολογίας. Στην μέθοδο «από κάτω προς τα πάνω» (Bottom-Up approach) οι νανοδομές δημιουργούνται με τη σύναξη ατόμων, την λεγόμενη αυτοσύναξη (self-assembly). Η αυτοσύναξη αναφέρεται στην τάση ορισμένων υλικών να οργανώνονται και να αποκτούν συγκεκριμένες διατάξεις. Στην εν λόγω προσέγγιση συντίθεται το υλικό από το ατομικό ή μοριακό επίπεδο της ύλης μέσω χημικών αντιδράσεων, επιτρέποντας στα στοιχειώδη σωματίδια να μεγαλώνουν σε μέγεθος. Από την άλλη πλευρά, η «από πάνω προς τα κάτω» μέθοδος (Top-Down approach) αναφέρεται στην παρασκευή των νανοϋλικών με επιθυμητό μέγεθος ή σχήμα, μέσω διαδικασιών και μηχανισμών σμίκρυνσης συμπαγών υλικών, ξεκινάει δηλαδή από κάποιο υλικό μεγάλων διαστάσεων που στη συνέχεια τεμαχίζεται σε μικρότερη κλίμακα χρησιμοποιώντας μηχανική, χημική ή άλλη μορφή ενέργειας. [63,64]



Εικόνα 1.2 Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής νανοδομών με Bottom-Up και Top-Down τεχνικές [63]

Δύο εκπληκτικές ανακαλύψεις στον τομέα της νανοτεχνολογίας που συνεισέφεραν αρκετά στην έξαρση του ενθουσιασμού για τη νανοτεχνολογία ήταν η ανακάλυψη των buckyballs (φουλερένια) ή αλλιώς buckminsterfullerenes, τα οποία είναι μόρια με σχήμα μπάλας ποδοσφαίρου αποτελούμενα από 60 άτομα άνθρακα και η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα που αποτελούνται από ένα μακρύ κύλινδρο από άνθρακα και μισό buckyball σε κάθε άκρο του. [62]



Εικόνα 1.3 Φουλερένιο και νανοσωλήνες άνθρακα

Η συνεχής αναζήτηση για σμίκρυνση έχει οδηγήσει σε εργαλεία όπως το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) ή το σαρωτικό μικροσκόπιο σήραγγας (STM). Σε συνδυασμό με άλλες, ανεπτυγμένες τεχνικές χαρακτηρισμού και μετρήσεων, όπως η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων και το μικροσκόπιο διαπερατότητας ηλεκτρονίων (TEM), τα μέσα αυτά επιτρέπουν τον έλεγχο, το χειρισμό και την κατασκευή νανοδομών και νανουλικών με μεγαλύτερη ακρίβεια. Για παράδειγμα, το υψηλής ταχύτητας μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (High-Speed AFM) επιτρέπει τη νανοκατασκευή σε πραγματικό χρόνο, κάτι που δεν ήταν δυνατόπιο πριν. [67]

Η πραγματική πρόοδος κατά τις δύο τελευταίες δεκαετίες οφείλεται στην ανάπτυξη ενός εύρους συμπληρωματικών περιοχών όπως: η ανακάλυψη υλικών όπως οι νανοσωλήνες και τα φουλερένια, η ανάπτυξη τεχνικών για την απεικόνιση και τη διαχείριση των ατομικών και μοριακών διαμορφώσεων σε πραγματικά υλικά, οι εξελίξεις στην αυτο-οργάνωση των υλικών σε μεγαλύτερα λειτουργικά συστήματα και πάνω απ' όλα, η πρόοδος στην υπολογιστική νανοτεχνολογία, δηλαδή, στη μοντελοποίηση και προσομοίωση των πιθανών

νανοϋλικών, συσκευών και εφαρμογών που βασίζονται στη φυσική και τη χημεία. [33]

Πολλές ανεπτυγμένες χώρες αναγνωρίζουν τη Νανοτεχνολογία ως στρατηγική προτεραιότητα και επενδύουν σημαντικά ποσά στην Έρευνα και Τεχνολογική Ανάπτυξη: ενδεικτικά, το 2008 στην Ευρώπη η συνολική κρατική χρηματοδότηση ήταν 2,6 δισεκατομμύρια δολάρια σε σύγκριση με 1,6 δισεκατομμύρια δολάρια στις ΗΠΑ και περίπου 2,8 δισεκατομμύρια δολάρια στην Ασία. Η σημασία της Νανοτεχνολογίας για την βιομηχανία φαίνεται επίσης από τους πόρους που η ίδια η Βιομηχανία διαθέτει για Έρευνα και Τεχνολογική Ανάπτυξη: ενδεικτικά, το 2008 δαπανήθηκαν 1,7 δισεκατομμύρια δολάρια στην Ευρώπη, 2,7 δισεκατομμύρια δολάρια στις ΗΠΑ και 2,8 δισεκατομμύρια δολάρια στην Ασία. [71]

1.3 Εφαρμογές

Ο αναδυόμενος τομέας των νανοεπιστημών και νανοτεχνολογιών περιλαμβάνει τον άμεσο ή έμμεσο χειρισμό και τον έλεγχο των μεμονωμένων ατόμων και μορίων σε λειτουργικές δομές για το σχεδιασμό και τη δημιουργία νέων υλικών, νανομηχανών και νανοσυσκευών με εφαρμογές που μπορούν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό τον κόσμο στον οποίο ζούμε. Από τα καταναλωτικά αγαθά, τα ηλεκτρονικά είδη, τους υπολογιστές, τους αισθητήρες, τη βιοτεχνολογία έως την αεροδιαστημική άμυνα, την ενέργεια, το περιβάλλον και την ιατρική, όλοι οι τομείς της οικονομίας πρόκειται να επηρεαστούν βαθύτατα από τη νανοτεχνολογία. [33]



Εικόνα 1.4 Τα nanoπροϊόντα γύρω μας [65]

Πολλά καινοτόμα προϊόντα βασίζονται στη χρήση των νανοσωματιδίων ή των νανοσωληνών (φουλερένια), ώστε να βελτιώσουν τις ήδη υπάρχουσες ή να προσδώσουν νέες ιδιότητες σε αυτά, όπως για παράδειγμα αντιδιαβρωτικές, αντιηλιακές, μονωτικές ή θερμικές, αντιμικροβιακές, απορρυπαντικές ιδιότητες, ενίσχυση του υδροφίλου ή υδρόφοβου χαρακτήρα, κ.ά. με σε διαφορετικούς κλάδους:

- στη χημική βιομηχανία: νανοδομημένα ενεργά αντιδραστήρια, νανοσωληνές άνθρακα, πολυμερικά νανοσύνθετα
- στη βιομηχανία ηλεκτρονικών: κρυσταλλοτρίοδοι νανοκλίμακος, οθόνες εκπομπής πεδίου με νανοσωληνές άνθρακα, μνήμες MRAM
- στα οπτικά και στα συστήματα απεικόνισης: οπτικά μεγάλης ακριβείας, αντιανακλαστικά στρώματα, LED και διοδικά lasers, μικροσκοπία με διακριτική ικανότητα νανομέτρων
- στην ιατρική: νανοσωματίδια ως μέσα αντίθεσης και μεταφορείς φαρμάκων, νανομεμβράνες για αιμοκάθαρση, νανοδομημένα υλικά ως υποκατάστατα οστού, καρκινική νανοθεραπεία
- στο περιβάλλον: νανοδομημένοι καταλύτες, νανομεμβράνες για συστήματα αποχέτευσης, αντιανακλαστικά επιστρώματα για ηλιακές κυψελίδες,

νανοκυψελίδες καυσίμων, νανοσωματίδια σιδήρου για απολύμανση υπογείων υδάτων, νανοδομημένο οξείδιο του τιτανίου για φωτοκατάλυση

6. στην αυτοκινητοβιομηχανία: νανοεπιστρωμένοι ψεκαστήρες Diesel, νανοδομημένα μείγματα για ελαστικά, νανοσωματίδια ως πρόσθετα Diesel

7. στην κλωστοϋφαντουργία: νανοσωματίδια για απόθεση ρύπων, αντιβακτηριδιακές ιδιότητες και προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία, αερογέλες για θερμική προστασία, κεραμικά νανοσωματίδια για αντίσταση σε εκδορά [71]

Ακολουθούν κάποια ενδεικτικά παραδείγματα των εφαρμογών αυτών.

1.3.1 Νανοηλεκτρονική

Η Νανοηλεκτρονική είναι ο διάδοχος της Μικροηλεκτρονικής, όπου πλέον οι γνώσεις της Νανοτεχνολογίας συνδυάζονται με γνώσεις από την επιστήμη των Υλικών, την Φυσική, την Χημεία και την Ηλεκτρονική, καθιστώντας τη έναν πολύ ελπιδοφόρο επιστημονικό τομέα. Η Νανοηλεκτρονική χρησιμοποιεί τις επιστημονικές μεθόδους που έχουν αναπτυχθεί σε ατομική κλίμακα, με σκοπό τη μείωση του μεγέθους και των επιφανειών των υλικών και κάνει εφικτή την κατασκευή μικρότερων και γρηγορότερων ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και τη δημιουργία νέων διατάξεων, όπως τα νανοτρανζίστορ και οι κβαντικές τελείες. Τα τρανζίστορ νέας γενιάς χρησιμοποιούνται ως δομικά στοιχεία σε ηλεκτρονικά κυκλώματα, καθώς είναι πολύ μικρά σε μέγεθος και μπορούν να ανιχνεύουν την κίνηση του κάθε ηλεκτρονίου ξεχωριστά. Οι κβαντικές τελείες βρίσκουν εφαρμογή στις οπτοηλεκτρονικές συσκευές, στη κβαντική πληροφορική, στην αποθήκευση πληροφοριών (μνήμες RAM) και σε δομικά στοιχεία ημιαγωγών, τα οποία χρησιμοποιούνται στην κατασκευή λέιζερ και φωτοανιχνευτών. [17,76]

1.3.2 Νανοϊατρική

Την πρόοδο στον τομέα της Νανοηλεκτρονικής ακολούθησαν οι εξελίξεις και στον τομέα της υγείας. Η εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στον τομέα αυτόν καλείται νανοϊατρική. Κύριος σκοπός της νανοϊατρικής είναι η βελτίωση της θεραπείας, της διάγνωσης, της απεικόνισης και του ελέγχου των λειτουργιών των βιολογικών συστημάτων, χρησιμοποιώντας τα επιτεύγματα της νανοτεχνολογίας. [24,29] Η νανοτεχνολογία είναι κατάλληλη για τη διάγνωση και τη θεραπεία διαφόρων ασθενειών, επειδή τα νανοσωματίδια που κατασκευάζονται μπορούν να αναγνωρίζουν την ασθένεια σε κυτταρικό επίπεδο, να είναι ορατά στις απεικονιστικές μελέτες και να μεταφέρουν θεραπευτικές ουσίες, όπως φάρμακα αλλά ακόμη και γονίδια και πρωτεΐνες σε κατεστραμμένους ιστούς. Διατάξεις που ανιχνεύουν έγκαιρα την εμφάνιση κάποιου καρκινικού δείκτη στον οργανισμό, μεταφορείς για στοχευμένη και ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων, αποκατάσταση κατεστραμμένων ιστών και νανοχειρουργική πρώιμου σταδίου, είναι ορισμένες μόνο από τις εφαρμογές της Νανοτεχνολογίας στην Υγεία. [20,26]

1.3.3 Ενέργεια και περιβάλλον

Μεγάλες δυνατότητες παρουσιάζουν οι διαφαινόμενες εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στον τομέα της ενέργειας και της προστασίας του περιβάλλοντος, καθώς η αύξηση του πληθυσμού και η αυξανόμενη κατά κεφαλή, ενεργειακή κατανάλωση έχουν ήδη προκαλέσει αρκετές αλλαγές στο κλίμα, τη βιοποικιλότητα και την ποιότητα του αέρα, του νερού και του εδάφους. Οι ενεργειακές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας αφορούν κυρίως τρεις τομείς, την παραγωγή, την αποθήκευση και την εξοικονόμηση ενέργειας. Στον τομέα παραγωγής ενέργειας, η νανοτεχνολογία βρίσκει εφαρμογή στα φωτοβολταϊκά συστήματα, στις κυψέλες καυσίμων και στα θερμοηλεκτρικά συστήματα. Στον τομέα της αποθήκευσης, εφαρμόζεται στις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, στις κυψέλες υδρογόνου και στους υπερπυκνωτές. Τέλος, στον τομέα της εξοικονόμησης ενέργειας η νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται για την αποτελεσματικότερη μόνωση και τον αποδοτικότερο φωτισμό. [39,58,73]

1.3.4 Επιφάνειες και Βερνίκια

Νανοσωματίδια ενσωματώνονται σε διάφορες επιστρώσεις παρέχοντας προστασία από τη διάβρωση, καθώς είναι υδρόφοβες και απωθούν το νερό από τους μεταλλικούς σωλήνες και επίσης προστατεύουν τα μέταλλα από την προσβολή των αλάτων του νερού, ενώ διάφορα νανοπορώδη υλικά προσφέρουν εξαιρετική θερμική μόνωση. [16] Μία σημαντική εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στο νοικοκυριό είναι οι κεραμικές ή γυάλινες επιφάνειες αυτο-καθαρισμού. Επίσης, κεραμικά νανοσωματίδια έχουν βελτιώσει την ομαλότητα και την αντοχή στη θερμότητα του κοινού οικιακού εξοπλισμού, όπως το σίδηρο. [60]

1.3.5 Βιομηχανία γυαλιού

Νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) χρησιμοποιούνται στην επικάλυψη γυάλινων επιφανειών, λόγω των απορρυπαντικών ιδιοτήτων τους. Τα σωματίδια καταλύουν ισχυρές αντιδράσεις που διασπούν οργανικούς ρύπους, πηκτικές οργανικές ενώσεις και βακτηριακές μεμβράνες. Το TiO_2 είναι υδρόφιλο και μπορεί να προσελκύσει τις σταγόνες της βροχής, με τις οποίες στη συνέχεια, ξεπλένει τα σωματίδια ρύπων. Έτσι, η ενσωμάτωση της νανοτεχνολογίας στη βιομηχανία γυαλιού, εισάγει την αυτοκαθαριζόμενη ιδιότητα του γυαλιού. [60] Μια άλλη εφαρμογή είναι τα ανθεκτικά γυαλιά στη φωτιά. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός παρεμβαλλόμενου, μεταξύ των γυάλινων επιφανειών, φύλλο από νανοσωματίδια του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2), το οποίο μετατρέπεται σε μία ασπίδα φωτιάς όταν θερμαίνεται. Επιπρόσθετα, έχουν κατασκευαστεί γυαλιά ηλίου με προστατευτικές και ανακλαστικές υπέρλεπτες επιστρώσεις πολυμερούς ή με ενσωμάτωση νανοσωματιδίων TiO_2 που αποτελούν εξαιρετικά φίλτρα της υπεριώδους ακτινοβολίας. [16]

1.3.6 Κλωστοϋφαντουργία

Η χρήση νανοϊνών χρησιμοποιείται στη δημιουργία μοντέρνων υφασμάτων που είναι ανθεκτικά στο τσαλάκωμα και απωθούν τους λεκέδες ή το νερό. Σήμερα υπάρχουν ενδύματα με νανοϊνες που λειτουργούν ως αντλίες ιδρώτα, απορροφώντας την υγρασία του σώματος και εξωθώντας την στην επιφάνεια του ενδύματος ώστε να στεγνώσει γρηγορότερα, καθώς και υφάσματα με μεγαλύτερη αντοχή στο πλύσιμο ή με ενσωματωμένα φίλτρα της της υπεριώδους ακτινοβολίας (TiO_2). Κατασκευαστές ενδυμάτων έχουν ενσωματώσει τα νανοσωματίδια σε υφάσματα για κάλτσες, ώστε να εκμεταλλευτούν την αντιβακτηριακή δράση τους για την εξουδετέρωση των οσμών που σχηματίζουν τα βακτήρια. [5]

1.3.7 Καλλυντικά

Τα νανοσωματίδια χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά σε διάφορα καλλυντικά προϊόντα, λόγω της αντιμικροβιακής τους δράσης και διάφορες αντιρυτιδικές κρέμες χρησιμοποιούν νανοπολυμερικές κάψουλες για τη μεταφορά δραστικών ουσιών, όπως οι βιταμίνες. Ένα άλλο πεδίο εφαρμογής είναι τα αντιηλιακά με βάση ανόργανα νανοσωματίδια όπως το διοξείδιο του τιτανίου που, όπως προαναφέρθηκε αποτελεί φίλτρο της UV ακτινοβολίας. [60] Επιπλέον, έχουν κατασκευαστεί ενισχυμένες οδοντόκρεμες που περιέχουν νανοσκοπικούς κρυστάλλους ($Ca_5(PO_4)_3OH$), που είναι το κύριο συστατικό στη φυσική οδοντίνη και σχηματίζουν ένα προστατευτικό στρώμα, ώστε να είναι πιο αποτελεσματικές σε ευαίσθητα δόντια. [16,21]

1.3.8 Αθλητισμός

Έχουν κατασκευαστεί ρακέτες του τένις και ρόπαλα του μπίτζμπολ ενισχυμένα με νανοσωλήνες άνθρακα, που τα καθιστούν ελαφρύτερα και πιο αποδοτικά. Άλλη εφαρμογή είναι τα μπαλάκια του τένις με νανοτεχνολογικά βελτιωμένες ιδιότητες, όπως η μείωση της διαπερατότητας του αέρα,

διατηρώντας την πίεση τους για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και επομένως αυξημένη διάρκεια ζωής. [16] Άλλα αντικείμενα είναι οι πετσέτες αθλητισμού, τα χαλάκια για τη γιόγκα, στρώματα για άσκηση στα οποία χρησιμοποιούνται νανοσωματίδια με αντιμικροβιακές ιδιότητες για την πρόληψη από ασθένειες που προκαλούνται από βακτήρια, όπως ο ανθεκτικός στη μεθικιλίνη χρυσίζων σταφυλόκοκκος (κοινώς γνωστός ως MRSA). [60]

1.4 Κοινωνικές επιπτώσεις και ανησυχίες

Τα αναδυόμενα πεδία της νανοεπιστήμης και νανοτεχνολογίας υπόσχονται να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό την κοινωνία με την αξιοποίηση των μοναδικών ιδιοτήτων της ύλης που συναντούμε στη νανοκλίμακα. Νέες πληροφορίες και τεχνολογίες που απορρέουν από την έρευνα των νανοεπιστημών θα έχουν ευρείες κοινωνικές επιπτώσεις σε πολλούς τομείς, συμπεριλαμβανομένης της υγειονομικής περίθαλψης, της γεωργίας, των τροφίμων, του νερού, της ενέργειας και του περιβάλλοντος. [43] Εκτιμάται ότι περισσότερα από 1.300 προϊόντα διαφορετικών εταιρειών και κατηγοριών περιέχουν νανοσωματίδια και παρ' όλο που δεν είναι υποχρεωτική η αναγραφή της ύπαρξης των νανοσωματιδίων στη συσκευασία τους, οι περισσότερες εταιρείες κάνουν αναφορά σε αυτά, καθώς θεωρείται ότι αποτελούν μια καινοτομία που μεταφράζεται σε «πόλο έλξης» για τους καταναλωτές. Υπάρχει μια ηλεκτρονική βάση δεδομένων που έχει αναπτυχθεί στις ΗΠΑ και στην οποία γίνεται απογραφή των νανοπροϊόντων που κυκλοφορούν στη διεθνή αγορά (<http://www.nanotechproject.org>) – αρκετά από αυτά τα προϊόντα υπάρχουν σίγουρα και στη χώρα μας. [56]

Τα κύρια υλικά από τα οποία προέρχονται τα νανοσωματίδια



Εικόνα 1.5 Τα κύρια υλικά από τα οποία προέρχονται τα νανοσωματίδια [56]

Καθώς το εύρος των ποικίλων τύπων νανοσωματιδίων και των εφαρμογών τους ολοένα αυξάνεται, καθίσταται σαφές ότι, πρέπει να γίνουν κατανοητές οι πιθανές τοξικές ιδιότητες των νέων υλικών και να αξιολογηθούν λεπτομερώς οι παράγοντες που επηρεάζουν την βιοσυμβατότητα τους. Τα νανοσωματίδια, λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους, έχουν σχεδόν απεριόριστη πρόσβαση στον ανθρώπινο οργανισμό και αρνητικές επιπτώσεις στην περιβαλλοντική ρύπανση.

1.4.1 Επιπτώσεις στην υγεία

Ορισμένα νανοσωματίδια βρίσκονται ήδη σε μεγάλο ποσοστό στον αέρα που αναπνέουμε, λόγω της καύσης των ορυκτών καυσίμων και των καυσαερίων από τα οχήματα. Οι επιστήμονες έχουν διαπιστώσει ότι τα σωματίδια ρύπων από την κυκλοφορία και τη βιομηχανία μπορούν να εισέλθουν στην κυκλοφορία του αίματος και στον εγκέφαλο μέσω της εισπνοής. Σε υψηλά ποσοστά έκθεσης, τα σωματίδια αυτά πιθανολογείται ότι είναι τοξικά και μπορούν να επιδεινώσουν τις καρδιακές παθήσεις, το άσθμα και άλλες

αναπνευστικές παθήσεις. Η ραγδαία ανάπτυξη των νανοτεχνολογιών είναι πιθανό να αποτελέσει ακόμη μία πηγή έκθεσης σε σωματίδια νανομεγέθους, επομένως είναι πολύ σημαντικό να αξιολογηθεί το τοξικολογικό δυναμικό των νανοϋλικών, τόσο στον άνθρωπο (καταναλωτές, εργαζόμενοι, γενικός πληθυσμός), όσο και στο περιβάλλον.



Εικόνα 1.6 Τα νανοσωματίδια έχουν μπει στην καθημερινή μας ζωή χωρίς να γνωρίζουμε τις επιπτώσεις τους στην υγεία μας [56]

Υπάρχουν τέσσερις τρόποι εισόδου των νανοσωματιδίων στο ανθρώπινο σώμα: μέσω της εισπνοής, της κατάποσης, της απορρόφησης του δέρματος ή μέσω σκόπιμης ένεσης κατά τη διάρκεια ιατρικών διαδικασιών. Από τη στιγμή που θα εισέλθουν στο σώμα, είναι ιδιαίτερα κινητικά και υπερνικούν ακόμη και βιολογικούς φραγμούς, όπως ο αιματοεγκεφαλικός φραγμός. Το πώς συμπεριφέρονται στο εσωτερικό του οργανισμού είναι ένα από τα μεγάλα θέματα που πρέπει να επιλυθούν. [15]

Η συμπεριφορά των νανοσωματιδίων είναι μία συνάρτηση του μεγέθους, του σχήματος και της επιφανειακής δραστηριότητάς τους με τον περιβάλλοντα ιστό. Θα μπορούσαν να προκαλέσουν «υπερφόρτωση» σε φαγοκύτταρα, τα κύτταρα που προσλαμβάνουν και καταστρέφουν ξένες ουσίες, πυροδοτώντας έτσι αντιδράσεις στο στρες που οδηγούν σε φλεγμονή και να αποδυναμώσουν

την άμυνα του οργανισμού έναντι άλλων παθογόνων. Κάποια νανοσωματίδια μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το DNA των κυττάρων, προκαλώντας οξειδώσεις και επεμβαίνοντας στην φυσιολογική κυτταρική λειτουργία. Πιθανές επιπλοκές της υγείας περιλαμβάνουν άσθμα, βρογχίτιδα, καρκίνο στο ήπαρ, στο παχύ έντερο και στους πνεύμονες κλπ. Οι επιπτώσεις αυτές μπορούν να μειωθούν με κατάλληλη τροποποίηση των επικαλύψεων των νανοϋλικών, ώστε να αλληλεπιδρούν λιγότερο με τα κύτταρα και τον οργανισμό ή να αποβάλλονται σε σύντομο χρονικό διάστημα από αυτόν. [1,2]

Εκτός από το τι συμβαίνει από τη συσσώρευση των μη ή αργά διασπώμενων νανοσωματιδίων σε όργανα, μια άλλη ανησυχία είναι η πιθανή αλληλεπίδραση τους με βιολογικές διεργασίες στο εσωτερικό του σώματος: λόγω της μεγάλης επιφάνειάς τους, τα νανοσωματίδια κατά την έκθεση σε ιστούς και υγρά αμέσως θα απορροφήσουν πάνω στην επιφάνεια τους, μερικά από τα μακρομόρια που θα συναντήσουν, κάτι το οποίο πιθανόν να επηρεάσει τους ρυθμιστικούς μηχανισμούς των ενζύμων και άλλων πρωτεϊνών. Σε μία προσπάθεια να γίνει εκτίμηση του κινδύνου των νανοσωματιδίων, έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές σε αρουραίους και κουνέλια. Τα δεδομένα αυτά μπορούν να προσφέρουν ένα ασφαλές περιθώριο σχετικά με την ανθρώπινη έκθεση, ωστόσο, η προέκταση των αποτελεσμάτων αυτών στον άνθρωπο δεν είναι απλή διαδικασία, καθώς το ανοσοποιητικό σύστημα των αρουραίων είναι περισσότερο ενεργό από ότι των μεγαλύτερων θηλαστικών και των ανθρώπων.

Τα νανοσωματίδια τα οποία αιωρούνται είναι αυτά που πρέπει να τεθούν κυρίως στο «μικροσκόπιο» της επιστήμης σε ό,τι αφορά τις επιπτώσεις τους στην υγεία. Και αυτό διότι, όπως εξηγεί ο επίκουρος καθηγητής του Πανεπιστημίου Αιγαίου κ. Γ. Μπίσκος, η σύνθεση νανοσωματιδίων γίνεται σε αρκετές περιπτώσεις σε αέριο περιβάλλον. «Φανταστείτε σε επίπεδο βιομηχανίας να υπάρξει διαρροή ενός αερίου που περιέχει νανοσωματίδια. Μπορούν να τεθούν σε κίνδυνο τόσο οι εργαζόμενοι της βιομηχανίας, όσο και οι κάτοικοι της ευρύτερης περιοχής, δεδομένου ότι τα αιωρούμενα νανοσωματίδια μπορούν να “ταξιδέψουν” σε μεγάλες αποστάσεις και να διεισδύσουν εύκολα στον οργανισμό. Και σε αυτό το σημείο τίθεται ένα επιπλέον ζήτημα. Ο καταναλωτής μπορεί, αν το επιλέξει να μη φάει ή να μη βάλει στο δέρμα του ένα προϊόν που περιέχει νανοσωματίδια. Με τα

αιωρούμενα νανοσωματίδια δεν είναι όμως το ίδιο. Δεν μπορούμε να ζητήσουμε από έναν άνθρωπο να μην αναπνέει, σε περίπτωση που υπάρξει διαρροή τους στην ατμόσφαιρα». [56]

1.4.2 Επιπτώσεις στο περιβάλλον

Ένα άλλο ζήτημα που πρέπει να μελετηθεί εκτενώς είναι η αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων με το περιβάλλον, καθώς τα προϊόντα που τα περιέχουν, αργά ή γρήγορα, θα πρέπει να ανακυκλωθούν ή να διατεθούν ως απόβλητα. Οι κυριότερες ανησυχίες αφορούν στην πιθανότητα να εισέλθουν τα σωματίδια στην τροφική αλυσίδα, λόγω του «αόρατου» μεγέθους τους, προκαλώντας αρχικά ζημιά στα φυτά και τα ζώα και τελικά να αποβούν επικίνδυνα για τον άνθρωπο. Ανησυχίες υπάρχουν και λόγω της μεγάλης επιφάνειας και δραστικότητας των σωματιδίων, που θα μπορούσαν να διευκολύνουν τη μεταφορά τους στο περιβάλλον κατά την αλληλεπίδραση τους με άλλα στοιχεία που υπάρχουν στο έδαφος, το νερό και τον αέρα. [32]

Μάλλον είναι βάσιμος ο φόβος ότι τα νανοσωματίδια ενδέχεται να έχουν και ανεπιθύμητες επιδράσεις στον άνθρωπο και στο περιβάλλον. Εν τούτοις, φαίνεται ότι ο κίνδυνος μπορεί να διατηρηθεί υπό έλεγχο, δεδομένου ότι τα νανοσωματίδια στη φύση είναι εξαιρετικά «κολλώδη». Αυτό σημαίνει ότι, σχηματίζουν πολύ γρήγορα μεγάλα συσσωματώματα, τα οποία ναί μεν, δε δημιουργούν προβλήματα στο ανθρώπινο σώμα, δεν ισχύει όμως το ίδιο και για το περιβάλλον. Για να εκτιμηθούν, λοιπόν, σωστά οι κίνδυνοι που προαναφέρθηκαν, θα πρέπει να αξιολογηθεί ο κύκλος ζωής αυτών των νανοϋλικών στο σύνολό του, συμπεριλαμβανομένης της κατασκευής, της αποθήκευσης και διανομής τους, των εφαρμογών ή της πιθανής κατάχρησης και της διάθεσης τους στο περιβάλλον, καθώς οι συνέπειες μπορεί να ποικίλλουν στα διαφορετικά στάδια του κύκλου ζωής των προϊόντων. [1,67]

1.4.3 Κοινωνικές και νομικές επιπτώσεις

Μία μεγάλη ομάδα ανησυχιών αφορά στα νομικά προβλήματα που μπορεί να προκύψουν, όπως η πνευματικής ιδιοκτησία, η ορθότητα των επιστημονικών αποτελεσμάτων και η εμπιστοσύνη των πολιτών προς αυτά, η χρήση και η εκμετάλλευσή τους από κυβερνήσεις, εταιρείες και μη κερδοσκοπικούς οργανισμούς, καθώς και οι νομικές επιπτώσεις σε περιπτώσεις παρασπονδιών. Ύστερα από γεγονότα που επηρέασαν άμεσα τη ζωή των πολιτών (μεταλλαγμένα τρόφιμα, Τσερνομπίλ κ.ά.), έχει δημιουργηθεί μία πίεση, εκ μέρους των πολιτών προς την επιστημονική κοινότητα για μεγαλύτερο έλεγχο των αποτελεσμάτων της. [67]

Είναι γεγονός ότι η έννοια της νανοτεχνολογίας δεν είναι εύκολα κατανοητή από τον κόσμο, συνεπώς το έργο των επιστημόνων και των μηχανικών να πληροφορήσουν και να ενημερώσουν για τις τρέχουσες εξείξεις και ιδίως για τους κινδύνους που συνδέονται με αυτή την τεχνολογία, καθίσταται ακόμη πιο δύσκολο. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση των φοιτητών που δεν έχουν επαρκή γνώση του αντικειμένου, ως αποτέλεσμα της περιορισμένης τριβής τους με αυτό και παρόλο που συνήθως δηλώνουν γοητευμένοι από τον τομέα, συχνά δυσκολεύονται με επιμέρους θέματα, ειδικά με έννοιες όπως το μέγεθος και οι διαστάσεις των νανοϋλικών. [12]

Η εμπιστοσύνη του κοινού για τις αναδυόμενες νανοεπιστήμες και τεχνολογίες μπορεί να σταθεροποιηθεί με την ενθάρρυνση για συνεργασία μεταξύ ερευνητικών κέντρων και της βιομηχανίας, με ανοικτή πρόσβαση στα αποτελέσματα που προήλθαν από κρατικά χρηματοδοτούμενες έρευνες, τη διατύπωση με σαφήνεια των μεθόδων, των αρχών, των μακροπρόθεσμων οφελών και των αβεβαιοτήτων της νανοτεχνολογίας από επιστημονικά αξιόπιστους και δημόσια σεβαστούς οργανισμούς, την αμφίδρομη ανταλλαγή πληροφοριών μεταξύ των νανοεπιστημόνων και μηχανικών με το κοινό και την καθιέρωση βέλτιστων πρακτικών στην εκπαίδευση. [37]

1.5 Ευρωπαϊκή στρατηγική για τη νανοτεχνολογία

Σε αντίθεση με τις ΗΠΑ, ένα μεγάλο μέρος της επιστήμης και της τεχνολογίας στην Ευρώπη καθοδηγείται από την Αρχή της Προφύλαξης, που έχει ως στόχο την παροχή καθοδήγησης για την αντιμετώπιση των αβέβαιων κινδύνων, για την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος, δηλώνοντας ότι η απουσία πλήρους επιστημονικής βεβαιότητας δεν πρέπει να χρησιμοποιείται ως λόγος για την αναβολή των μέτρων, όπου υπάρχει κίνδυνος σοβαρών ή μη αναστρέψιμων βλαβών στη δημόσια υγεία ή το περιβάλλον. Ωστόσο, οι επικριτές της αρχής υποστηρίζουν ότι συμβάλλει στο υψηλό επίπεδο γραφειοκρατίας που παρεμποδίζει τις ευρωπαϊκές εταιρείες να πραγματοποιήσουν έρευνα αιχμής στη νανοτεχνολογία και σε εμπορικά προϊόντα. [67] Η ευρωπαϊκή στρατηγική για τη νανοτεχνολογία προτείνει, όχι μόνο να ενισχυθεί η έρευνα στις νανοεπιστήμες και νανοτεχνολογίες, αλλά να ληφθούν υπόψη και άλλες αλληλοεξαρτώμενες δυναμικές:

1. Να επιτευχθεί μεγαλύτερος συντονισμός των εθνικών ερευνητικών προγραμμάτων και επενδύσεων, ώστε να εξασφαλιστεί ότι η Ευρώπη διαθέτει ομάδες και υποδομές («πόλους αριστείας») οι οποίες θα είναι σε θέση να ανταγωνιστούν σε διεθνές επίπεδο. Παράλληλα, η συνεργασία μεταξύ ερευνητικών οργανισμών του δημόσιου και ιδιωτικού τομέα σε όλη την Ευρώπη αποτελεί ουσιαστικό παράγοντα στη δημιουργία επαρκούς κρίσιμης μάζας.
2. Να συνυπολογιστούν επιπλέον συντελεστές ανταγωνιστικότητας, όπως η κατάλληλη μετρολογία, οι ρυθμίσεις και τα δικαιώματα πνευματικής ιδιοκτησίας που θα προετοιμάσουν το έδαφος για τη βιομηχανική καινοτομία και θα οδηγήσουν σε ανταγωνιστικά πλεονεκτήματα, τόσο για τις μεγάλες, όσο και για τις μικρού και μεσαίου μεγέθους επιχειρήσεις.
3. Τεράστια είναι η σημασία των δραστηριοτήτων εκπαίδευσης και κατάρτισης. Συγκεκριμένα, στην Ευρώπη υπάρχουν περιθώρια για τη βελτίωση της επιχειρηματικότητας των ερευνητών καθώς και για τη θετική στάση των μηχανικών παραγωγής στην αλλαγή. Η υλοποίηση πραγματικά διεπιστημονικής έρευνας στη νανοτεχνολογία ενδέχεται, επίσης, να απαιτήσει

νέες προσεγγίσεις στην εκπαίδευση και την κατάρτιση για την έρευνα και τη βιομηχανία.

4. Κοινωνικές πτυχές, όπως η πληροφόρηση του κοινού και η επικοινωνία, τα θέματα υγείας και περιβάλλοντος, καθώς και η αξιολόγηση της επικινδυνότητας, αποτελούν περαιτέρω καιρίους παράγοντες για την διασφάλιση υπεύθυνης ανάπτυξης της νανοτεχνολογίας. Η εμπιστοσύνη του κοινού και των επενδυτών στη νανοτεχνολογία είναι καιρίας σημασίας για την μακροπρόθεσμη ανάπτυξη και την καρποφόρο εφαρμογή της. [59]

1.6 Πράσινη Χημεία

Σύμφωνα με τον ορισμό του Paul Anastas «Πράσινη Χημεία είναι η Χημεία που χρησιμοποιεί ένα σύνολο αρχών με την εφαρμογή των οποίων μειώνεται ή εξαλείφεται η χρήση ή η δημιουργία επικινδύνων ουσιών στις διεργασίες σχεδιασμού-παραγωγής και εφαρμογής των χημικών προϊόντων». Πρόκειται για ένα νέο τρόπο σκέψης και προσέγγισης του χημικού γίγνεσθαι που συνδυάζει τεχνικές, εργαλεία και τεχνολογίες που προσανατολίζονται στην επιλογή διεργασιών και στην παραγωγή προϊόντων, φιλικών προς τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Η Πράσινη Χημεία προλαμβάνει τη ρύπανση και χαρακτηρίζεται ως «Χημεία της μείωσης», διότι προσπαθεί να μειώσει τους ρύπους προτού αυτοί σχηματιστούν. [61]

Οι δώδεκα Αρχές της Πράσινης Χημείας

1) Πρόληψη: Είναι καλύτερα να προλαμβάνουμε τα επικίνδυνα και τοξικά απόβλητα των διαφόρων χημικών διεργασιών από το να τα διαχειριζόμαστε ή να τα καθαρίζουμε εκ των υστέρων.

2) Οικονομία ατόμου: Οι διάφορες συνθετικές μέθοδοι πρέπει να σχεδιαστούν, έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η απόδοση όλων των χημικών μορίων των αντιδρώντων προς το τελικό προϊόν μιας χημικής διεργασίας.

3) Λιγότερο επικίνδυνη χημική σύνθεση: Οι διάφορες συνθετικές χημικές μέθοδοι, πρέπει να είναι σχεδιασμένες με τέτοιο τρόπο, ώστε να παράγουν

ουσίες με μικρή ή καθόλου τοξικότητα για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον γενικότερα.

4) Σχεδιασμός ασφαλέστερων χημικών προϊόντων: Οι διάφορες χημικές ουσίες πρέπει να σχεδιάζονται σύμφωνα με τις επιθυμητές ιδιότητες για καταναλωτικά και βιομηχανικά προϊόντα, μειώνοντας ταυτόχρονα την τοξικότητά τους και την επικινδυνότητά τους για το περιβάλλον και τα οικοσυστήματα.

5) Ασφαλέστεροι διαλύτες: Οι διάφοροι διαλύτες που χρησιμοποιούνται σε χημικές παρασκευές και καθαρισμούς, πρέπει να είναι αβλαβείς ή να αντικατασταθούν με λιγότερο τοξικές ή και να καταργηθούν όπου αυτό είναι εφικτό.

6) Σχεδιασμός για ενεργειακή αποδοτικότητα: Οι απαιτήσεις σε ενέργεια των χημικών διεργασιών πρέπει να ληφθούν υπόψη για τις περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις τους και επίσης πρέπει να ελαχιστοποιηθούν. Επίσης, οι διάφορες μέθοδοι πρέπει να εκτελούνται σε θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος.

7) Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών και πηγών ενέργειας: Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται και οι ενεργειακές πηγές θα πρέπει να είναι ανανεώσιμες.

8) Μείωση των ενδιάμεσων προϊόντων: Θα πρέπει να ελαχιστοποιηθεί ή και να αποφευχθεί η άσκοπη δημιουργία παραγώγων κατά τη συνθετική πορεία, επειδή τέτοια στάδια απαιτούν επιπλέον αντιδραστήρια και ίσως να οδηγούν στην παραγωγή αποβλήτων.

9) Κατάλυση: Τα καταλυτικά αντιδραστήρια, με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη εξειδίκευση, είναι προτιμότερα από στοιχειομετρικά αντιδραστήρια. Ο σχεδιασμός τους πρέπει να είναι τέτοιος, ώστε να χρησιμοποιούνται για μεγαλύτερη απόδοση και μείωση των πρώτων υλών.

10) Σχεδιασμός αποικοδομήσιμων προϊόντων: Τα χημικά προϊόντα θα πρέπει να σχεδιάζονται έτσι, ώστε μετά το πέρας της χρήσης τους να αποικοδομούνται σε αβλαβή παράγωγα που δεν παραμένουν και δε ρυπαίνουν το περιβάλλον.

11) Ανάλυση σε πραγματικό χρόνο για την πρόληψη της ρύπανσης: Οι αναλυτικές μεθοδολογίες πρέπει να βελτιωθούν, ώστε να επιτρέψουν την παρακολούθηση και τον έλεγχο σε πραγματικό χρόνο, κατά τη διάρκεια της χημικής πορείας και των βιομηχανικών διεργασιών και πριν από το σχηματισμό επικίνδυνων ουσιών.

12) Πρόληψη χημικού ατυχήματος: Οι διάφορες ουσίες που χρησιμοποιούνται σε μια χημική συνθετική πορεία πρέπει να επιλέγονται έτσι, ώστε να ελαχιστοποιούν τον κίνδυνο χημικών ατυχημάτων στους εργαζόμενους. Το ίδιο ισχύει και για την εξασφάλιση κατάλληλων, ασφαλών συνθηκών εργασίας για την αποφυγή ατυχημάτων, όπως επικίνδυνες εκλύσεις, εκρήξεις, πυρκαγιές. [61,70]

1.7 Πράσινη Μηχανική

Ως Πράσινη Μηχανική ορίζεται ο σχεδιασμός και η εμπορευματοποίηση των προϊόντων που προκύπτουν με τη χρήση κατάλληλου συνδυασμού παραγωγικών διαδικασιών, τα οποία θα πρέπει να είναι ποιοτικά και οικονομικώς αποδεκτά, ενώ παράλληλα θα ελαχιστοποιούνται η δημιουργία ρύπανσης στην πηγή της παραγωγής τους και η επικινδυνότητα τους για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Η χρήση της πράσινης μηχανικής θα είναι αποτελεσματικότερη, όσο πιο νωρίς εφαρμόζεται, δηλαδή από την αρχή ακόμη του σχεδιασμού και της ανάπτυξης (design & development) μιας παραγωγικής διαδικασίας ή ενός προϊόντος.

Οι δώδεκα Αρχές της Πράσινης Μηχανικής (Paul Anastas 2003)

1. Οι σχεδιαστές πρέπει να καταβάλουν προσπάθειες, ώστε να διασφαλίσουν ότι όλα τα υλικά και οι εισροές και εκροές ενέργειας είναι όσο το δυνατόν εγγενώς μη επικίνδυνα.

2. Είναι προτιμότερο να γίνεται πρόληψη των αποβλήτων παρά θεραπεία, δηλαδή λήψη μέτρων εφόσον αυτά έχουν δημιουργηθεί.

3. Διαδικασίες διαχωρισμού και καθαρισμού θα πρέπει οπωσδήποτε να αποτελούν συστατικά του πλαισίου εργασίας.

4. Προϊόντα, διαδικασίες και συστήματα θα πρέπει να αποσκοπούν στην μεγιστοποίηση μάζας, ενέργειας και αποδοτικότητας.

5. Τα προϊόντα, οι παραγωγικές διαδικασίες και συστήματα θα πρέπει να τείνουν προς καλύτερη απόδοση, σε αντίθεση με την τάση για μεγιστοποίηση μέσω της εισαγωγής και χρήση αυξημένη ενέργεια και υλικών.

6. Η εντροπία και η πολυπλοκότητα πρέπει να αντιμετωπίζονται ως επένδυση, όταν προβαίνουν σε επιλογές σχεδιασμού για την ανακύκλωση, την επαναχρησιμοποίηση είτε την ευεργετική διάθεση-απόθεση.

7. Στόχος του σχεδιασμού πρέπει να αποτελεί η αντοχή και η ανθεκτικότητα και όχι η αθανασία.

8. Ως ελάττωμα θα πρέπει να θεωρείται ο σχεδιασμός για περιττή ικανότητα ή δυνατότητα (π.χ. «ένα μέγεθος ταιριάζει σε όλους»).

9. Τα πολύμορφα προϊόντα που απαρτίζονται από πολλά συστατικά θα πρέπει να ελαχιστοποιούνται με την αποσυναρμολόγηση και να προωθείται η διατήρηση αξίας (ελαχιστοποίηση της ποικιλίας των υλικών).

10. Η σχεδίαση προϊόντων διαδικασιών και συστημάτων θα πρέπει να περιλαμβάνει την ένταξη και την διασύνδεση με την διαθέσιμη ενέργεια και σε συνάρτηση με τη ροή των υλικών.

11. Τα προϊόντα, οι διαδικασίες και τα συστήματα θα πρέπει να είναι σχεδιασμένα για επιδόσεις που θα προσαρμόζονται σε μια εμπορική “afterlife”.

12. Ο σχεδιασμός πρέπει να βασίζεται σε ανανεώσιμες και άμεσα διαθέσιμες εισροές

1.8 Πράσινη Νανοτεχνολογία

Η επεξεργασία της ύλης στη νανοκλίμακα και η χρήση των νανοϋλικών στην παραγωγή νέων ή στη βελτίωση των ήδη υπάρχοντων προϊόντων προσφέρουν τη δυνατότητα για επαναστατικές, βιομηχανικές αλλαγές. Ωστόσο, οι αλλαγές αυτές μπορεί να οδηγήσουν σε περισσότερα απόβλητα, ρύπανση, σε χαμηλή ενεργειακή απόδοση και σε δυσμενείς αλληλεπιδράσεις με τον άνθρωπο και το περιβάλλον με απρόβλεπτο τρόπο. Οι κίνδυνοι που συνδέονται με τη νανοτεχνολογία δεν έχουν εξεταστεί ακόμα πλήρως και σε βάθος, με αποτέλεσμα, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, να εγείρονται ποικίλες ανησυχίες για αυτό το ραγδαία εξελισσόμενο επιστημονικό πεδίο.

Ένας τρόπος για να παρακαμφθούν αυτοί οι κίνδυνοι, να αναπτυχθεί και να επιβιώσει η νανοτεχνολογία είναι να ενσωματωθούν σε αυτή οι αρχές της πράσινης χημείας και μηχανικής, έτσι ώστε οι παραγωγικές διαδικασίες και τα νανοπροϊόντα να μην έχουν βλαβερές συνέπειες για το περιβάλλον και παράλληλα, να επιτευχθεί ο εξαρχής σχεδιασμός των νανοπροϊόντων, όσο το δυνατόν, περισσότερο καθαρών και πράσινων. Συνδυάζοντας την Πράσινη Χημεία, την Πράσινη Μηχανική και την Νανοτεχνολογία δημιουργείται μια νέα επιστήμη που ονομάζεται Πράσινη Νανοτεχνολογία ή αλλιώς Green Nano. Η Πράσινη Νανοτεχνολογία προσφέρει την ευκαιρία να αποτραπούν οι δυσμενείς συνέπειες από τις αντιφατικές ιδιότητες που εμφανίζουν τα υλικά στη νανοκλίμακα, προτού ακόμη εμφανιστούν και βασίζεται στις αρχές της Πράσινης Χημείας και Μηχανικής οδηγώντας σε ένα πιο βιώσιμο μέλλον. [39]

1.8.1 Στόχοι και υποσχέσεις της Πράσινης Νανοτεχνολογίας

Η Πράσινη Νανοτεχνολογία δίνει αξία σε κάθε άτομο ξεχωριστά και αξιοποιεί τις ιδιότητες της νανοϋλης, με σκοπό την παραγωγή προϊόντων που δεν βλάπτουν το περιβάλλον ή την ανθρώπινη υγεία και που παρέχουν λύσεις σε περιβαλλοντικά προβλήματα, εξασφαλίζοντας με τον τρόπο αυτό ότι ελαχιστοποιούνται οι απρόβλεπτες συνέπειες. Αποτελεί μία νέα προσέγγιση στη μείωση των κινδύνων που σχετίζονται με μία πληθώρα αναδυόμενων βιομηχανιών, περιλαμβάνοντας τρεις συμπληρωματικούς στόχους:

1. την παραγωγή νανοϋλικών και προϊόντων χωρίς τοξικά συστατικά και στη χρήση χαμηλών θερμοκρασιών, ώστε να καταναλώνεται λιγότερη ενέργεια, λαμβάνοντας υπόψη τον κύκλο ζωής σε όλα τα στάδια του σχεδιασμού και της κατασκευής
2. την ενθάρρυνση και την προώθηση της αντικατάστασης των υπάρχοντων προϊόντων με νέα νανοπροϊόντα, φιλικά προς το περιβάλλον καθ' όλο τον κύκλο ζωής τους
3. την ενίσχυση των τεχνολογιών καθαριότητας που χρησιμοποιούν τη νανοτεχνολογία, με την ανάπτυξη προϊόντων που ωφελούν το περιβάλλον, είτε άμεσα είτε έμμεσα

Οι άμεσες επιδράσεις περιλαμβάνουν τον καθαρισμό επικίνδυνων αποβλήτων, την αφαλάτωση του νερού, την ανίχνευση και την παρακολούθηση των περιβαλλοντικών ρύπων, ενώ οι έμμεσες περιλαμβάνουν ελαφριά νανοσύνθετα για την εξοικονόμηση καυσίμων και την μείωση των υλικών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αυτοκινήτων και άλλων μέσων μεταφοράς, νανοενεργοποιημένες κυψέλες καυσίμου και διόδους εκπομπής φωτός (LED) για τη μείωση της ρύπανσης που προκύπτει από την παραγωγή ενέργειας και τη διατήρηση των ορυκτών καυσίμων. Αναλυτικότερα η Πράσινη Νανοτεχνολογία υπόσχεται τα παρακάτω:

1. Αντιδράσεις λίγων σταδίων
2. Μείωση διαφόρων διεργασιών (π.χ. διαχωρισμών)
3. Μείωση κόστους παραγωγής
4. Μείωση αποβλήτων-τοξικών παραπροϊόντων
5. Μεγαλύτερο βαθμό ελέγχου των αντιδράσεων (just in time work)
6. Διεξαγωγή αντιδράσεων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
7. Χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας
8. Χρήση μη τοξικών διαλυτών

9. Επανάκτηση διαλυτών

10. Χρήση καταλυτών

11. Επανάκτηση καταλυτών

12. Συνδυασμός νανοτεχνολογίας με μικροτεχνολογία-αυτοματοποίηση μικροσυσκευών-πιο φιλικές για τον άνθρωπο [39, 54,62,66]

1.8.2 Η Πράσινη Νανοτεχνολογία στη Φύση

Ο φυσικός κόσμος που αντιλαμβανόμαστε αυτοοργανώθηκε και ανέπτυξε με πολυπλοκότητα φυσικοχημικές και βιολογικές διαδικασίες που μπορούν να χαρακτηριστούν ως bottom-up. Τα βιολογικά συστήματα αξιοποιούν τις ιδιότητες που εμφανίζονται στη νανοκλίμακα και χρησιμοποιούν αποτελεσματικά την ενέργεια, υλικά φιλικά προς το περιβάλλον και ανακυκλώνουν τα απόβλητα. Η επιστημονική κοινότητα που ασχολείται με την πράσινη νανοτεχνολογία επιστρέφει πάντα στον φυσικό κόσμο για να μελετήσει και να μιμηθεί τα τεχνουργήματα της φύσης που άντεξαν στον χρόνο και δίνουν λειτουργικές λύσεις στην επιβίωση των οργανισμών και στη δόμηση του περιβάλλοντος χώρου τους. Ακολουθούν κάποια ενδεικτικά παραδείγματα.

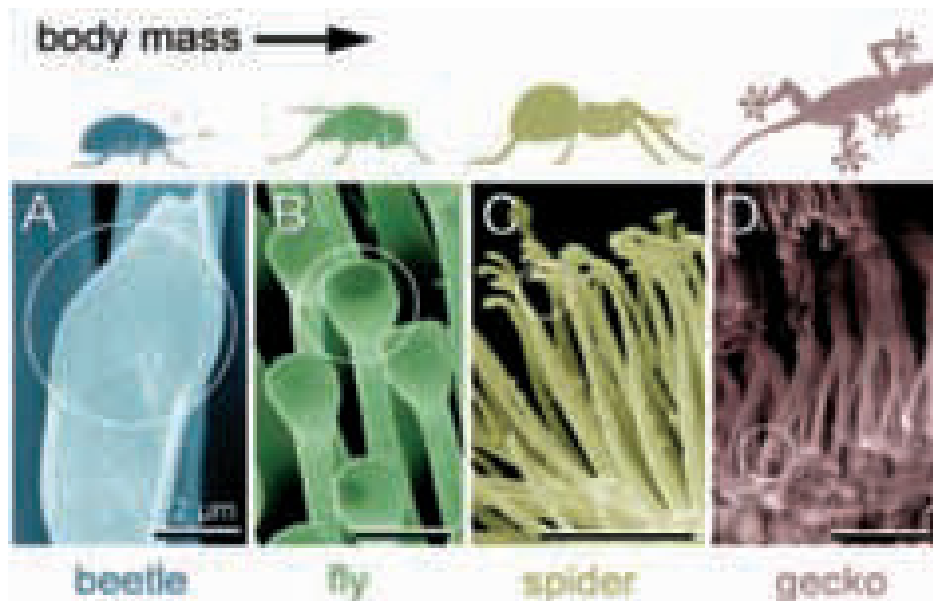
Η στοιχειώδης δομική μονάδα της ζωής, το κύτταρο, αποτελεί από μόνο του ένα πράσινο νανοεργοστάσιο. Χρησιμοποιεί φυσικά συστατικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να συναρμολογήσει νανοδομές, πραγματοποιεί τις χημικές αντιδράσεις σε νερό και όχι σε επιβλαβείς διαλύτες, διατηρεί την ενέργεια και επαναχρησιμοποιεί τα απορρίματα. Με βάση τα μιτοχόνδρια που είναι τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας των κυττάρων, η νανοτεχνολογία μελετά τρόπους παραγωγής ενέργειας με νανοκυψέλες, όπου η εσωτερική ενέργεια των χημικών μορίων ελευθερώνεται και επαναδεσμεύεται σε αξιοποιήσιμη μορφή. [39]

Οι χλωροπλάστες και η λειτουργία της φωτοσύνθεσης που επιτελούν είναι η πιο αξιοθαύμαστη και περίπλοκη διαδικασία της φύσης. Η δέσμευση της ηλιακής ενέργειας, η αναδιάταξη της ανόργανης ύλης (νερό και διοξείδιο του άνθρακα) για την παραγωγή τροφής - γλυκόζης και η ταχύτητα με την

οποία πραγματοποιείται αποτελούν προκλήσεις για τους νανοτεχνολόγους. Η χαμηλού κόστους παραγωγή ενέργειας από την διάσπαση του νερού, η διάδοση πληροφορίας με τεράστιες ταχύτητες, η παραγωγή φθηνής τροφής είναι θέματα που εξερευνώνται διεθνώς με την χρήση φωτοσυνθετικών διατάξεων φυτικών κυττάρων. [6]

Καλύτερο και πιο γνωστό παράδειγμα μιας αυτοκαθαριζόμενης επιφάνειας αποτελεί το λεγόμενο φαινόμενο του λωτού. Το φαινόμενο του λωτού οφείλει την ονομασία του στον τρόπο καθαρισμού των φύλλων του άνθους του λωτού. Με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) έγινε ορατός ο τρόπος που απομακρύνονται τα σταγονίδια νερού από την επιφάνεια του φύλλου, όπου καθώς το νερό γλιστρά με μεγάλη ταχύτητα συμπαρασύρει και τις ακαθαρσίες. Το φαινόμενο του λωτού έχει μεταφερθεί σε επιστρώσεις, συνδυάζοντας μια υδρόφοβη επιφάνεια με πολύ χαμηλή επιφανειακή τάση με την κατάλληλη νανοδομή και έχει αξιοποιηθεί και σε άλλα προϊόντα, όπως είναι τα χρώματα επκάλυψης προσώπων και τα είδη υγιεινής.

Το πέλμα του γκέκο είναι εφοδιασμένο με λεπτότατα τριχίδια τα οποία είναι τόσο εύκαμπτα, ώστε για μεγάλα διαστήματα να προσεγγίζουν το υπόβαθρο μερικών μόλις νανομέτρων. Τότε αρχίζουν να δρουν οι δυνάμεις Van-der-Waals, οι οποίες, παρότι είναι ασθενέστατες, είναι ικανές να φέρουν το βάρος της σαύρας λόγω των εκατομμυρίων σημείων πρόσφυσης. Οι δεσμοί χαλαρώνουν εύκολα με «αποτρίχωση», όπως όταν αποκολλάται συγκολλητική ταινία. Έτσι, το γκέκο μπορεί να τρέχει κρεμασμένο από το ταβάνι. Οι ειδικοί της επιστήμης των υλικών αποβλέπουν ήδη στην παραγωγή συνθετικού „Geckolin“. Σκαθάρια, μύγες, αράχνες χρησιμοποιούν ένα παρόμοιο μηχανισμό με τις σαύρες γκέκο, όπου παρατηρήθηκε ότι, όσο αυξάνει το βάρος του εντόμου ή ερπετού, τόσο λεπτότερα και πολυπληθέστερα τα τριχίδια.



Εικόνα 1.7 Σκαθάρια, μύγες, αράχνες, σαύρες γκέκοπροσφύονται με τριχίδια, τα οποία σχηματίζουν δεσμούς Van-der-Waals.

Ένα άλλο ενδιαφέρον παράδειγμα αποτελεί η εξαιρετική ικανότητα των μυδιών στη συγκόλληση. Όταν το μύδι θέλει να προσκολληθεί σε κάποιο βράχο, ανοίγει τις θυρίδες του και προωθεί τον πόδα του προς τον βράχο, κυρτώνει τον πόδα ώστε να σχηματίζει βεντούζα και μέσω μικροσκοπικών αγωγών, εκκρίνει σφαιρίδια συγκολλητικής ύλης, που ονομάζεται μικκύλιο, στο κοίλωμα υποπίεσης. Εκεί τα σφαιρίδια διαρρηγνύονται και απελευθερώνουν ισχυρή συγκολλητική ύλη μέσα στο νερό, η οποία αμέσως σχηματίζει μικρά «μαξιλάρια» αφρού. Σε αυτόν τον απορροφητή κραδασμών αγκυροβολεί το μύδι με ελαστικά νημάτια βύσσου, έτσι ώστε να κλυδωνίζεται από το κύμα χωρίς επιπτώσεις. [59]

Τα παραδείγματα της πράσινης νανοτεχνολογίας στη φύση είναι πάρα πολλά, ωστόσο αξίζει να σημειωθεί ότι οι δυνατότητες της έμβιας φύσης είναι περιορισμένες, καθώς δεν μπορεί να αντιμετωπίσει συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών, που απαιτούνται για τα κεραμικά ή τους μεταλλικούς αγωγούς. Αντιθέτα, η σύγχρονη τεχνολογία έχει στη διάθεσή της ευρεία κλίμακα τεχνητών συνθηκών - εξαιρετική καθαρότητα υλικών, ακραίο ψύχος, συνθήκες κενού - υπό τις οποίες η ύλη αποκαλύπτει εκπληκτικές ιδιότητες. Μπορεί η Νανοτεχνολογία να μη γίνει ποτέ όσο πράσινη είναι η φύση, αλλά είναι βέβαιο

ότι υιοθετώντας μια green nano προσέγγιση οδηγούμαστε σε ένα βιώσιμο μονοπάτι που προάγει λύσεις και δε δημιουργεί επιπλέον περιβαλλοντικά προβλήματα. [39]

2. Οι Νανοεπιστήμες και Νανοτεχνολογίες στην Εκπαίδευση

2.1 Εισαγωγή της νανοτεχνολογίας στην τριτοβάθμια εκπαίδευση

Κατά την τρέχουσα δεκαετία εκτιμάται ότι θα υπάρξει ανάγκη για 2 εκατομύρια εργαζομένους στον τομέα της νανοτεχνολογίας για την εξυπηρέτηση της ετήσιας παγκόσμιας αγοράς για νανο-προϊόντα, που αναμένεται να αγγίξουν το ποσό του ενός τρισεκατομυρίου δολάρια. Συνεπώς, η αύξηση της ζήτησης για εκπαιδευμένους νανοεπιστήμονες και νανοτεχνολόγους είναι ένα παγκόσμιο φαινόμενο άνευ προηγουμένου, παρ' όλο που δε συνοδεύεται από ανάλογες εξελίξεις στις εκπαιδευτικές μεταρρυθμίσεις.

Όπως η νανοτεχνολογία ανατρέπει την υπάρχουσα τεχνολογία, έτσι και η νανοεκπαίδευση προϋποθέτει ανατροπές ή τουλάχιστον αναθεωρήσεις στα ισχύοντα εκπαιδευτικά πρότυπα. [49] Ωστόσο, η ακαδημαϊκή κοινότητα αντιδρά αργά στην προετοιμασία του εργατικού δυναμικού στη νανοτεχνολογία. Επί του παρόντος, αρκετά πανεπιστήμια στις ΗΠΑ, την Ευρώπη, την Αυστραλία και την Ιαπωνία έχουν αναθεωρήσει τα προγράμματα σπουδών τους για να προσφέρουν σχετικά μαθήματα και σε συνεργασία με ερευνητικά κέντρα προσφέρουν μεταπτυχιακά και διδακτορικά προγράμματα ή επιλεγμένες διαλέξεις στο πλαίσιο του προπτυχιακού προγράμματος, στους τομείς των νανοεπιστημών και της νανοτεχνολογίας. [33]

2.2 Εκπαιδευτικές προκλήσεις

Η έρευνα και ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας είναι πιθανό να αλλάξουν τις παραδοσιακές πρακτικές του σχεδιασμού, της ανάλυσης και της κατασκευής για ένα ευρύ φάσμα προϊόντων της μηχανικής. Το γεγονός αυτό δημιουργεί προκλήσεις στην ακαδημαϊκή κοινότητα, ώστε να εκπαιδεύσει τη νέα γενιά εξειδικευμένων επιστημόνων και μηχανικών με τις απαραίτητες γνώσεις, την κατανόηση και τις δεξιότητες, ώστε να εφαρμόζουν τις γνώσεις των μαθηματικών, των φυσικών επιστημών και της μηχανικής, προκειμένου να σχεδιάσουν, να συνθέσουν, να αναλύσουν και να κατασκευάσουν νανοσωματίδια, νανοσυσκευές και νανοσυστήματα και να αναλάβουν ηγετικό ρόλο στον αναδυόμενο κόσμο της νανοεπιστήμης και τεχνολογίας. [33]

Μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις για την εισαγωγή των νανοεπιστημών και των νανοτεχνολογιών στα προγράμματα σπουδών είναι η διεπιστημονική τους φύση. Για παράδειγμα, οι νανοεπιστήμες και οι νανοτεχνολογίες περιλαμβάνουν χημεία, φυσική, βιολογία και μηχανική. Αυτός ο διεπιστημονικός χαρακτήρας απαιτεί από τους φοιτητές να ενσωματώσουν ιδέες από διάφορες θεματικές περιοχές, προκειμένου να είναι σε θέση να κατανοήσουν και να ερμηνεύσουν τα περισσότερα φαινόμενα στη νανοκλίμακα. [44]

Οι φοιτητές, ωστόσο, δυσκολεύονται συνήθως να κάνουν συνδέσεις μεταξύ των διαφόρων επιστημονικών εννοιών και ιδεών και να εφαρμόσουν τη γνώση από το ένα πεδίο στο άλλο. Επιπλέον, συχνά χρησιμοποιούν μοντέλα διαφορετικών επιπέδων για να περιγράψουν τις διάφορες έννοιες που σχετίζονται με τη δομή και τη συμπεριφορά της ύλης. Η ενσωμάτωση του διεπιστημονικού χαρακτήρα της γνώσης γίνεται πιο δύσκολη, όσο τα προγράμματα σπουδών επικεντρώνονται στη διδασκαλία μεμονωμένων θεματικών πεδίων, διαιρώντας τις διάφορες πτυχές της μελέτης της ύλης (π.χ. δομή της ύλης, χημικές αντιδράσεις, αλλαγή φάσης) και δεν ενθαρρύνουν τους φοιτητές να συνδέουν τις έννοιες που διδάσκονται σήμερα με έννοιες από άλλες περιοχές της επιστήμης που έχουν ήδη μάθει.

Οι μαθησιακές εξελίξεις περιγράφουν τον τρόπο με τον οποίο οι μαθητευόμενοι αποκτούν μεγαλύτερη εμπειρία σε ένα επιστημονικό πεδίο κατά τη διάρκεια μιας χρονικής περιόδου και υποδεικνύουν πώς πρέπει να αναπτύξουν ορισμένες ιδέες, προτού εμβαθύνουν σε μια πιο εξελιγμένη κατανόηση αυτών. Περιγράφουν και προβλέπουν πώς αναπτύσσονται η γνώση και η κατανόηση με την πάροδο του χρόνου και εστιάζουν στον τρόπο με τον οποίο οι ιδέες των μαθητευόμενων οικοδομούνται πάνω σε άλλες ιδέες. Επιπλέον, μια έρευνα με βάση την εξέλιξη της μάθησης εντοπίζει τυχόν κοινές ασυνέχειες στην ανάπτυξη της γνώσης, οι οποίες μπορεί να αντιπροσωπεύουν κενά στις γνώσεις των φοιτητών ή έννοιες στις οποίες οι φοιτητές αντιμετωπίζουν δυσκολία. Η γνώση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην οργάνωση του προγράμματος σπουδών της επιστήμης και στην ευθυγράμμιση της διδασκαλίας και της αξιολόγησης, λαμβάνοντας υπόψη τους παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η ανάπτυξη της κατανόησης, όπως είναι το

εκπαιδευτικό υλικό, η ενεργή συμμετοχή και οι διαφορετικές προσωπικές και πολιτισμικές εμπειρίες των φοιτητών. [43]

Προκειμένου να σημειωθεί πρόοδος στην οικοδόμηση της κατανόησης της νανοεπιστήμης και της νανοεπιστημονικής πρακτικής, κρίνεται αναγκαίο να θεμελιωθεί ένα πολυδιάστατο μοντέλο εκμάθησης που να προωθεί τη διακλάδωση μεταξύ των ιδεών που σχετίζονται με μία έννοια-πυρήνα και παράλληλα, να αναπτυχθούν οι κατάλληλες αξιολογήσεις, ώστε να υποστηρίξουν ένα τέτοιο πρόγραμμα σπουδών. Η εννοιολογική κατανόηση προϋποθέτει ότι κατά την οικοδόμηση της κατανόησης των «μεγάλων ιδεών» της επιστήμης γενικότερα, οι φοιτητές θα έχουν την ικανότητα να κάνουν συνδέσεις ανάμεσα στις έννοιες-κλειδιά, να μεταφέρουν τη γνώση και να την εφαρμόζουν στα σχετικά προβλήματα. [43,44]

2.3 Μεγάλες ιδέες

Ο όρος «μεγάλες ιδέες» περιλαμβάνει βασικές έννοιες που είναι καθοριστικής σημασίας σε ένα συγκεκριμένο τομέα (π.χ. νανοεπιστήμες), διότι αποτελούν τους δομικούς λίθους για την ανάπτυξη της βαθύτερης κατανόησης άλλων εννοιών στον τομέα αυτό. Αυτές οι βασικές έννοιες είναι συχνά διεπιστημονικές, δηλαδή, θεωρούνται "μεγάλες ιδέες " σε όλο το φάσμα της επιστήμης και όχι απλώς σε επιμέρους τομείς όπως η χημεία ή η βιολογία. [49]

Οι «μεγάλες ιδέες» περιλαμβάνουν γνώσεις από διάφορους κλάδους και μπορούν να εξηγήσουν μια σειρά από φαινόμενα, γι' αυτό και η εκμάθησή τους πρέπει να εξελίσσεται επί σειρά ετών. Έτσι, μια μαθησιακή εξέλιξη για μια «μεγάλη ιδέα» στην επιστήμη θα πρέπει να περιγράφει μια εξέλιξη του συνόλων των ιδεών, αντί για μεμονωμένα σκέλη της γνώσης. Είναι, λοιπόν, σημαντικό να αναδειχθούν αυτά τα σύνολα στο πλαίσιο των «μεγάλων ιδεών» των νανοεπιστημών και να προσδιοριστούν οι τρόποι με τους οποίους οι φοιτητές κατανοούν και συνδέουν τις σημαντικές έννοιες κάτω από την ομπρέλα μιας «μεγάλης ιδέας». [43]

Με βάση τα αποτελέσματα των εργαστηρίων για τους μαθησιακούς στόχους στη νανοεπιστήμη (Nanoscience Learning Goals (NLG) Workshop) και για την εκπαίδευση στις επιστήμες και τεχνολογίες στη νανοκλίμακα (NCLT Faculty Workshop) που πραγματοποιήθηκαν το 2006 και της μελέτης για τα μαθησιακά αποτελέσματα των πανεπιστημίων σε σχέση με τις ανάγκες της βιομηχανίας που πραγματοποίησε η εταιρεία Boeing, αναπτύχθηκε ένα ευρύ πλαίσιο για τις «μεγάλες ιδέες» και τα ουσιώδη χαρακτηριστικά που πρέπει να περιλαμβάνουν τα νανοεκπαιδευτικά προγράμματα σπουδών. [44,49]

2.3.1 Μεγάλη ιδέα: μέγεθος και κλίμακα

Στη νανοκλίμακα οι παράγοντες που σχετίζονται με το μέγεθος και την κλίμακα, δηλαδή το μέγεθος, το σχήμα, η αναλογία και οι διαστάσεις χρησιμοποιούνται στην περιγραφή της ύλης και στην πρόβλεψη της συμπεριφορά της. Οι φοιτητές πρέπει να είναι σε θέση να εκτιμούν και να συγκρίνουν τα μεγέθη των αντικειμένων σε όλες τις κλίμακες και όχι μόνο σε αυτές που φαίνονται με γυμνό οφθαλμό ή με τη βοήθεια ενός οπτικού μικροσκοπίου. Σε αυτήν την μεγάλη ιδέα, το "Μέγεθος" ορίζεται ως το πραγματικό μέτρο ή η ποσότητα ενός αντικειμένου, ενώ η "Κλίμακα" περιλαμβάνει τις διάφορες διαστάσεις που συνδέουν το μέγεθος ενός αντικειμένου με μια συμβατική, αριθμητική μονάδα μέτρησης (π.χ. μέτρα, γραμμάρια, κ.λπ.).

Ενδεικτικά παραδείγματα αποτελούν οι διαστάσεις των φουλερενίων C-60 (περίπου 1 nm σε διάμετρο) ή οι μονού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα (επίσης περίπου 1 nm σε διάμετρο), που είναι 1.000.000.000 φορές μικρότερα από τα ενός μέτρου "αυτοκίνητα Smart," 1.000.000 φορές μικρότερο από το πάχος ενός κέρματος, ή 10.000 φορές μικρότερα από τη διάμετρο ενός ανθρώπινου ερυθρού αιμοσφαιρίου.

2.3.2 Μεγάλη ιδέα:αναλογία επιφάνειας όγκου

Όταν το μέγεθος ενός αντικειμένου ανάγεται στη νανοκλίμακα (1-100 nm), το ποσοστό των ατόμων στην επιφάνεια αυξάνει δραματικά, κάτι το οποίο εκφράζεται ποσοτικά με την αναλογία της επιφάνειας προς τον όγκο. Η μεγάλη αυτή αύξηση στο ποσοστό των ατόμων στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων είναι εν μέρει υπεύθυνη για την ασυνήθιστη επιφανειοδραστική συμπεριφορά τους.

Ενδεικτικό παράδειγμα αποτελεί η υποδιαίρεση μίας πλευράς κύβου με ακμή 1 cm σε 10 φυλλίδια στις κατευθύνσεις x, y και z. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται πλέον 1000 μικρότεροι κύβοι που η επιφάνειά τους αυξήθηκε από 6 cm² (ίση με την επιφάνεια ενός μεγάλου γραμματοσήμου), σε 60 cm² (ίση με την επιφάνεια μιας πιστωτικής κάρτας). Αν συνεχίσουμε την υποδιαίρεση σε κύβους πλευράς μικρότερης του 1 nm, το εμβαδόν της επιφάνειας γίνεται 60.000.000 cm² ή 6.000 m², περίπου 50% μεγαλύτερο από το μέγεθος ενός γήπεδο ποδοσφαίρου στις ΗΠΑ και ελάχιστα μικρότερο από ένα Ολυμπιακό γήπεδο ποδοσφαίρου.

2.3.3 Μεγάλη ιδέα:επιφανειοδραστική συμπεριφορά

Όλες οι αλληλεπιδράσεις περιγράφονται από διάφορες δυνάμεις, αλλά η σχετική επίδραση των δυνάμεων αυτών μεταβάλλεται με βάση την κλίμακα. Στη νανοκλίμακα, οι ηλεκτρικές δυνάμεις που ασκούνται (π.χ. δυνάμεις van der Waals) επιδρούν πολύ ισχυρότερα στην αλληλεπίδραση των σωματιδίων από ό,τι στη μικρο-ή μακρο-κλίμακα.

Ενδεικτικό παράδειγμα επιφανειοδραστικής συμπεριφοράς αποτελεί η χημική κατάλυση. Ο συνδυασμός της υψηλής αναλογίας επιφάνειας-όγκου και των δυνάμεων van der Waals έχει εξηγήσει την εξαιρετική ικανότητα των γκέκο να αναρριχώνται σε κατακόρυφους τοίχους από γυαλί και δείχνει το δρόμο για την ανάπτυξη προηγμένων συγκολλητικών ουσιών.

2.3.4 Μεγάλη ιδέα:αυτό-οργάνωση/συναρμολόγηση

Ορισμένα υλικά, υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις, μπορούν να συγκροτούνται αυτόματα σε οργανωμένες δομές. Η ιδιότητα τους αυτή παρέχει ένα χρήσιμο μέσο για το χειρισμό της ύλης στη νανοκλίμακα.

Ενδεικτικό παράδειγμα της αυτο-συναρμολόγησης στη φύση αποτελεί η οργάνωση/συναρμολόγηση των βιολογικών ιστών. Υπό κατάλληλες συνθήκες (χημικές, θερμικές) και με την παρουσία σωματιδίων καταλύτη οι νανοσωλήνες άνθρακα αυτο-συναρμολογούνται σε εντυπωσιακά μήκη. Η καθοδηγούμενη συναρμολόγηση και ευθυγράμμιση τους είναι ένα ουσιαστικό βήμα προς την υλοποίηση της μαζικής παραγωγής ηλεκτρονικών ειδών βασισμένα σε νανοσωλήνες άνθρακα, δηλαδή τη "Νανοηλεκτρονική."

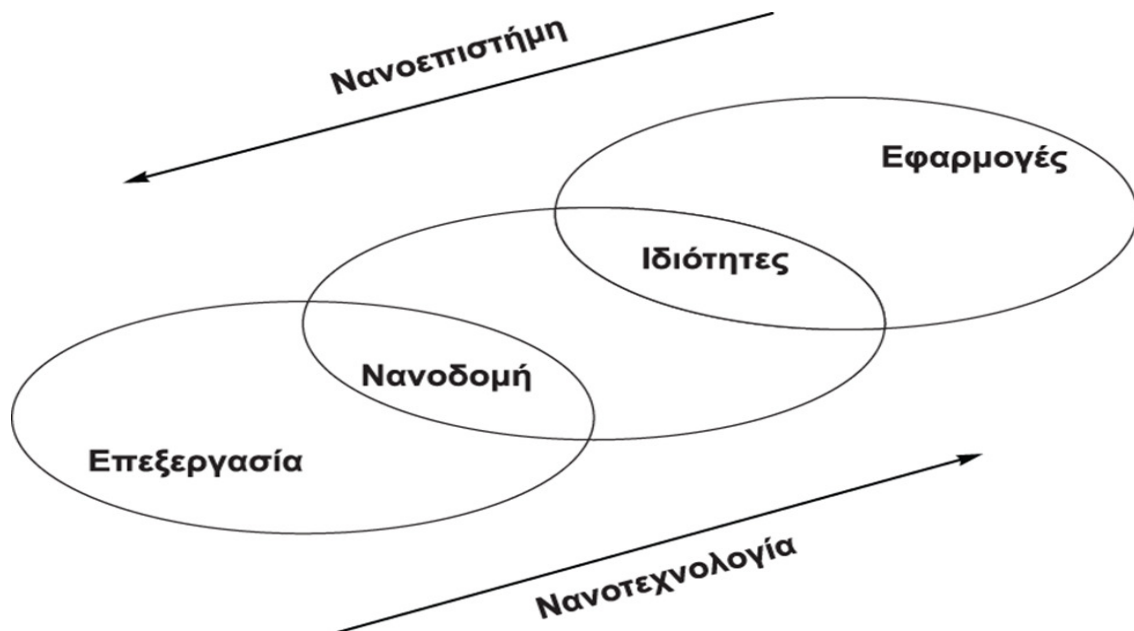
2.3.5 Μεγάλη ιδέα:κβαντική μηχανική

Καθώς το μέγεθος και η μάζα ενός αντικειμένου προσεγγίζει τη νανοκλίμακα, η κλασική μηχανική πρέπει να αντικατασταθεί από την κβαντομηχανική, δίνοντας έμφαση στη διττή φύση σωματιδίου-κύματος της ύλης, ώστε να περιγράψει επαρκώς τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και την αλληλεπίδρασή τους με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, π.χ. το φως. Οι φοιτητές χρειάζονται τη κβαντομηχανική για να κατανοήσουν τη λειτουργία των θεμελιωδών εργαλείων χαρακτηρισμού στη νανοκλίμακα και τις εξαρτώμενες από το μέγεθος ιδιότητες (ηλεκτρονικές, μαγνητικές και οπτικές).

Η λειτουργία του μικροσκοπίου σάρωσης σήραγγας εξαρτάται από την κβαντομηχανική διάνοξη σηράγγων. Κάτω από 10 nm, τα σωματίδια χρυσού χάνουν τις μεταλλικές ιδιότητες τους, επομένως δεν είναι πλέον αγωγοί. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί μόνο με τη κβαντική μηχανική. Επιπρόσθετα, οι ακτίνες λέιζερ που χρησιμοποιούνται σε cd και dvd players, δεν μπορεί να κατανοηθούν επαρκώς χωρίς αναφορά στην κβαντική μηχανική.

2.4 Αξιολόγηση 18 προγραμμάτων σπουδών με βάση το πρότυπο P-N-P-A

Όπως φαίνεται στο σχήμα, τέσσερα είναι τα βασικά χαρακτηριστικά που πλαισιώνουν τις μεγάλες ιδέες της νανοεπιστήμης, η επεξεργασία/ παρασκευή, η νανοδομή, οι ιδιότητες και οι εφαρμογές (Processing – Nanostructure – Properties – Applications, P-N-P-A) τα οποία συνδέονται και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η μεν νανοεπιστήμη ερευνά και ερμηνεύει τις σχέσεις επεξεργασίας – δομής και δομής – ιδιοτήτων στα νανοϋλικά και στις νανοδιατάξεις, η δε νανοτεχνολογία αξιοποιεί τις σχέσεις αυτές για να σχεδιάσει και να κατασκευάσει νέες συσκευές για τις τελικές εφαρμογές. Σύμφωνα με το πρότυπο P-N-P-A η συνεργασία σε διεπιστημονικά περιβάλλοντα αποτελεί μη διαπραγματεύσιμο συστατικό ενός ισορροπημένου, νανοεκπαιδευτικού προγράμματος σπουδών.



Σχήμα 2.1 Το πρότυπο P-N-P-A για τα προγράμματα σπουδών στη νανοεκπαίδευση

Η αξιολόγηση 18 προγραμμάτων σπουδών πάνω στις νανοεπιστήμες και τεχνολογίες (κυρίως στις ΗΠΑ), έδειξε ότι λίγα προγράμματα παρουσιάζουν ισορροπία με κριτήρια το πρότυπο P-N-P-A, την ενσωμάτωση των «μεγάλων ιδεών» και τη διεπιστημονικότητα. Ένας παράγοντας που συμβάλλει σε αυτό είναι ότι τα προγράμματα έχουν την τάση να επικεντρώνονται σε μεμονωμένα ακαδημαϊκά τμήματα, τα οποία πιθανότατα δεν έχουν την απαραίτητη εμπειρία, ώστε να προωθήσουν το πρότυπο αυτό και η πρόσβαση των σπουδαστών σε πιο εξειδικευμένα μαθήματα (για παράδειγμα εργαστήρια που περιλαμβάνουν τη χρήση προηγμένων οργάνων). Κάτι τέτοιο, βέβαια, είναι σε μεγάλο βαθμό ζήτημα οικονομικών πόρων, αλλά η δημιουργική συνεργασία μεταξύ πανεπιστημίων και ερευνητικών κέντρων είναι ένας τρόπος για να αντιμετωπιστούν οι ελλείψεις σε αυτόν τον τομέα.

Είναι επίσης σημαντικό να αναγνωριστεί, ότι μία από τις «μεγάλες ιδέες» που φαίνεται να υποεκπροσωπούνται στα προπτυχιακά προγράμματα είναι οι «κοινωνικές επιπτώσεις», δηλαδή, ζητήματα που σχετίζονται με τη δημόσια ασφάλεια, την ηθική, την κοινωνική πολιτική, κλπ. Λαμβάνοντας υπόψη τις πιθανές επιπτώσεις των νανοεπιστημών/νανοτεχνολογιών στην κοινωνία, είναι απαραίτητη η προετοιμασία των φοιτητών για την αντιμετώπιση τέτοιων ζητημάτων στην καριέρα τους. [49]

2.5 Προτάσεις για την ανάπτυξη της νανοεκπαίδευσης

Η νανοεκπαίδευση αντανακλά αλλαγές στο πρόγραμμα σπουδών σε απάντηση των εξελισσομένων επιχειρηματικών και βιομηχανικών αναγκών. Στις δραστηριότητες που ενθαρρύνουν τη δια βίου μάθηση, τη δημιουργική και κριτική σκέψη θα πρέπει να δοθεί ύψιστη προτεραιότητα. Οι προσπάθειες που έχουν γίνει μέχρι τώρα για την εισαγωγή της νανοεκπαίδευσης στα πανεπιστημιακά ιδρύματα, ήταν μόνο εν μέρει επιτυχείς, καθώς απουσιάζει μια συνεκτική στρατηγική και εκφράζονται διαφορετικές προσεγγίσεις και οράματα για τη διδακτέα ύλη και τα σημεία στα οποία πρέπει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στα μαθήματα της νανοεπιστήμης και τεχνολογίας.

Αρχικά, θα πρέπει η ερευνητική και η εκπαιδευτική κοινότητα να συναινέσουν σε έναν κοινό ορισμό της νανοτεχνολογίας και στη συνέχεια, να ενσωματώσουν γνώσεις από τη κβαντική φυσική, την οργανική χημεία, τα μαθηματικά, τη βιολογία, την ηλεκτρονική, τη μηχανική και την τεχνολογία στα μαθήματα που θα παραδίδουν και επιπλέον, κάθε μάθημα να διδάσκεται στο κατάλληλο επίπεδο με τις απαιτούμενες προϋποθέσεις. Για το σκοπό αυτό, μπορούν να συσταθούν ομάδες μελών Δ.Ε.Π. στα πανεπιστημιακά ιδρύματα και να συνεργαστούν με τη βιομηχανία προκειμένου να εκπαιδευτούν οι ίδιοι και να εκπαιδεύσουν τους φοιτητές στον τομέα της νανοτεχνολογίας. Θέματα εισαγωγικής νανοτεχνολογίας μπορούν να ενσωματωθούν και στα υπάρχοντα μαθήματα των προαναφερόμενων επιστημών, ώστε να αποτελούν ένα ουσιαστικό σημείο εκκίνησης για τους φοιτητές και να συνεχίζονται καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών τους.

Η νανο-κεντρική εκπαίδευση απαιτεί στενή συνεργασία μεταξύ των επιστημονικών τμημάτων προκειμένου να παρέχει βιώσιμες ευκαιρίες εκπαίδευσης και κατάρτισης και συνοπτικά θα πρέπει να περιλαμβάνει τα εξής:

- 1.τη λογική ενσωμάτωση της νανοτεχνολογίας στα παραδοσιακά και σύγχρονα μαθήματα επιστήμης και μηχανικής
- 2.την ανάπτυξη νέων διεπιστημονικών μαθημάτων συμπληρώνοντας και όχι υποκαθιστώντας ή απλώς αναπαράγοντας τα παραδοσιακά μαθήματα
3. την παροχή κατάλληλων υποδομών και προηγμένων εγκαταστάσεων
- 4.την προώθηση των εκπαιδευτικών συνεργασιών, την υιοθέτηση προγραμμάτων ανταλλαγής φοιτητών και διδασκόντων αναπτύσσοντας, έτσι, διεπιστημονικές ερευνητικές ευκαιρίες και
5. τη διάδοση των βέλτιστων πρακτικών [33]

Ένας τρόπος να ενισχυθεί η αντίληψη των φοιτητών πάνω στη νανοτεχνολογία είναι η εξοικείωση με τις μεθόδους και την οργανολογία της νανοτεχνολογίας, μέσω εκπαιδευτικών δραστηριοτήτων με μη ορατά φαινόμενα που προωθούν τη σύνθετη και αναλυτική σκέψη, όπως είναι για παράδειγμα η

σύνθεση κβαντικών τελείων και νανοσωλήνων άνθρακα. Επιπλέον, η ανάλυση των αποτελεσμάτων που αποκτήθηκαν από τα πειράματα θα συμβάλλουν στην κατανόηση του ρόλου των διαστάσεων στις μοναδικές ιδιότητες που προσδίδουν στα νανοϋλικά.

Τα εργαστήρια αυτά θα πρέπει, επίσης, να στοχεύουν στο διάλογο για ολόκληρο τον κύκλο ζωής των νανοϋλικών, αλλά και στις κοινωνικές επιπτώσεις που τα συνοδεύουν. Τα υλικά επιλογής, η κατασκευή, η βιολογική αλληλεπίδραση, οι υπολογιστικές μέθοδοι, η τοξικότητα, ο ασφαλής χειρισμός, η αποθήκευση και η διάθεση των νανοϋλικών πρέπει να διδάσκονται στους φοιτητές, όχι μόνο επειδή αποτελούν ένα απαραίτητο σύνολο γνώσεων και ικανοτήτων, αλλά και γιατί οι περιβαλλοντικές και βιολογικές επιπτώσεις των νανοϋλικών είναι άκρως σημαντικές για την κοινωνία και σε μεγάλο βαθμό άγνωστες. Η προσέγγιση αυτή λαμβάνεται υπόψη από τα περισσότερα εκπαιδευτικά προγράμματα, παρόλο που η εφαρμογή της απέχει σε μεγάλο βαθμό.



Εικόνα 2.2: Ένας πιθανός κύκλος ζωής της νανοτεχνολογίας [12]

Μια άλλη προσέγγιση είναι η συνύφανση των εννοιών της νανοτεχνολογίας με την εισαγωγή διεπιστημονικών μαθημάτων καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών, που επιτρέπει με τον τρόπο αυτό την έγκαιρη έναρξη της κατάρτισης στον τομέα της νανοτεχνολογίας και των νανοεπιστημών από τα μικρότερα στα ανώτερα έτη και παρέχει στους τεταρτοετείς φοιτητές μια επιπλέον κατεύθυνση για την περαιτέρω εξειδίκευσή τους. Οι διεπιστημονικές διαλέξεις μπορούν να εισάγουν τους μαθητές στα φαινόμενα και τις διαδικασίες της νανοκλίμακας και να ενισχύδουν την οικοδόμηση των βασικών αρχών της μηχανικής, της χημείας, της φυσικής και των μαθηματικών.

Μια τέτοια σειρά μαθημάτων θα μπορούσε να συνδυαστεί με ένα συγκεκριμένο εργαστήριο, για παράδειγμα, τη σύνθεση των νανοσωματιδίων χρυσού διαφορετικού μεγέθους και σχήματος, έτσι ώστε να μεταβάλλεται η αλληλεπίδραση ύλης-φωτός και να παρατηρούνται νανοσωματίδια διαφορετικού χρώματος. Μια αλλαγή στο pH του σταθεροποιημένου διαλύματος των νανοσωματιδίων χρυσού μπορεί, επίσης, να οδηγήσει σε ξαφνική αλλαγή του χρώματος του διαλύματος ως σύνολο, όσο τα νανοσωματίδια συσσωματώνονται ή χάνουν τη σταθερότητα τους στο διάλυμα. Στο σημείο αυτό, ο εκπαιδευτής έχει τη δυνατότητα να συσχετίσει τις φωτονικές εφαρμογές τέτοιων νανοσωματιδίων ή να επεκταθεί στις κοινωνικές επιπτώσεις και στο σημαντικό ρόλο που παίζει η νανοτεχνολογία στην καθημερινότητά μας.

Περισσότερα τέτοια παραδείγματα εργαστηριακών ασκήσεων είναι οι ηλεκτροκαταλύτες στις εφαρμογές κυψελών καυσίμου, οι νανοσωλήνες άνθρακα στους αισθητήρες φυσικού αερίου, οι νανοδομές του γραφενίου στη φωτοκατάλυση. Τέτοιου είδους εργαστηριακές ασκήσεις μπορούν εύκολα να συγχωνευθούν με μαθήματα μεγαλύτερων ετών τα οποία επικεντρώνονται στις νανο/μικροκατασκευές, στα ηλεκτρονικά είδη ή στις διαδικασίες παραγωγής.
[12]

Η διαδραστική μάθηση θα πρέπει να είναι το σήμα κατατεθέν της νανο-εκπαίδευσης. Η τεχνολογία μπορεί να διαδραματίσει ισχυρό ρόλο στη διευκόλυνση της διαδραστικής μάθησης τόσο μέσα, όσο και έξω από την τάξη. Οι φοιτητές μπορούν να συμμετέχουν στην ανάπτυξη της έρευνας στη νανοτεχνολογία και στα εργαστηριακά πειράματα σε όλο τον κόσμο μέσω του

διαδικτύου και θα πρέπει να τους δίνονται ευκαιρίες για πρακτική άσκηση σε ερευνητικά κέντρα (τοπικά, περιφερειακά, εθνικά, διεθνή), ώστε να αποκτήσουν εμπειρία.

Η συμπερίληψη προσκεκλημένων ομιλητών από τη βιομηχανία και ερευνητικά κέντρα θα βελτιώσει την ποιότητα των διαθέσιμων μαθημάτων. Τέλος, κυβερνητικοί και μη φορείς πρέπει να αναλάβουν την πρωτοβουλία να διαθέσουν επιπλέον κονδύλια προς την ανάπτυξη της εκπαίδευσης και της έρευνας στους τομείς της νανοτεχνολογίας. [33]

2.6 Εκπαιδευτική πρόταση στο τμήμα Χημείας του Α.Π.Θ.

Με βάση τα όσα προαναφέρθηκαν για τις Πράσινες επιστήμες και με δεδομένο ότι η ενσωμάτωση της νανοτεχνολογίας στα προγράμματα σπουδών της τριτοβάθμιας, τουλάχιστον, εκπαίδευσης στην Ελλάδα βρίσκεται ακόμα στην αρχή της, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι βρισκόμαστε μπροστά σε μία ευκαιρία να οικοδομήσουμε την εκπαίδευση των μελλοντικών επιστημόνων και μηχανικών πάνω σε ένα πράσινο υπόβαθρο, έτσι ώστε να υιοθετήσουν τις αρχές των πράσινων επιστημών στο ξεκίνημα της πορείας τους και να είναι σε θέση να τις εφαρμόζουν κατά τη διάρκεια της επαγγελματικής τους σταδιοδρομίας.

Η σύνθεση νανოსύνθετων πολυμερικών υλικών αποτελεί ένα σύγχρονο, ενδιαφέρον και πολλά υποσχόμενο πεδίο με εφαρμογές σε ποικίλους τομείς. Προτείνουμε, λοιπόν, στο τμήμα Χημείας του Α.Π.Θ. την ενσωμάτωση μίας νέας άσκησης, στο προπτυχιακό εργαστήριο των Πολυμερών, με περιεχόμενο την πράσινη σύνθεση νανωσωματιδίων Ag, υποβοηθούμενη από μέλι και την εφαρμογή τους στην παρασκευή νανωσύνθετης πολυαιθυλενογλυκόλης, με σκοπό την παρασκευή νανωσωματιδίων Ag και βιοσυμβατών πολυμερών χρησιμοποιώντας μία απλή, χαμηλού κόστους και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο σε θερμοκρασία δωματίου και με δυνατότητα πρόσδοσης αντιμικροβιακής δράσης στα νέα πολυμερικά υλικά μέσω της ενσωμάτωσης των νανωσωματιδίων αργύρου. (βλέπε Παράρτημα- Εργαστηριακός Οδηγός)

Μετά την εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας συνίσταται να ακολουθήσει συζήτηση σχετικά με τις εφαρμογές, την αντιβακτηριακή δράση,

τις επιπτώσεις στην υγεία, στο περιβάλλον και τις κοινωνικές επιπτώσεις των νανοσωματιδίων αργύρου, των νανοσύνθετων πολυμερών που προκύπτουν και της νανοτεχνολογίας γενικότερα. Προτείνεται, επίσης, να διαιρεθούν οι φοιτητές σε ομάδες των δύο ή τριών ατόμων, στις οποίες θα ανατεθεί να διεξάγουν μία σύντομη βιβλιογραφική έρευνα πάνω στη σύσταση των διαφόρων ειδών μελιού, στη διαφορετική διαμόρφωση της PEG ανάλογα με το μοριακό της βάρος και στον τρόπο με τον οποίο επιδρούν οι παράγοντες αυτοί στη σύνθεση των νανοσωματιδίων. Ένα δεύτερο σκέλος της βιβλιογραφικής έρευνας θα μπορούσε να είναι και η μελέτη εναλλακτικών πράσινων μεθόδων σύνθεσης νανοσωματιδίων αργύρου ή νανοσύνθετης πολυαιθυλενογλυκόλης. Έτσι, κάθε ομάδα μπορεί να εκτελεί την πειραματική διαδικασία με διαφορετικό είδος μελιού ή διαφορετικού μοριακού βάρους PEG και έπειτα να ακολουθεί μία σύντομη παρουσίαση της έρευνας που έχει αναλάβει.

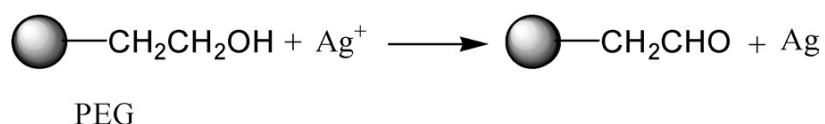
Τα τρία κύρια σημεία που θα πρέπει να αξιολογούνται με μια πράσινη προοπτική στην παρασκευή των νανοσωματιδίων, είναι η επιλογή του διαλυτικού μέσου που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση, η επιλογή ενός φιλικού προς το περιβάλλον αναγωγικού μέσου και η επιλογή ενός μη τοξικού υλικού για την σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων. Στην εν λόγω προσέγγιση, το νερό χρησιμοποιείται ως φιλικός προς το περιβάλλον διαλύτης, το μέλι, ένα απόλυτα πράσινο προϊόν, ως αναγωγικό μέσο αντικαθιστώντας άλλα επικίνδυνα αντιδραστήρια και η πολυαιθυλενογλυκόλη ως υλικό επικάλυψης-σταθεροποιητικό μέσο.

Σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια χρυσού τα νανοσωματίδια αργύρου παρουσιάζουν εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες και εμφανίζουν μια μοναδική ικανότητα στην ενίσχυση των σημάτων φθορισμού και της φασματοσκοπίας Raman και επιπλέον, βρίσκουν ευρύτερη επιστημονική και πρακτική εφαρμογή, λόγω της χημικής τους αδράνειας και της απλής σύνθεσής τους. Ωστόσο, αν δεν σταθεροποιηθούν αποτελεσματικά, υφίστανται γρήγορη οξείδωση και συσσωματώνονται εύκολα στα διαλύματα, γεγονός που καθιστά δύσκολη τη χρήση τους στην ανάπτυξη αισθητήρων και οπτικών οργάνων. Επομένως, στις διάφορες μεθόδους σύνθεσης θα πρέπει να συμπεριλαμβάνεται και η παρασκευή ενός κατάλληλου τροποποιητή της επιφάνειάς τους. [23]

Μία πράσινη προσέγγιση για τη σύνθεσή των νανοσωματιδίων αργύρου θέτει απαιτήσεις όπως η βιοσυμβατότητα, η σταθερότητα σε φυσιολογικά διαλύματα, η μη τοξικότητα και η ικανότητά τους να διασχίσουν τους βιολογικούς φραγμούς. Μία στρατηγική που χρησιμοποιείται από πολλές ερευνητικές ομάδες για την εκπλήρωση αυτών των απαιτήσεων βασίζεται στην επικάλυψη των νανοσωματιδίων με διάφορα βιοπολυμερή.

Η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG) είναι ένα από τα πιο ευέλικτα βιοπολυμερή, τα μόρια της προσκολλώνται επιτυχώς πάνω στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, είναι φιλική προς το περιβάλλον και χρησιμοποιείται ήδη στη φαρμακευτική και βιοϊατρική βιομηχανία. Τα μόρια της PEG συνδεδεμένα με τα νανοσωματίδια αργύρου αυξάνουν την στερεοχημική απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων και τον υδρόφιλο χαρακτήρα τους σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου με το διαλύτη (νερό), με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η συσσώματός τους. [19]

Ο μεγάλος αριθμός των ατόμων οξυγόνου στην αλυσίδα της PEG βοηθά στη σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων και θεωρείται πιθανό, κατά το σχηματισμό τους να λαμβάνει χώρα οξείδωση της ομάδας υδροξυλίου στην PEG προς σχηματισμό αλδεΐδης, όπως φαίνεται παρακάτω. [28]



Τα νανοσωματίδια αργύρου (SNPs) γνωρίζουν μεγάλη αποδοχή για την ευρέως φάσματος αντιμικροβιακή δράση τους. Μια πρόσφατη έκθεση πρότεινε, επίσης, την αντιαιμοπεταλιακή δράση τους. Επιπλοκές σχετιζόμενες με καρδιαγγειακά εμφυτεύματα όπως λοίμωξη και θρόμβωση μπορούν να μειωθούν με τροποποίηση των επιφανειών της συσκευής, με αντιμικροβιακούς και αντιθρομβωτικούς παράγοντες. Έτσι, η υπόθεση της μελέτης αυτής είναι ότι νανοσωματίδια αργύρου προστατευόμενα από πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG-SNPs) μπορούν να ενσωματωθούν σε βιοϋλικά για την επίτευξη της διπλής δράσης τους και ρυθμίζοντας μία βέλτιστη συγκέντρωση, η

κυτταροτοξικότητα τους με τους ιστούς και τα κύτταρα μπορούν να προληφθούν.

Για να αποδειχθεί αυτό, έγινε εμπειρισταωμένη μελέτη των νανοσωματιδίων αργύρου προστατευόμενα από πολυαιθυλενογλυκόλη σε τρία επίπεδα: (i) στην άμεση ανασταλτική δράση τους στην ενεργοποίηση των αιμοπεταλίων, τη συσσωμάτωση και τις βιοχημικές οδούς, όταν τα PEGeSNP προστίθενται σε εναιώρημα αιμοπεταλίων (ii) στην αναστολή της συσώρευσης των αιμοπεταλίων στα PEGeSNP που είναι ενσωματωμένα σε βιοπολυμερική μήτρα και (iii) στη μη-κυτταροτοξική συμπεριφορά των ακινητοποιημένων PEGeSNP στην μήτρα ινώδους. Τα αποτελέσματα εμφάνισαν μειωμένη προσκόλληση αιμοπεταλίων στα PEGeSNPs και μη τοξική συμπεριφορά των ενδοθηλιακών κυττάρων και των κυττάρων λείου μυός που καλλιιεργήθηκαν σε PEGeSNPs-ινώδους δίσκου. Στη μελέτη αυτή, αποδείχθηκαν οι αντιμικροβιακές, αντιαιμοπεταλιακές και μη κυτταροτοξικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων αργύρου προστατευόμενα από πολυαιθυλενογλυκόλη και προτείνεται η χρήση τους στην τροποποίηση επιφανειών, ώστε οι τελευταίες να καθίστανται μη θρομβογόνες και αντιμικροβιακές μετά την εμφύτευση της συσκευής. [36]

2.7 Αργυρος και Νανοσωματίδια Αργύρου

Για λόγους σαφήνειας, να σημειωθεί ότι σε όλη την έκταση της παρούσης εργασίας, οι όροι νανοσωματίδια αργύρου και νανοάργυρος είναι ισοδύναμοι και χρησιμοποιούνται ως γενικοί όροι για όλες τις νανοδομές αργύρου, τους νανοκρυστάλλους, τις νανόσφαιρες ή τα κολλοειδή νανοσωματίδια αργύρου.

Από την εποχή της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας οι τεχνίτες γυαλιού αξιοποιούσαν, εν αγνοία τους, τις εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων αργύρου. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται από τη φημισμένη Κούπα του Λυκούργου που είναι ένα περίτεχνο, εξαιρετικής τεχνικής, γυάλινο αντικείμενο του 4ου αι. μ.Χ. Είναι το μοναδικό δείγμα ενός πολύ ειδικού τύπου γυαλιού, γνωστό ως δικροϊκό, που αλλάζει χρώματα, όταν το κρατά κανείς κοντά σε φως. Η αδιαφανής πράσινη επιφάνειά του μετατρέπεται σε ένα

λαμπερό ημιδιαφανές κόκκινο, όταν το διαπερνά το φως. Μια λεπτομερής μελέτη που πραγματοποιήθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 20ου αιώνα πάνω στη σύνθεση της κούπας, αποκάλυψε την παρουσία μεταλλικών νανοσωματιδίων που αποτελούντο από ένα κράμα αργύρου (70%) και χρυσού (30%), τα οποία σχηματίστηκαν *insitu* κατά την παρασκευή του γυαλιού και προσδίδουν αυτές τις ασυνήθιστες οπτικές ιδιότητες. [4]



Εικόνα 2.3 Η Κούπα του Λυκούργου εκτίθεται στο Βρετανικό Μουσείο

Πριν από τη δεκαετία του 1980, το επιστημονικό και πρακτικό ενδιαφέρον για τα νανοσωματίδια αργύρου οφειλόταν αποκλειστικά στη δυνατότητα χρήσης τους ως εξαιρετικά διεσπαρμένα υποστηρίγματα για την ενίσχυση των σημάτων από οργανικά μόρια στη φασματοσκοπία Raman. [13,25] Θεμελιώδεις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν κατά τις δεκαετίες 1980 και 1990 έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια αργύρου παρουσιάζουν ένα σπάνιο συνδυασμό από πολύτιμες ιδιότητες, όπως οπτικές ιδιότητες που σχετίζονται με την εμφάνιση ζώνης συντονισμού πλάσμονιου (SPR), καταλυτική δράση, υψηλή ηλεκτρική χωρητικότητα διπλού στρώματος, κ.ά. που τα καθιστούν κατάλληλα

υλικά για την ανάπτυξη ηλεκτρονικών, οπτικών και συσκευών αισθητήρων νέας γενιάς. Πλέον, η σύνθεσή τους αποτελεί μία από τις πιο ενεργά αναπτυσσόμενες τάσεις της κολλοειδούς χημείας. [23]

Μια συγκριτική μελέτη μεταξύ του νανο, του νιτρικού και του χλωριούχου αργύρου αποκάλυψε ότι τα νανοσωματίδια έχουν ισχυρότερη αντιβακτηριακή δράση από τα ελεύθερα ιόντα αργύρου. [11] Αυτό υποδηλώνει ότι τα νανοσωματίδια έχουν εγγενείς αντιβακτηριακές ιδιότητες που δεν εξαρτώνται από την έκλυση των Ag^+ , αλληλεπιδρούν εκτενώς με τα κυτταρικά τοιχώματα των βακτηρίων και έχει προταθεί ότι προκαλούν λύση. Υπάρχουν σημαντικές ενδείξεις ότι τα νανοσωματίδια αργύρου παράγουν δραστικά είδη οξυγόνου (ROS), που μπορεί να αποτελούν τη βάση και να εξηγήσουν τόσο την αντιβακτηριακή δράση του νανοαργύρου, όσο και της πιθανής τοξικότητάς του στον άνθρωπο. [34]

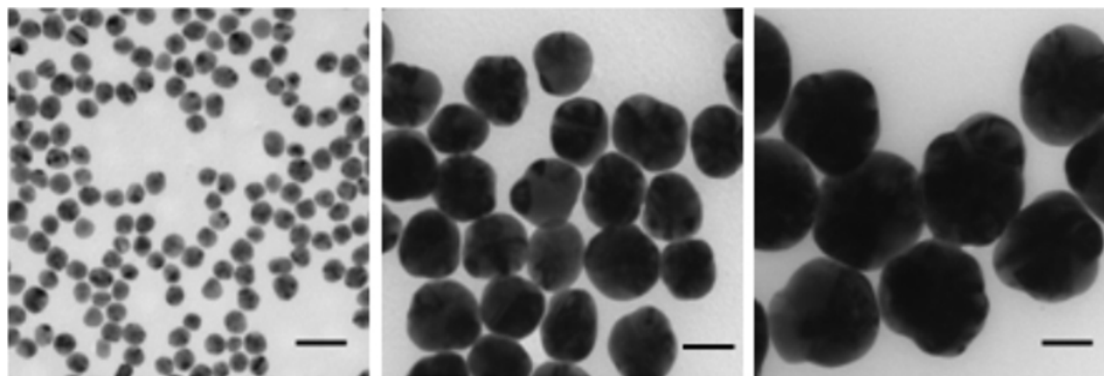
Ο άργυρος χρησιμοποιείται, ακόμα, για την αντιβακτηριακή του δράση, αλλά έχει περιοριστεί σημαντικά, λόγω της τοξικότητας των ιόντων αργύρου για τον άνθρωπο. Η νανοτεχνολογία, ωστόσο, έχει διευκολύνει την παραγωγή μικρότερων σωματιδίων αργύρου με όλο και μεγαλύτερη αναλογία επιφάνειας - όγκου, επιφέροντας, έτσι, μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα κατά των βακτηρίων και το σημαντικότερο, χαμηλότερη τοξικότητα για τον άνθρωπο. [11]

2.8 Μέθοδοι σύνθεσης νανοσωματιδίων αργύρου

Η νανοτεχνολογία και η σύγχρονη συνθετική χημεία έχουν χρησιμοποιηθεί στη ανάπτυξη μιας πληθώρας από καλά χαρακτηρισμένες μεθόδους για τη σύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου, αν και μόνο μερικές από αυτές έχουν εγκριθεί στη γενική παραγωγή. Κάθε μέθοδος έχει τα δικά της μέτρα και περιορισμούς. Οι παράμετροι που επηρεάζονται από τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο σύνθεσης είναι η μέση διάμετρος και το μέγεθος, η κατανομή μεγέθους, το σχήμα, η σταθερότητα, οι επικαλυπτικοί παράγοντες για την προστασία του πυρήνα, η χημική απόδοση της αντίδρασης και η παρουσία προσμίξεων. [38]

Η παρασκευή των νανοσωματιδίων αργύρου επιτυγχάνεται, συνήθως με την αναγωγή των ιόντων αργύρου από μία πρόδρομη ουσία σε διάλυμα, συνήθως, υδατικό και η ανάπτυξη των σωματιδίων αναστέλλεται χρησιμοποιώντας σταθεροποιητικούς παράγοντες όπως τασενεργά και πολυμερή. Έχουν αναπτυχθεί αποτελεσματικές μέθοδοι σύνθεσης με αναγωγή διαλύματος ενός άλατος του αργύρου με κάποιο αναγωγικό παράγοντα. [45]

Για την αξιοποίηση και τη βελτιστοποίηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων, ένα μεγάλο φάσμα της έρευνας έχει επικεντρωθεί στον έλεγχο της μορφολογίας της επιφάνειας, του μεγέθους και του σχήματος τους. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται πολυάριθμες τεχνικές, όπως η χημική αναγωγή, η συμπύκνωση αερίου, η ακτινοβολία λέιζερ, η εναπόθεση με χρήση υπερήχων κ.ά. Στις περισσότερες περιπτώσεις, απαιτείται η χρήση αντιδραστηρίων αδρανοποίησης της επιφάνειας, όπως τα επιφανειοδραστικά μόρια και τα πολυμερή, για την αποφυγή της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων. Η τροποποίηση της επιφάνειας αυτών των κολλοειδών νανοσωματιδίων είναι πολύ σημαντική για να διευκολυνθεί η εφαρμογή τους στους αναδυόμενους τομείς των νανοεπιτημών και τεχνολογιών, όπως η βιοτεχνολογία, η κατάλυση και η νανοςύνθεση. [28]



Εικόνα 2.4 απεικόνιση νανοσωματιδίων αργύρου με διάμετρο 20, 60 και 100 nm αντίστοιχα με μικροσκόπιο μετάδοσης ηλεκτρονίου (TEM). Οι ράβδοι κλίμακας είναι 50 nm. [72]

Οι περισσότερες συνθετικές μέθοδοι που αναφέρονται στη βιβλιογραφία εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από οργανικούς διαλύτες και αναγωγικά μέσα όπως η υδραζίνη, το βοροϋδρίδιο νατρίου (NaBH_4) και το διμεθυλο φορμαμίδιο (DMF), οι οποίες είναι μεν πολύ δραστικές χημικές ουσίες, αλλά αποτελούν βιολογικό κίνδυνο για την κοινωνία και το περιβάλλον. Αισίως, έχουν αναφερθεί εναλλακτικές μέθοδοι σύνθεσης με βάση την «Πράσινη» Χημεία, όπου χρησιμοποιούνται παράγοντες επικάλυψης για την πρόληψη της συσσωμάτωσης των σωματιδίων και με τον έλεγχο των πειραματικών συνθηκών (π.χ. θερμοκρασία, κατανάλωση ενέργειας, παρουσία παραγόντων επικάλυψης) καθοδηγείται η κινητική της αντιδράσης, έτσι ώστε τα ομαδοποιημένα άτομα αργύρου να μετασχηματιστούν σε νανοσωματίδια. Στη συνέχεια, αναφέρονται ενδεικτικά μερικές πράσινες μέθοδοι σύνθεσης.

2.8.1 Βιοσύνθεση

Πλέον, έχει επιτευχθεί η βιοσύνθεση νανοσωματιδίων αργύρου και πολλές δημοσιεύσεις έχουν τεκμηριώσει τη χρήση διαλύματος νιτρικού αργύρου το οποίο προστίθεται σε κάποιο υγρό που περιέχει μικρόβια ή διάφορα είδη από βακτήρια και μύκητες και τα αναγωγικά μέσα που συνυπάρχουν, όπως οι υδροκινόνες, ανάγουν τα Ag^+ σε νανοσωματίδια υπό σταθερές συνθήκες (π.χ. θερμοκρασία). Το προφανές μειονέκτημα της βιοσύνθεσης είναι η ανάγκη να καθαριστεί το δείγμα και να εξαχθούν τα νανοσωματίδια για να μη μολυνθούν από παθογόνα βακτήρια. [41]

2.8.2 Σύνθεση με διαλυτό άμυλο

Διαλυτό άμυλο χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικός και σταθεροποιητικός παράγοντας κατά τη σύνθεση του νανοσωματιδίων αργύρου μεγέθους 10-34 nm, μέσω αναγωγής του AgNO_3 . Η απλότητα της μεθόδου, ο χαρακτηρισμός της ως «πράσινη», η καταλληλότητά της για ιατρικές εφαρμογές λόγω της βιοσυμβατότητας του αμύλου και η σταθερότητα των σωματιδίων για περισσότερες από 90 ημέρες συγκαταλέγονται στα πλεονεκτήματα, ενώ η

απουσία ελέγχου του εύρους κατανομής των σωματιδίων στα μειονεκτήματα της μεθόδου. [48]

2.8.3 Σύνθεση με καλλιέργεια εντεροβακτηρίων

Η σύνθεση σωματιδίων μεγέθους 28-122 nm με καλλιέργεια εντεροβακτηρίων, κατά την οποία ο AgNO_3 ανάγεται από διάφορα βακτηριακά ένζυμα και ενώσεις που περιέχονται στην καλλιέργεια, θεωρείται φιλική προς το περιβάλλον, δεδομένου ότι χρησιμοποιεί φυσικά βακτήρια αντί χημικών ουσιών για την αναγωγή των Ag^+ . Στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται η ακαταλληλότητά της για ιατρικές εφαρμογές, λόγω της πιθανής μόλυνσης από παθογόνους παράγοντες και η έλλειψη ελέγχου του μεγέθους των σωματιδίων. [40]

2.8.4 Σύνθεση με γ ακτινοβολία και χιτοζάνη

Η στάγδην προσθήκη AgNO_3 σε χιτοζάνη διαλυμένη σε οξικό οξύ έχει ως αποτέλεσμα την αναγωγή των Ag^+ στο διάλυμα από γ ακτινοβολία και τη σταθεροποίησή τους με τη χιτοζάνη. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο σχηματίζονται πολύ μικρά νανοσωματίδια (4-5 nm) με στενή κατανομή μεγέθους και η γ ακτινοβολία εξασφαλίζει αποστειρωμένο περιβάλλον σύνθεσης, που είναι χρήσιμο για τις ιατρικές εφαρμογές. Παρ' όλο που η χιτοζάνη είναι αποτελεσματική στην αποφυγή της συσσώματωσης των σωματιδίων, μπορεί να αλλοιώσει τις ιδιότητές τους. Εν κατακλείδι, απαιτούνται περαιτέρω *in vitro* και *in vivo* μελέτες, διότι το μικροσκοπικό μέγεθος των σωματιδίων ίσως να προκαλεί περισσότερη τοξικότητα σε σχέση με σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους. [10]

2.8.5 Σύνθεση με εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος

Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ δύο συρμάτων αργύρου

εμβαπτισμένα σε απιονισμένο νερό, τα άτομα Ag που βρίσκονται στην επιφάνεια εξαιτίζονται και έπειτα συμπυκνώνονται πίσω στο διάλυμα σε κolloειδή νανοάργυρο, μεγέθους 5-35 nm, που έδειξε μάλιστα να σκοτώνει το χρυσίζοντα σταφυλόκοκκο. Αποτελεί μία από τις απλούστερες και ασφαλέστερες μεθόδους σύνθεσης, καθώς δεν περιλαμβάνει τη χρήση χημικών ουσιών, συνεπώς δεν υπάρχουν τοξικά υπολείμματα ή ακαθαρσίες, ωστόσο δεν έχουν διερευνηθεί ακόμα η πιθανότητα συσσωμάτωσης των σωματιδίων απουσία κάποιου σταθεροποιητικού παράγοντα και η μακροπρόθεσμη σταθερότητά τους. [47]

2.8.6 Σύνθεση με εκχύλισμα φύλλων κουμαριάς

Μέσα από μία απλή και φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία συνετέθησαν νανοσωματίδια αργύρου, χρησιμοποιώντας εκχύλισμα φύλλων κουμαριάς σε υδατικό διάλυμα νιτρικού αργύρου. Τα ιόντα αργύρου ανάγονται κατά την έκθεσή τους στο εκχύλισμα φύλλων κουμαριάς και σταθεροποιούνται επί μεγάλες χρονικές περιόδους με αποτέλεσμα την πράσινη σύνθεση επιφανειοδραστικών νανοσωματιδίων με μικρό εύρος κατανομής μεγέθους. Όπως προαναφέρθηκε, το μικροσκοπικό μέγεθος των σωματιδίων (3-20 nm) εγείρει ανησυχίες για μεγαλύτερη τοξικότητα που είναι ζήτημα μείζονος σημασίας και κωρά περαιτέρω διερεύνηση. [22]

2.9 Αντιβακτηριδιακή δράση, βιοϊατρικές και άλλες εφαρμογές

Τα νανοσωματίδια αργύρου έχουν επιστήσει την προσοχή των ερευνητών, λόγω της εκτεταμένης τους εφαρμογής σε τομείς όπως τα ολοκληρωμένα κυκλώματα, οι αισθητήρες, τα φίλτρα νερού και αέρα [7], η κλωστοϋφαντουργία, η κτηνοτροφία, οι αντιμικροβιακές ίνες, τα αποσμητικά, τα αντιβιοτικά κ.ά. Επιπλέον, τα νανοσωματίδια αργύρου έχουν σημαντικές ανασταλτικές επιδράσεις εναντίον παθογόνων μικροβιακών οργανισμών, όπως για παράδειγμα *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Vibria* χολέρα, μύκητες,

ιούς και χρησιμοποιούνται ως αντιμικροβιακοί παράγοντες σε ένα ευρύ φάσμα των καταναλωτικών προϊόντων, όπως απολυμαντικά σπρέι, κάλτσες, μαξιλάρια, παντόφλες, αναπνευστήρες, υγρά μαντηλάκια, καλλυντικά, απορρυπαντικά, σαπούνια, σαμπουάν, οδοντόκρεμες, επικαλύψεις σε ψυγεία, πλυντήρια ρούχων και ηλεκτρικές σκούπες, συσκευασίες αποθήκευσης τροφίμων, κινητά τηλέφωνα και μια σειρά από άλλες εφαρμογές. [51]

Νανοσωματίδια αργύρου έχουν ενσωματωθεί σε διάφορα υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα, όπως τα πλαστικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή δοχείων τροφίμων, σακκούλες αποθήκευσης και επιφάνειες κοπής, με πρόσχημα τη μεγαλύτερη διάρκεια διατήρησης των τροφίμων, λόγω της δράσης των νανοσωματιδίων αργύρου να αναστέλλουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. [9] Ένα ακόμη χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό των τυριών, τα οποία συχνά περιέχουν στην ειδική κέρινη επικάλυψή τους νανοσωματίδια αργύρου, που λόγω της αντιβακτηριδιακής τους δράσης επιτρέπουν τη συντήρηση των προϊόντων για μεγαλύτερο διάστημα. [56]

Η αντιβακτηριακή δράση του αργύρου είναι ευρέως γνωστή, καθώς αποδεικνύεται από την τρέχουσα κλινική χρήση του στη θεραπεία εγκαυμάτων [3]. Έχει γίνει αποδεκτή η πρόταση ότι ο άργυρος και ο νανοάργυρος σε υδατικό διάλυμα απελευθερώνουν ιόντα αργύρου, τα οποία είναι βιολογικώς δραστικά και προσδίδουν τη βακτηριοκτόνο δράση [27]. Το κλειδί για την ευρεία και ισχυρή αντιβακτηριακή δράση τους είναι ο πολύπλευρος μηχανισμός με τον οποίο επιδρούν στα μικρόβια. Ο μηχανισμός αυτός δεν έχει έχει πλήρως διευκρινιστεί, αλλά οι παρατηρήσεις από πρόσφατες μελέτες έχουν ρίξει φως σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις που εμπλέκονται στη διαδικασία και υποδεικνύουν την παρουσία πολλαπλών βακτηριοκτόνων μηχανισμών που δρουν σε συνέργεια.

Τα νανοσωματίδια αργύρου έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον σε ένα ευρύ φάσμα βιοϊατρικών εφαρμογών, λόγω της ισχυρής αντιβακτηριακής δράσης τους και θεωρούνται ένα πολύτιμο εργαλείο για το θεραπευτικό οπλοστάσιο. Πρόσφατα, μάλιστα, έχει αποδειχθεί ότι παρουσιάζουν αποτελεσματική, αντιφλεγμονώδη δράση [30,46] και επιταχύνουν την επούλωση τραυμάτων [50], επομένως μπορούν να αξιοποιηθούν στην ανάπτυξη καλύτερων επίδεσμων για τις πληγές και τα εγκαύματα. Εμφυτεύσιμες ιατρικές

συσκευές, όπως νευροχειρουργικές, καρδιαγγειακές και φλεβικών καθετήρων, έχουν αναβαθμιστεί σε μεγάλο βαθμό από την ευρεία αντιβακτηριακή δράση των νανοσωματιδίων, μειώνοντας αποτελεσματικά τη λοίμωξη του ασθενούς και την εξάρτηση του από τη χρήση αντιβιοτικών και τα επακόλουθα έξοδα. [8]

2.10 Τοξικότητα των νανοσωματιδίων αργύρου

Η χρήση του νανοαργύρου γίνεται όλο και πιο διαδεδομένη στην ιατρική και στην καθημερινή μας ζωή, ενώ βασικά ερωτήματα σχετικά με την τοξικότητά του παραμένουν ακόμα αναπάντητα. Αρχικά, πρέπει να γίνει εκτίμηση της εγγενούς τοξικότητας των νανοσωματιδίων, καθώς οι διαστάσεις τους είναι ίδιες με αυτές των βιολογικών μορίων, όπως το DNA και οι πρωτεΐνες (≈ 2 nm) και έτσι μπορεί να αλληλεπιδρούν άμεσα προκαλώντας βλάβη στο DNA, να μετουσιώνουν τις πρωτεΐνες και να παράγουν ελεύθερες ρίζες. Κάτι τέτοιο, επιτείνεται περαιτέρω από την τοξικότητα του στοιχειακού αργύρου και των βιολογικά δραστικών ιόντων αργύρου. [14]

Μελέτες έχουν δείξει ότι τα νανοσωματίδια αργύρου είναι κυτταροτοξικά μέσω της αλληλεπίδρασής τους με μιτοχόνδρια και οδηγούν στην απόπτωση του κυττάρου μέσω της παραγωγής των ROS. [18] Μια μελέτη προσδιόρισε μια σχέση μεταξύ του μεγέθους των νανοσωματιδίων και της ανασταλτικής τους επίδρασης στα μιτοχόνδρια, συμπεραίνοντας ότι τα νανοσωματίδια μικρότερα από 15 nm είναι σημαντικά περισσότερο τοξικά από ότι τα μεγαλύτερα από 55 nm. Μελέτες σε αρουραίους για την εισπνοή και την στοματική τοξικότητα έχουν δείξει ότι οι χαμηλές συγκεντρώσεις προκαλούν τοξικότητα μετά από έκθεση μόλις 28 ημερών, καταλήγοντας ότι, η μακροχρόνια έκθεση σε νανοσωματίδια αργύρου διαμέσου αεροζόλ ή συσκευασιών τροφίμων θα μπορούσε να δημιουργήσει προβλήματα τοξικότητας στον άνθρωπο.

Η τερατογένεση από νανοσωματίδια αργύρου στον άνθρωπο δεν είναι ακόμα γνωστή, επειδή δεν υπάρχουν περιπτώσεις ή μελέτες που να έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Μελέτες σε ζώα, ωστόσο, έχουν δείξει ότι μπορούν να παρουσιάσουν ένα σημαντικό επίπεδο τοξικότητας, επομένως, η αξιολόγηση της πιθανής τερατογόνου δράσης στον άνθρωπο αποτελεί επιτακτική ανάγκη.

Συνεπώς, πρέπει να εξεταστεί η χρήση τους στις καθημερινές εφαρμογές (π.χ. κάλτσες, μαγειρική), έτσι ώστε η έκταση της έκθεσης να μην υπερβαίνει τα υπο-τοξικά επίπεδα.

Στο πλαίσιο αυτό, δεν αποτελεί έκπληξη ότι ένα νέο πεδίο ιατρικής, η νανοτοξικολογία, αναδύεται στις μέρες μας, με στόχο την ανάπτυξη πολύπλοκων προσεγγίσεων για τη μελέτη της βιολογικής και τοξικολογικής δραστηριότητας του νανοαργύρου, ως συνάρτηση της μεθόδου σύνθεσης, του μεγέθους, του σχήματος και της επιφάνειας των σωματιδίων. Στο μέλλον, οι μελέτες αυτές μπορεί να οδηγήσουν στην ανάπτυξη νανοϋλικών ευρείας εφαρμογής και χαμηλής τοξικότητας με βάση τα νανοσωματίδια αργύρου.

Ένα πολύ σημαντικό ζήτημα είναι και η αλληλεπίδραση των ιόντων και των νανοσωματιδίων αργύρου με το περιβάλλον. Ο κυριότερος τρόπος για να οδηγηθούν στο ελεύθερο περιβάλλον τα νανοσωματίδια είναι μέσω των αποχετευτικών συστημάτων από τις οικιακές συσκευές ή τα προϊόντα που πλέον αποτελούν κάποια εφαρμογή της νανοτεχνολογίας. Ο άργυρος σε διαστάσεις νανομέτρων περιέχεται πλέον σε πλυντήρια, σκεύη της κουζίνας, συσκευασίες τροφίμων και εξαιτίας της φυσιολογικής φθοράς του εκάστοτε προϊόντος ή της απόρριψής του, ο άργυρος στις διάφορες μορφές του απελευθερώνεται στο περιβάλλον και κατόπιν αλληλεπιδρά με διάφορους φυτικούς και ζωικούς μικροοργανισμούς, ταρασσοντας σημαντικά οικοσυστήματα και οικολογικές τροφικές αλυσίδες. Επομένως, αποτελεί επιτακτική ανάγκη να εξεταστεί και ο περιβαλλοντικός αντίκτυπος τόσο των νανοσωματιδίων, όσο και των ιόντων αργύρου τα οποία διαφεύγουν στο σύστημα του νερού, ώστε να αποφευχθεί κάποια πιθανή οικολογική καταστροφή. [23]

3. Πειραματικό μέρος

3.1 Αντιδραστήρια

- μέλι
- αποσταγμένο νερό
- υδατικό διάλυμα AgNO_3 0.1M
- υδατικό διάλυμα NaOH 0.4 M
- PEG (1500)

Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό. Ως πρόδρομος του αργύρου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα νιτρικού αργύρου (AgNO_3) συγκέντρωσης 0.1M της εταιρίας MerckKGQA Γερμανίας. Το θυμαρίσιο μέλι και το πευκόμελο επιλέχθηκαν ως πράσινα προϊόντα, φιλικά προς το περιβάλλον και χρησιμοποιήθηκαν ως σταθεροποιητικοί παράγοντες και ως αναγωγικά μέσα των ιόντων αργύρου προς άτομα αργύρου. Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 0.4 M χρησιμοποιήθηκε για τη ρύθμιση του pH και η πολυαιθυλενογλυκόλη (PEG 1500) χρησιμοποιήθηκε ως προστατευτικό μέσο για την αποφυγή συσσωμάτωσης των παραγόμενων νανοσωματιδίων αργύρου. Όλα τα διαλύματα παρασκευάστηκαν φρέσκα χρησιμοποιώντας απεσταγμένο νερό και διατηρήθηκαν στο σκοτάδι προς αποφυγήν φωτοχημικών αντιδράσεων.

3.2 Σύνθεση των νανοσωματιδίων

Η σύνθεση των νανοσωματιδίων αργύρου είναι μία απλή, χαμηλού κόστους διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Ως πρόδρομος του αργύρου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα νιτρικού αργύρου (AgNO_3) συγκέντρωσης 0.1M από το οποίο παρασκευάστηκε με αραιώση, υδατικό διάλυμα AgNO_3 συγκέντρωσης 10^{-2} M σε ογκομετρική φιάλη προστατευμένη

από το φως. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν δύο υδατικά διαλύματα μελιού 20 % w/w, ένα με θυμαρίσιο μέλι και ένα με πευκόμελο.

Ακολούθησε ανάμιξη 15 ml από το υδατικό διάλυμα μελιού και 20 ml από το υδατικό διάλυμα AgNO_3 (10^{-2} M) και ανάδευση για 1 λεπτό σε λουτρό υπερήχων. Η διαδικασία επαναλήφθηκε πέντε φορές, έτσι ώστε να προκύψουν συνολικά έξι διαλύματα, τρία με θυμαρίσιο μέλι και τρία με πευκόμελο, στα οποία ρυθμίστηκε το pH, με προσθήκη μερικών σταγόνων NaOH, στις τιμές 6.5, 7 και 8.5, οπότε σχηματίστηκαν τα κολλοειδή θ_1 , θ_2 , θ_3 , π_1 , π_2 και π_3 αντίστοιχα. Τα έξι κολλοειδή εναιωρήματα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου με χρήση μετασχηματισμού Fourier (FT-IR).

Έπειτα, παρασκευάστηκαν για δεύτερη φορά τα κολλοειδή θ_1 , θ_2 και θ_3 , ρυθμίστηκε, αντίστοιχα, το pH και χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-VIS). Στη συνέχεια, φυγοκεντρήθηκαν στα 9.500 rpm για 10 λεπτά, τα ιζήματα τοποθετήθηκαν για ξήρανση σε φούρνο κενού για 24 ώρες και χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων X (XRD).

Τέλος, παρασκευάστηκαν ακόμη δύο κολλοειδή εναιωρήματα AgNO_3 -θυμαρίσιου μελιού με pH = 8.5 και το καθένα προστέθηκε σε 200 ml υδατικού διαλύματος πολυαιθυλενογλυκόλης 0.1% w/w. Το ληφθέντα κολλοειδή εναιωρήματα [Ag (PEG)] αναδεύτηκαν το ένα επί 24 ώρες (ονομάστηκε ως peg_1) και το δεύτερο επί 30 λεπτά (ονομάστηκε ως peg_2) σε μαγνητικό αναδευτήρα. Μία μικρή ποσότητα των peg_1 και peg_2 χρησιμοποιήθηκε, ώστε να εξεταστεί αν παρουσιάζουν αντιβακτηριδιακή δράση έναντι τεσσάρων διαφορετικών βακτηρίων και η υπόλοιπη ποσότητα φυγοκεντρήθηκε στα 9.500 rpm για 10 λεπτά, τα ιζήματα τοποθετήθηκαν για ξήρανση σε φούρνο κενού για 24 ώρες και χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων X (XRD).

3.3 Τεχνικές χαρακτηρισμού

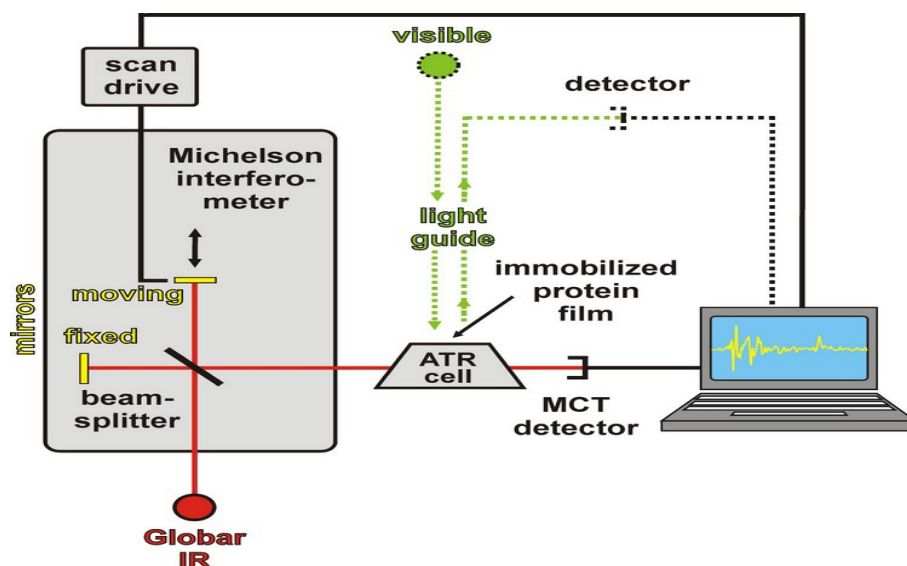
Τα κολλοειδή νανοσωματίδια αργύρου χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου με χρήση μετασχηματισμού Fourier (FT-IR), φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-VIS), περίθλαση ακτίνων X (XRD) και εξετάστηκε η αντιβακτηριδιακή δράση του νανოსύνθετου πολυμερούς σε τέσσερα διαφορετικά είδη βακτηρίων (*Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*,

Escherichia coli και *Staphylococcus aureus*). Τα φάσματα FT-IR καταγράφηκαν σε φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer HATR, τα φάσματα υπεριώδους-ορατού σε φασματοφωτόμετρο Shimadzu Pharmaspec UV-1700 και η περίθλαση ακτίνων X (XRD) πραγματοποιήθηκε σε διαθλασίμετρο Rigaku MiniflexII.

3.3.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου με χρήση μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μία μέθοδος που βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας (μήκη κύματος από 1 ως 100 μ m) από κάποιο μέσο που εξετάζεται. Φωτόνια τέτοιας ενέργειας προκαλούν ταλαντωτικές και περιστροφικές κινήσεις στα μόρια. Στα φωτόνια που είναι ενεργά στο υπέρυθρο γίνεται άμεση σύζευξη της διπολικής ροπής με το φως, με αποτέλεσμα το μετασχηματισμό του φωτονίου σε φωνόνιο. Η φασματική περιοχή του υπερύθρου διακρίνεται σε τρεις υποπεριοχές, αλλά στο πλαίσιο της εργαστηριακής άσκησης εργαζόμαστε στο μέσο υπέρυθρο με εύρος 4000-400 cm^{-1} , όπου πραγματοποιούνται οι θεμελιώδεις ταλαντώσεις.

Η μέθοδος που έχει επικρατήσει να χρησιμοποιείται είναι η φασματοσκοπία με χρήση μετασχηματισμού Fourier (FT-IR). Στη συνήθη φασματοσκοπία υπερύθρου η πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής αναλύεται με το μονοχρώματα και ανιχνεύεται κατά συχνότητες $\nu + \Delta\nu$, όπου το $\Delta\nu$ καθορίζεται από το εύρος των σχισμών του φωτομέτρου. Η βασική αρχή είναι ότι η ακτινοβολία διέρχεται μέσα από έναν κατανεμητή ακτινοβολίας και οι δύο επιμέρους ακτίνες που προκύπτουν, συμβάλλουν μετά την ανάκλαση τους σε κάτοπτρο. Η ένταση της ακτινοβολίας μετράται συναρτήσει της μετατόπισης του κατόπτρου. Τα λαμβανόμενα συμβολογραφήματα δίνουν πληροφορίες σχετικά με τη συνολική απορρόφηση της ακτινοβολίας του δείγματος ανά μήκος κύματος και ένταση ως άθροισμα Fourier όλων των φασματικών γραμμών. Η φασματοσκοπία υπερύθρου βρίσκει πολλές εφαρμογές, οι κυριότερες από τις οποίες είναι η αναγνώριση ουσιών σε ένα δείγμα, ο ποιοτικός έλεγχος στη βιομηχανική παραγωγή, καθώς και η ανάλυση εγκληματολογικών στοιχείων.



Εικόνα 3.1: Απεικόνιση φασματογράφου FT-IR εξοπλισμένου με ATR κυψέλη

3.3.2 Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού (UV-vis)

Η απορρόφηση ορατής ή υπεριώδους ακτινοβολίας προκαλεί μεταπτώσεις ηλεκτρονίων εξωτερικών στοιβάδων. Στην περίπτωση των μεταλλικών ιόντων παρατηρούνται μεταπτώσεις των d ηλεκτρονίων. Το μόριο απορροφά φως με αποτέλεσμα τη διέγερση των ηλεκτρονίων σθένους από την βασική στην διεγερμένη κατάσταση. Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία διέρχεται από διάλυμα ικανό να την απορροφήσει, τότε η ισχύς της ακτινοβολίας ελαττώνεται προοδευτικά κατά μήκος της διαδρομής. Η ελάττωση της ισχύος εξαρτάται από την συγκέντρωση της ουσίας που την απορροφά και από την απόσταση που διήνυσε η δέσμη μέσα στο διάλυμα. Οι σχέσεις αυτές εκφράζονται με τον νόμο των Lambert-Beer που διατυπώνεται με τη μορφή:

$$A = \log(P_0/P) = -\log T = \log(100/\%T) = abc/L = \epsilon bc \text{ (mol/L)}$$

όπου:

A, είναι η απορρόφηση

P_0 , είναι η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

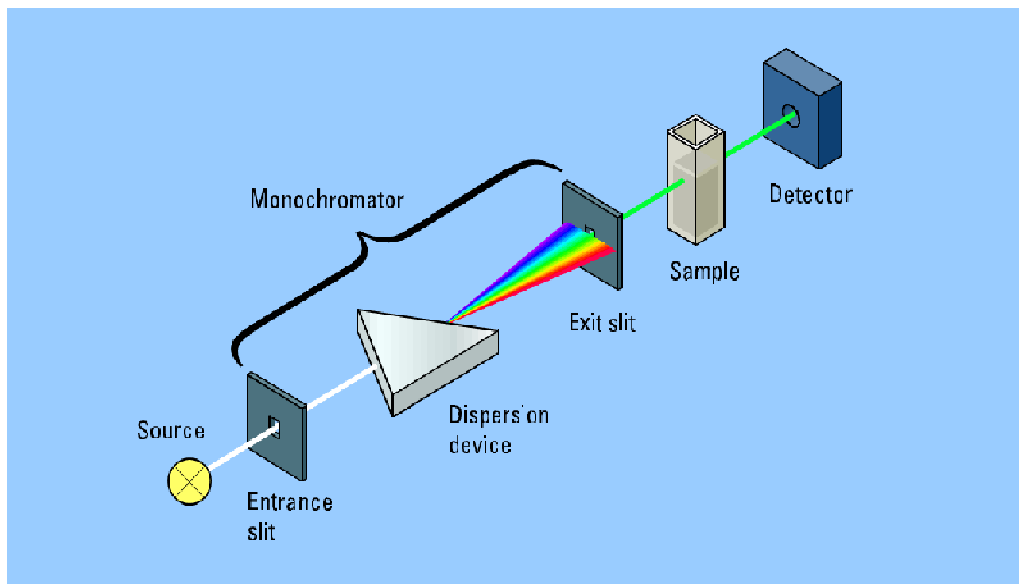
P, η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας, αφού διέλθει από το διάλυμα

T, η διαπερατότητα ίση με P/P_0

α, η σταθερά αναλογίας, όταν η c εκφράζεται σε g/L και καλείται απορροφητικότητα ($g^{-1}Lcm^{-1}$)

β, το μήκος διαδρομής που διανύθηκε μέσα στο διάλυμα και εκφράζεται συνήθως σε cm

ε, η σταθερά αναλογίας όταν η c εκφράζεται σε mol/L , η οποία καλείται μοριακή απορροφητικότητα ($mol^{-1}Lcm^{-1}$ ή $M^{-1}cm^{-1}$)



Εικόνα 3.2 Φασματογραφία ορατού-υπεριώδους (UV-vis)

Επειδή πρακτικά είναι αδύνατη η μέτρηση των P και P_0 για την μέτρηση της απορρόφησης A , στην πράξη συγκρίνεται η ισχύς της ακτινοβολίας που διέρχεται από το διάλυμα του δείγματος, με την ισχύ της ακτινοβολίας που διέρχεται από το τυφλό.

$$A = \epsilon bc = \log(P_0/P) = \log(P_{\text{τυφλό}}/P_{\text{δείγμα}})$$

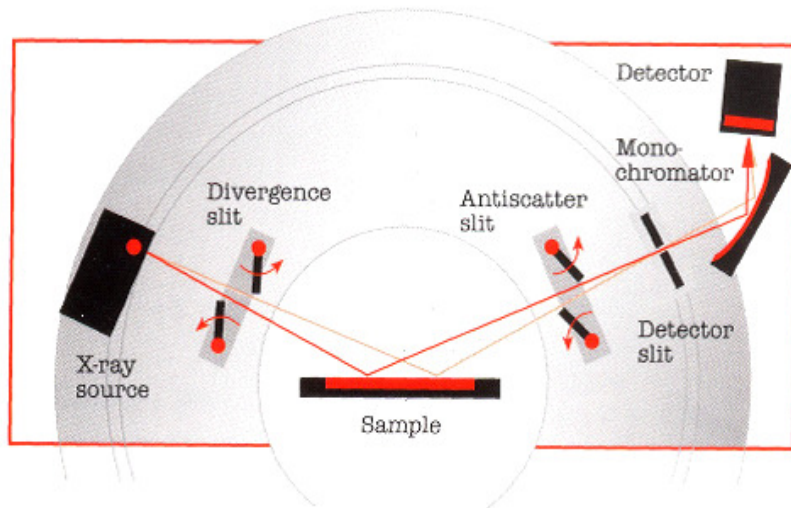
Θεωρητικά, είναι δυνατός ο υπολογισμός της c με την παραπάνω εξίσωση, δεν εφαρμόζεται όμως, γιατί μπορεί να υπάρχουν διαφορές στην τιμή του ϵ από τα διάφορα φασματοφωτόμετρα και γι' αυτό στην πράξη χρησιμοποιείται πάντοτε καμπύλη αναφοράς της απορρόφησης ως συνάρτηση

της συγκέντρωσης (που λαμβάνεται με σειρά προτύπων διαλυμάτων). Η κλίση της καμπύλης αναφοράς, που αναφέρεται και ως διάγραμμα του νόμου του Beer, ισούται με eb ή ab και από αυτή μπορεί να υπολογιστεί η τιμή του ϵ ή του a (το b είναι γνωστό).

Απεικόνιση της A ή της T ως συνάρτηση του μήκους κύματος λ ή του κυματάριθμου ν παρέχει το φάσμα απορρόφησης, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την διαπίστωση της ύπαρξης χαρακτηριστικών ομάδων, για την διευκρίνηση της δομής της ουσίας που απορροφά και για την ταυτοποίησή της. [54,68]

3.3.3 Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD)

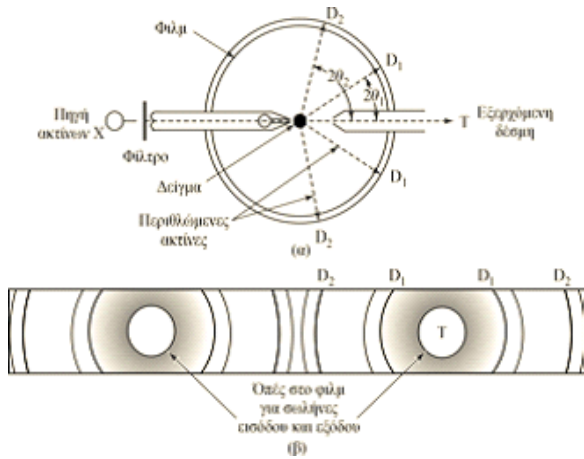
Στη φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X η δέσμη των ακτίνων-X παράγεται από ειδική λυχνία και μέσω διαφραγμάτων προσπίπτει στο δείγμα, το οποίο βρίσκεται σε ειδική υποδοχή (Εικόνα 3.1). Η ανακλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία, αφού περάσει από διαφράγματα, καταλήγει στον ανιχνευτή και καταγράφεται από ειδικό υπολογιστικό σύστημα. Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X αποτελεί την καταγραφή της γωνίας και του αντίστοιχου αριθμού ακτίνων-X που ανιχνεύτηκαν στην συγκεκριμένη γωνία περίθλασης. Το σύστημα είναι εξοπλισμένο με βάση δεδομένων στην οποία περιέχονται στοιχεία όλων των γνωστών ενώσεων που έχουν μελετηθεί, γεγονός που καθιστά ευκολότερη την ταυτοποίηση των διαφόρων ενώσεων που υπάρχουν στο δείγμα.



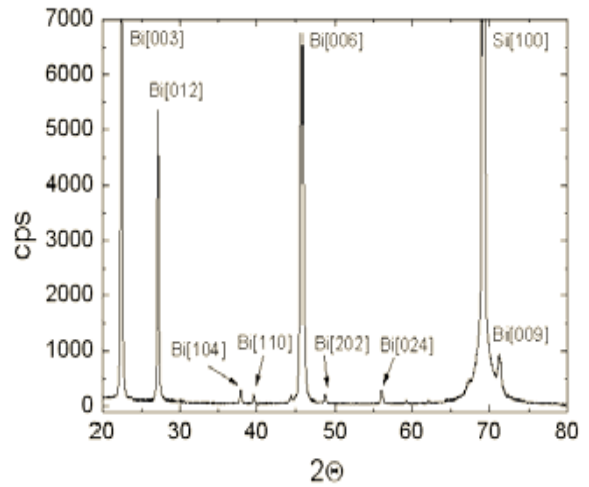
Εικόνα 3.3 Συνήθης γεωμετρία περίθλασης ακτίνων-X

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων X είναι η πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενεργείας στην επιφάνεια ενός μετάλλου (στόχο) με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτοντας στο στόχο διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την απόσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων εξωτερικών ενεργειακά στοιβάδων. Η πλεονάζουσα ενέργεια, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες X).

Περίθλαση μιας ακτινοβολίας συμβαίνει, όταν αυτή προσπέσει σε φράγμα που αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d , και μόνο όταν ισχύει $\lambda > d$. Οι ακτίνες X έχουν μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ $0,1-10 \text{ \AA}$, ως φράγματα περίθλασης χρησιμοποιούνται φυσικοί κρύσταλλοι και γνωρίζοντας το d μπορεί να υπολογιστεί το λ .



Σχήμα 2 Προσδιορισμός της θέσης κάθε γραμμής & σύγκριση με αρχείο φασμάτων.

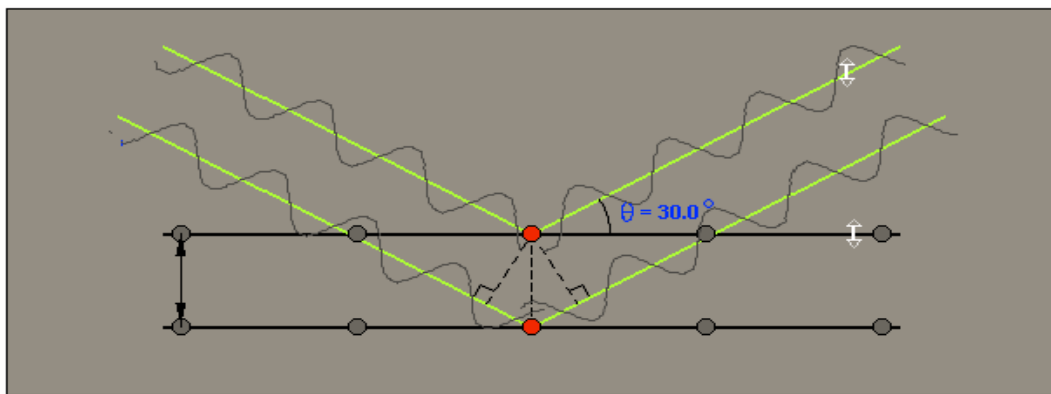


Σχήμα 3 Ένταση κάθε γραμμής ανάλογη της αντίστοιχης κρυσταλλικής δομής

Τα φάσματα περίθλασης μπορούν να αποτυπωθούν είτε ως ομόκεντροι κύκλοι σε κατάλληλο φωτογραφικό φιλμ είτε ως τρισδιάστατα πλέγματα από φωτεινά σημεία. Η αναγκαία συνθήκη για να υπάρχει συμβολή μέγιστης έντασης, βρέθηκε από τους W.H και W. L. Bragg (πατέρας και γιος) και είναι:

$$n\lambda = 2d\eta\mu\theta \text{ (Εξίσωση Bragg)}$$

όπου η: ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 0,1,2,3,4 και αναφέρεται στα διαδοχικά νοητά κρυσταλλικά επίπεδα.



Εικό

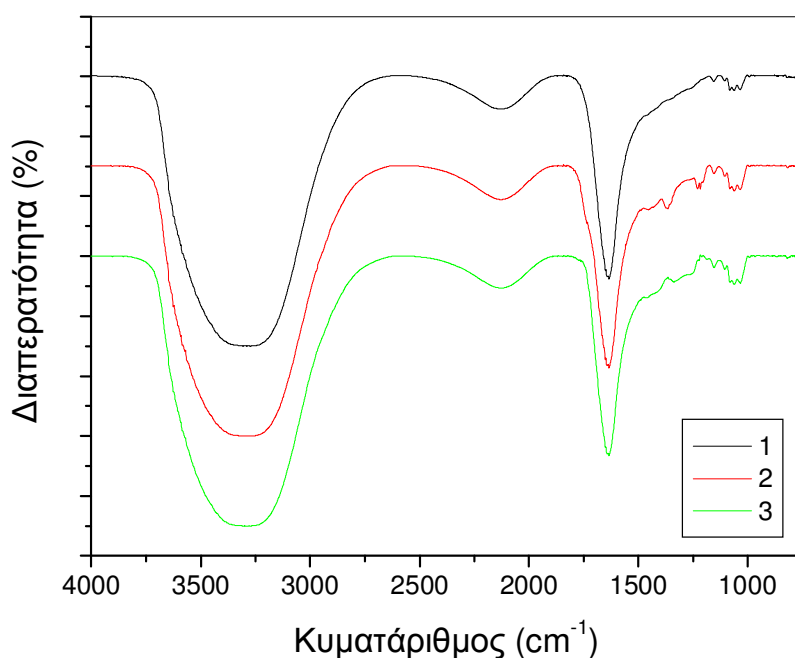
να 3.4 Εξίσωση Bragg για συμβολή: $n\lambda = 2d\sin\theta$

Η περίθλαση ακτινών-Χ επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις. Μελετώνται πάσης φύσεως στερεά, κράματα μετάλλων και ορυκτά, οργανικά μόρια και άλλα. [52,55,57,69]

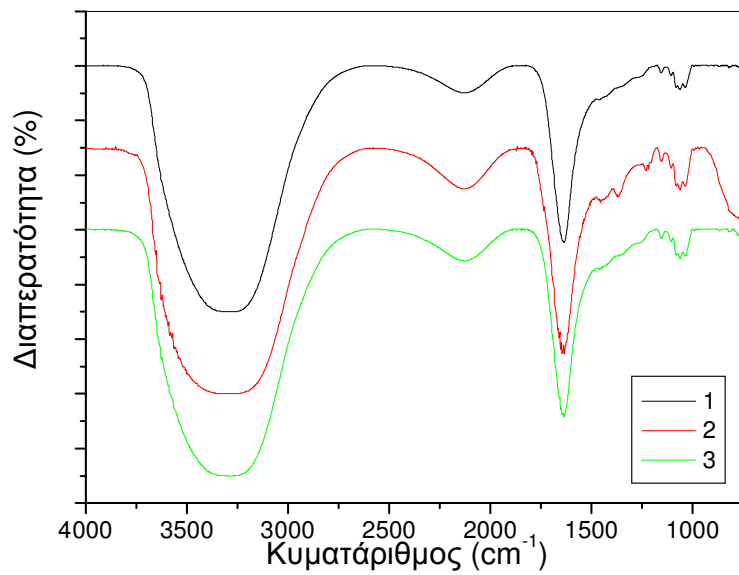
3.4 Πειραματικά αποτελέσματα

3.4.1 Φασματοσκοπία υπερόθρου με χρήση μετασχηματισμού Fourier (FT-IR)

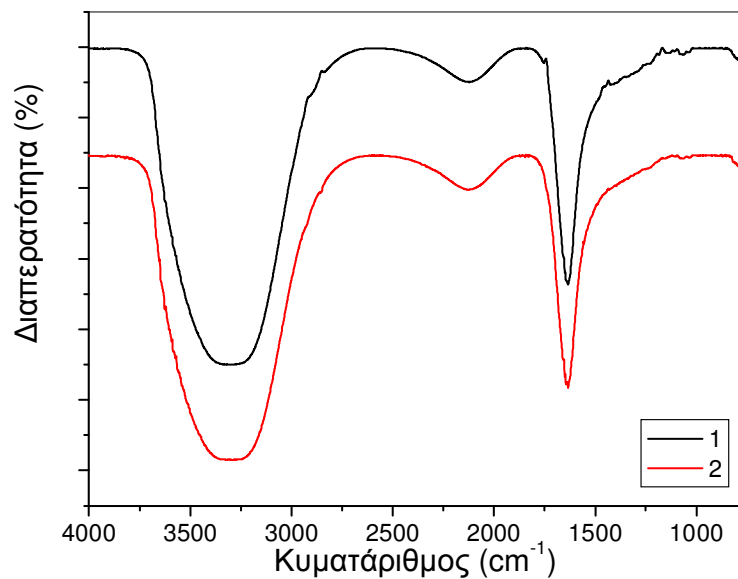
Από το χαρακτηρισμό των κολλοειδών με θυμαρίσιο μέλι και πευκόμελο σε pH 6.5, 7 και 8.5 και της νανοσύνθετης πολυαιθύλενογλυκόλης με δύο διαφορετικούς χρόνους ανάδευσης με φασματοσκοπία υπερόθρου, παρατηρούμε ότι όλα τα φάσματα είναι πανομοιότυπα και ότι οι διαφορετικές τιμές pH ή ο διαφορετικός χρόνος ανάδευσης δεν αντανακλούν κάποια εμφανή διαφορά μεταξύ των φασμάτων FT-IR.



Διάγραμμα 3.1 Τα φάσματα FT-IR των κολλοειδών που παρασκευάστηκαν με θυμαρίσιο μέλι. Το φάσμα 1 αντιστοιχεί σε pH=8.5, το φάσμα 2 σε pH=7 και το φάσμα 3 σε pH=6.5



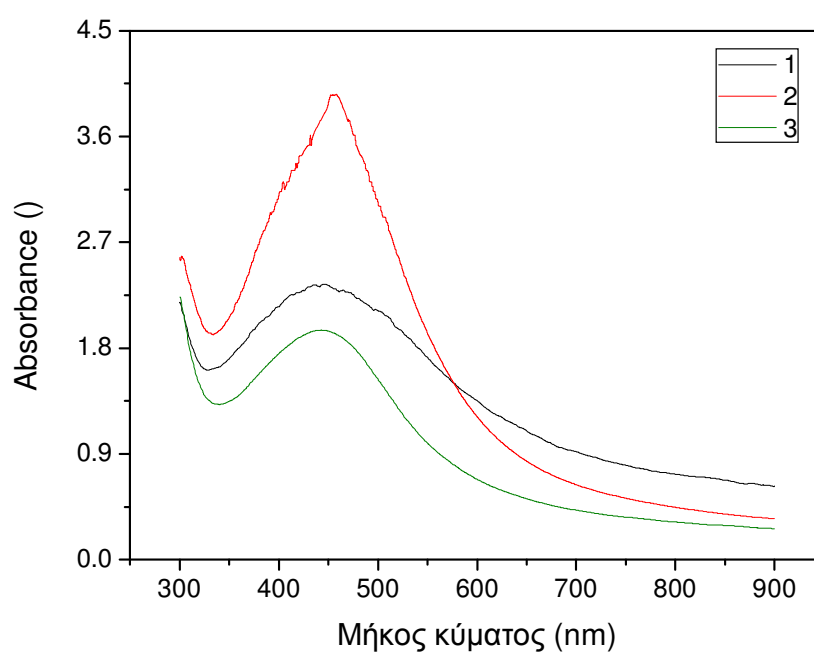
Διάγραμμα 3.2 Τα φάσματα FT-IR των κολλοειδών που παρασκευάστηκαν με πευκόμελο. Το φάσμα 1 αντιστοιχεί σε pH=7, το φάσμα 2 σε pH=8.5 και το φάσμα 3 σε pH=6.5



Διάγραμμα 3.3 Τα φάσματα FT-IR της νανοσύνθετης πολυακρυλαμιδογλυκόλης με pH=8.5. Το φάσμα 1 αντιστοιχεί στο δείγμα reg_1 το οποίο είχε αναδευτεί για 24h πριν τη μέτρηση και το φάσμα 2 στο δείγμα reg_2 το οποίο είχε αναδευτεί για 30 min

3.4.2 Φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού (UV-vis)

Από το χαρακτηρισμό των κολλοειδών με θυμαρίσιο μέλι σε pH 6.5, 7 και 8.5 με φασματοσκοπία υπεριώδους παρατηρούμε ότι και στα τρία φάσματα εμφανίζεται η ζώνη απορρόφησης στα 430 nm που αντιστοιχεί στο συντονισμό του επιφανειακού πλασμονίου (SPR), η οποία πιστοποιεί την ύπαρξη σφαιρικών νανοσωματιδίων αργύρου. Από το εύρος των τριών κορυφών απορρόφησης διαπιστώνουμε ότι στις τρεις τιμές pH, τα νανοσωματίδια έχουν παρόμοια κατανομή μεγέθους στην οποία υπάρχει κάποια διασπορά.



Διάγραμμα 3.4 Τα φάσματα UV των κολλοειδών που παρασκευάστηκαν με θυμαρίσιο μέλι. Το φάσμα 1 αντιστοιχεί σε pH=7, το φάσμα 2 σε pH=8,5 και το φάσμα 3 σε pH=6.5

3.4.3 Φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X (XRD)

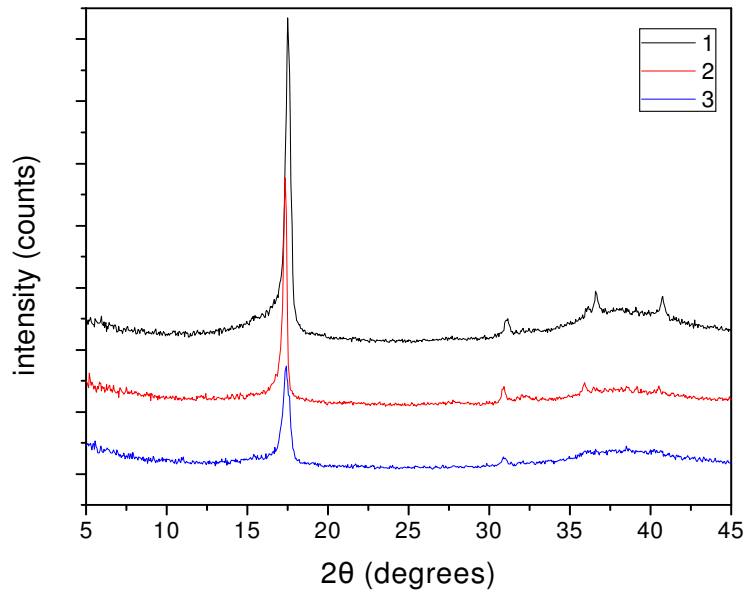
Από το χαρακτηρισμό των κολλοειδών με θυμαρίσιο μέλι σε pH 6.5, 7 και 8.5 και της νανοσύνθετης πολυαιθυλενογλυκόλης με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων X διαπιστώνουμε την ύπαρξη κρυσταλλικότητας στα νανοσωματίδια, καθώς οι κορυφές XRD στις 17.5°, 30.8° και 36.5° στο εύρος γωνιών 2θ (10 ° <2θ <80 °) αποδίδονται σε κρυσταλλικές δομές των νανοσωματιδίων. Επίσης, το μέσο μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση Debye-Scherrer

$$n = K\lambda / \beta \cos\theta$$

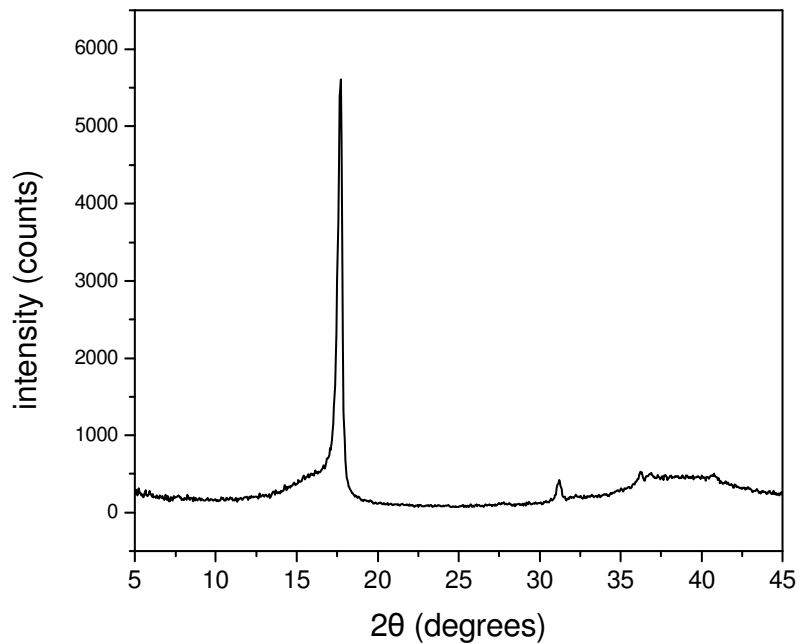
Όπου K είναι η σταθερά Scherrer με τιμή 0,9 έως 1, λ είναι το μήκος κύματος, β_{1/2} είναι το πλάτος της κορυφής στο μισό ύψος και θ είναι η γωνία Bragg. Από την εξίσωση αυτή βρέθηκε ότι το μέσο μέγεθος των σωματιδίων κυμαίνεται συνολικά από 1.5-35.2 nm, με τη μικρότερη κατανομή μεγέθους (1.5-22.9nm) να παρατηρείται στο κολλοειδές με θυμαρίσιο μέλι σε pH=8.5 Κατά τη σύγκριση του κολλοειδούς της νανοσύνθετης PEG με το δείγμα 1 από το οποίο συντέθηκε παρατηρείται μια μικρή αύξηση στο μέγεθος των σωματιδίων (7,7-29,8 nm).

Δείγμα	2-θ (deg)	Size Angstrom
1 (pH=8.5)	17.4182	160.9
	30.8887	229.46
	37.9847	15.24
2 (pH=7)	17.3454	306
	30.8321	352.92
	35.8001	95.31
3 (pH=6.5)	17.5311	228.43
	31.1053	250.01
	36.5855	63.21
PEG (pH=8.5)	17.7158	261.25
	31.1784	298.03
	36.2841	77.02

Πίνακας 3.1 Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων υπολογίζεται από την εξίσωση Debye-Scherrer ανάλογα με τη γωνία περίθλασης



Διάγραμμα 3.5 Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X των κολλοειδών που παρασκευάστηκαν με θυμαρίσιο μέλι. Το φάσμα 1 αντιστοιχεί σε pH=8.5, το φάσμα 2 σε pH=7 και το φάσμα 3 σε pH=6.5

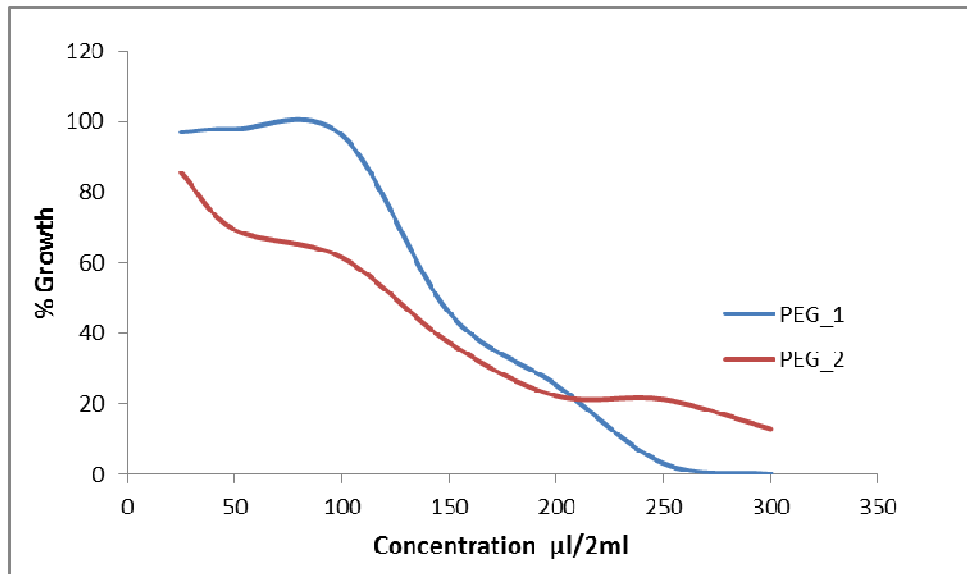


Διάγραμμα 3.6 Το φάσμα περίθλασης ακτίνων X της πολυαιθυλενογλυκόλης σε pH=8

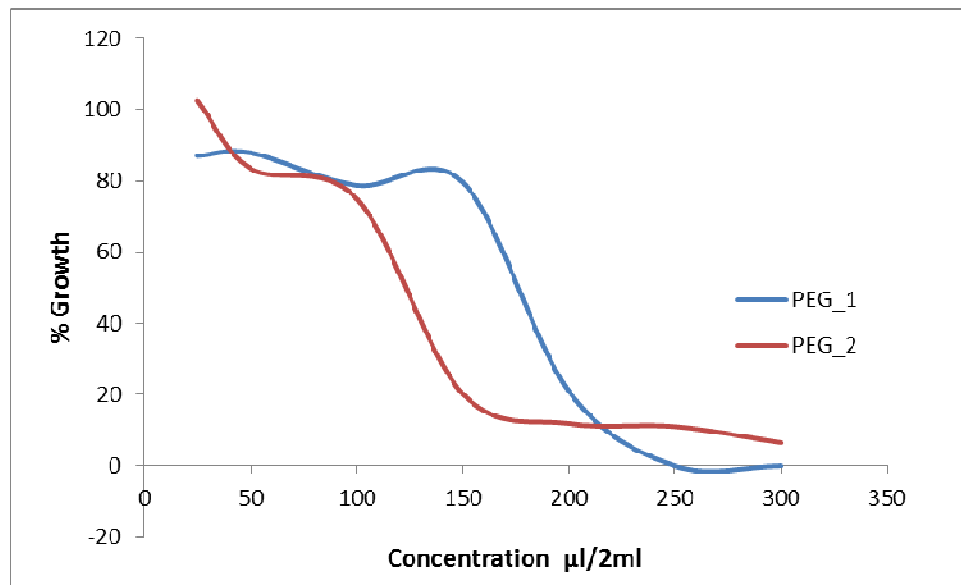
3.4.4 Ανάπτυξη βακτηρίων

Τα στελέχη των μικροοργανισμών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα ακόλουθα: *B. Substilis*, *B. Cereus*, *E. Coli* και *S. Aureus*. Η ανάπτυξη των παραπάνω βακτηρίων έγινε με εμβολιασμό μικρής ποσότητας σε 10 mL θρεπτικό υλικό LB (*Luria Broth*). Η επώαση για όλα τα βακτήρια έγινε για 12 ώρες στους 37°C. Στη συνέχεια, μεταγγίζονται 3 mL από την μικρή αυτή καλλιέργεια σε 100 mL MMS (*Minimal Medium salt broth*). Ακολουθεί και νέα επώαση, υπό συνεχή ανάδευση, για 12 ώρες.

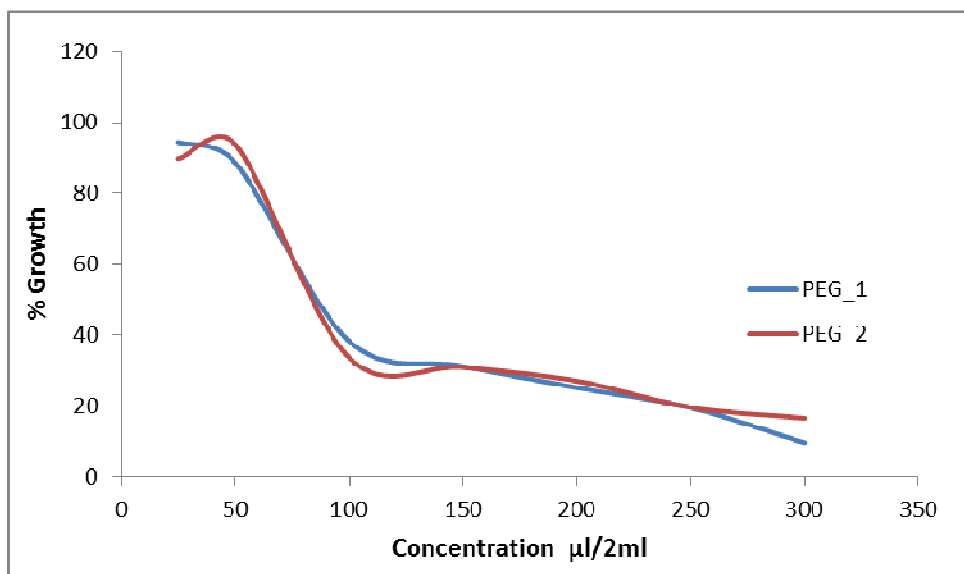
Κατά τον έλεγχο της ανασταλτικής δράσης των δύο δειγμάτων της νανοσύνθετης πολυαιθυλενογλυκόλης (*peg₁*, *peg₂*) στην ανάπτυξη δύο βακτηρίων θετικών κατά Gram (*Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*) και δύο βακτηρίων αρνητικών κατά Gram (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*) παρατηρήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις, ότι η % ανάπτυξη των βακτηρίων αναστέλλεται σημαντικά σε συγκεντρώσεις νανοσύνθετης *peg* μεγαλύτερες από 200 μl ανά 2ml καλλιέργειας. Στις συγκεντρώσεις αυτές το δείγμα *peg₁* εμφάνισε ισχυρότερη αντιβακτηριδιακή δράση από το δείγμα *peg₂* και επιπλέον, σε συγκέντρωση 250 μl/2ml και πάνω επέφερε πλήρη αναστολή στην ανάπτυξη του *Bacillus subtilis*, επομένως συνάγεται το συμπέρασμα ότι ο μεγαλύτερος χρόνος αντίδρασης κατά τη σύνθεση της νανοσύνθετης πολυαιθυλενογλυκόλης επιφέρει ισχυρότερη αντιβακτηριδιακή δράση.



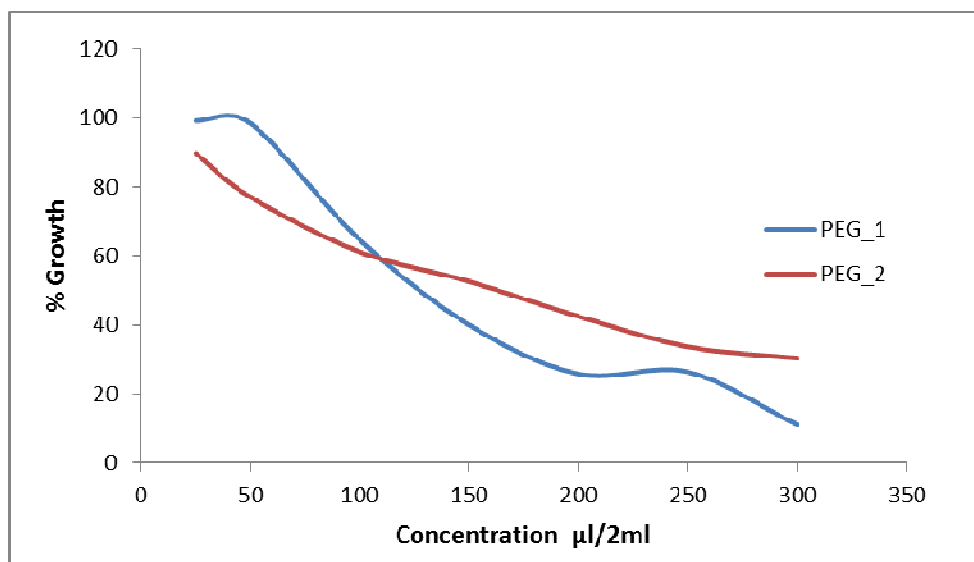
Διάγραμμα 3.7 Επίδραση της συγκέντρωσης των δειγμάτων peg₁ και peg₂ στην % ανάπτυξη του βακτηρίου *Bacillus cereus*



Διάγραμμα 3.8 Επίδραση της συγκέντρωσης των δειγμάτων peg₁ και peg₂ στην % ανάπτυξη του βακτηρίου *Bacillus subtilis*



Διάγραμμα 3.9 Επίδραση της συγκέντρωσης των δειγμάτων peg_1 και peg_2 στην % ανάπτυξη του βακτηρίου *Escherichia coli*



Διάγραμμα 3.10 Επίδραση της συγκέντρωσης των δειγμάτων peg_1 και peg_2 στην % ανάπτυξη του βακτηρίου *Staphylococcus aureus*

3.5 Συμεράσματα-Προτάσεις

Η νανοτεχνολογία είναι ένα αναδυόμενο, διεπιστημονικό πεδίο που αποτελείται από ομάδες τεχνολογιών, οι οποίες επιτρέπουν τον ακριβή έλεγχο των μεμονωμένων ατόμων και μορίων και αποσκοπούν στην ανάπτυξη νέων υλικών και συσκευών. Οι εφαρμογές της επεκτείνονται σε όλους τους τομείς της οικονομίας και πολλές ανεπτυγμένες χώρες επενδύουν σημαντικά ποσά στην έρευνα και στην τεχνολογική ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας. Συνεπώς, κρίνεται απαραίτητο να αξιολογηθεί ο κύκλος ζωής των νανοϋλικών στο σύνολό του, συμπεριλαμβανομένης της κατασκευής, της αποθήκευσης και διανομής τους, των εφαρμογών ή της πιθανής κατάχρησης και της διάθεσης τους στο περιβάλλον, καθώς οι συνέπειες μπορεί να είναι απρόβλεπτες και να ποικίλλουν στα διαφορετικά στάδια του κύκλου ζωής των προϊόντων.

Η εισαγωγή της νανοτεχνολογίας στην τριτοβάθμια εκπαίδευση είναι μείζονος σημασίας, καθώς η αύξηση της ζήτησης για εκπαιδευμένους νανοεπιστήμονες και νανοτεχνολόγους είναι ένα παγκόσμιο φαινόμενο άνευ προηγουμένου. Οι προκλήσεις που αντιμετωπίζει η ακαδημαϊκή κοινότητα στην προσπάθεια αυτή, μπορούν να επιλυθούν με μία σειρά από μέτρα που προϋποθέτουν αλλαγές στα προγράμματα σπουδών, όπως είναι η ανάπτυξη νέων διεπιστημονικών μαθημάτων και δραστηριοτήτων που ενθαρρύνουν τη διαβίωση μάθηση, τη δημιουργική και κριτική σκέψη, η προώθηση των εκπαιδευτικών συνεργασιών, η υιοθέτηση προγραμμάτων ανταλλαγής φοιτητών και διδασκόντων και η ανάπτυξη στενής συνεργασίας μεταξύ των επιστημονικών τμημάτων, προκειμένου να παρέχουν βιώσιμες ευκαιρίες εκπαίδευσης και κατάρτισης.

Ένας τρόπος για να παρακαμφθούν οι κίνδυνοι και οι ανησυχίες που συνδέονται με τη νανοτεχνολογία είναι να ενσωματωθούν σε αυτή οι αρχές της πράσινης χημείας και μηχανικής, δηλαδή με την ανάπτυξη της πράσινης νανοτεχνολογίας, έτσι ώστε οι παραγωγικές διαδικασίες και τα νανοπροϊόντα να μην έχουν βλαβερές συνέπειες για το περιβάλλον και παράλληλα, να επιτευχθεί ο εξαρχής σχεδιασμός των νανοπροϊόντων, όσο το δυνατόν, περισσότερο καθαρών και πράσινων.

Τα νανοσωματίδια αργύρου παρουσιάζουν εκτεταμένες εφαρμογές σε ποικίλους τομείς, έχουν επιστήσει την προσοχή των ερευνητών λόγω της σημαντικής ανασταλτικής επίδρασης εναντίον παθογόνων μικροβιακών οργανισμών και χρησιμοποιούνται ως αντιμικροβιακοί παράγοντες σε ένα ευρύ φάσμα των καταναλωτικών προϊόντων. Επομένως, πρέπει να εξεταστεί η βιολογική και τοξικολογική δράση των νανοσωματιδίων ως συνάρτηση της μεθόδου σύνθεσης, του μεγέθους, του σχήματος και της επιφάνειας των σωματιδίων, η χρήση τους στις καθημερινές εφαρμογές και ο περιβαλλοντικός τους αντίκτυπος, έτσι ώστε η έκταση της έκθεσης να μην υπερβαίνει τα υποτοξικά να αποφευχθεί κάποια πιθανή οικολογική καταστροφή.

Στο πλαίσιο της εισαγωγής της νανοτεχνολογίας στο τμήμα Χημείας του Α.Π.Θ. και καθώς η σύνθεση νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών αποτελεί ένα σύγχρονο, ενδιαφέρον και πολλά υποσχόμενο πεδίο με πολλές εφαρμογές, προτείνουμε την ενσωμάτωση μίας νέας άσκησης στο προπτυχιακό εργαστήριο των Πολυμερών, με περιεχόμενο την πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων Ag υποβοηθούμενη από μέλι και την εφαρμογή τους στην παρασκευή νανοσύνθετης πολυαιθυλενογλυκόλης. Τα τρία κύρια σημεία που θα πρέπει να αξιολογούνται με μια πράσινη προοπτική στην παρασκευή των νανοσωματιδίων, είναι η επιλογή του διαλυτικού μέσου που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση, η επιλογή ενός φιλικού προς το περιβάλλον αναγωγικού μέσου και η επιλογή ενός μη τοξικού υλικού για την σταθεροποίηση των νανοσωματιδίων. Στην εν λόγω προσέγγιση, το νερό χρησιμοποιείται ως φιλικός προς το περιβάλλον διαλύτης, το μέλι, ένα απόλυτα πράσινο προϊόν, ως αναγωγικό μέσο αντικαθιστώντας άλλα επικίνδυνα αντιδραστήρια και η πολυαιθυλενογλυκόλη, ένα βιοσυμβατό πολυμερές, ως υλικό επικάλυψης-σταθεροποιητικό μέσο.

Η σύνθεση που προτείνουμε οδηγεί, με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, στο σχηματισμό σφαιρικών, κρυσταλλικών νανοσωματιδίων Ag με το μέσο μέγεθος τους να κυμαίνεται συνολικά από 1.5-35.2 nm. Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων στην πολυαιθυλενογλυκόλη προσέδωσε στο πολυμερές ισχυρή ανασταλτική δράση έναντι των παθογόνων βακτηρίων *B. Substilis*, *B. Cereus*, *E. Coli* και *S. Aureus* και παρατηρήθηκε ότι η

μεγαλύτερη διάρκεια της αντίδρασης σύνθεσης του νανοσύνθετου πολυμερούς (24 h) είχε ως αποτέλεσμα ισχυρότερη αντιβακτηριδιακή δράση.

Εν κατακλείδι, προτείνουμε τη διεξαγωγή περαιτέρω έρευνας σχετικά με τους παράγοντες που επιδρούν στη σύνθεση των νανοσωματιδίων και της νανοσύνθετης πολυαιθυλενογλυκόλης με τη συγκεκριμένη μέθοδο, όπως είναι η σύσταση του μελιού, το pH, το μοριακό βάρος της peg και ο χρόνος αντίδρασης και επιπρόσθετα, να διερευνηθεί ο ρόλος που διαδραματίζει το μέλι στην εν λόγω μέθοδο.

4. Βιβλιογραφία

4.1 Συμβατική Βιβλιογραφία

- [1] Allhoff, F., Lin, P., Moor, J., Weckert, J., Nanoethics: The Ethical and Social Implications of Nanotechnology. John Wiley & Sons. 2007
- [2] Asmatulu, R., Asmatulu, E., Yourdkhani, A., Importance of Nanosafety in Engineering Education. Witchita. December 2011
- [3] Atiyeh, B.S., Effect of silver on burn wound infection control and healing: review of the literature. Burns [33], pp.139–148. 2007
- [4] Barber, D.J., Freestone Archaeometry pp. 32 33. 1990
- [5] Benn, T.M., Westerhoff, P., Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics. Environ. Sci. Technol. [42], pp. 4133–4139. 2008
- [6] Boisseau, P., Houdy, P., Lahmani, M., Nanoscience: Nanobiotechnology and Nanobiology. Springer, France. 2007
- [7] Cao, G., Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications. Imperial College Press. 2004
- [8] Chaloupka, K., Malam, Y., Seifalian, A.M., Nanosilver as a new generation of nanoparticle in biomedical applications. Trends in Biotechnology [28], No. 11. November 2010
- [9] Chaudhry, Q., Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. Food Addit.Contam. A 25, pp. 241–258. 2008
- [10] Chen, P., Synthesis of silver nanoparticles by g-ray irradiation in acetic water solution containing chitosan. Radiat.Phys. Chem. [76], pp.1165–1168. 2007
- [11] Choi, O., The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. Water Res. [42], pp.3066–3074. 2008

- [12] Chopra, N., Reddy, G.R., Undergraduate Education in Nanotechnology and Nanoscience. JOM, Vol. 64, No. 10. 2012
- [13] Creighton, J.A., Blatchford, C.G., Albrecht, M.G., Chem. Soc., Faraday Trans. [75]. 1979
- [14] Drake, P.L. and Hazelwood, K.J., Exposure-related health effects of silver and silver compounds: a review. Ann. Occup. Hyg. [49], pp.575–585. 2005
- [15] Fadeel, B., Garcia-Bennett, A.E., Better safe than sorry: Understanding the toxicological properties of inorganic nanoparticles manufactured for biomedical applications. Advanced Drug Delivery Reviews [62], pp. 362–374. 2010
- [16] Gleiche, M., Hoffschulz, H., Lenhert, S., Nanotechnology in Consumer Products. October 2006
- [17] Goldhaber-Gordon, D., Montemerlo, M.S., Love, J.C., Opiteck, G.J., Ellenbogen, J.C., Overview of Nanoelectronic Devices. Proceedings of the IEEE [85], NO. 4. April 1997
- [18] Hsin, Y.H., The apoptotic effect of nanosilver is mediated by a ROS- and JNK-dependent mechanism involving the mitochondrial pathway in NIH3T3 cells. Toxicol.Lett.[179], pp.130–139. 2008
- [19] Jokerst, J.V., Lobovkina, T., Zare, R.N., Gambhir, S.S., Nanoparticle PEGylation for imaging and therapy. Nanomedicine [6], pp.715–728. 2011
- [20] Karunaratne, D.N., Nanotechnology in medicine. J. Natn.Sci.Foundation Sri Lanka [3], pp.149-152. 2007
- [21] Kokura, S., Handa, O., Takagi, T., Ishikawa, T., Naito, Y., Yoshikawa, T., Silver nanoparticles as a safe preservative for use in cosmetics, Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine [6], pp.570–574. 2010

- [22] Kouvaris, P., Delimitis, A., Zaspalis, V., Papadopoulos, D., Tsipas, S., Michailidis, N., Green synthesis and characterization of silver nanoparticles produced using Arbutus Unedo leaf extract. *Materials Letters*, [76], pp.18-20. 2012
- [23] Krutyakov, Y.A., Kudrinskiy, A.A., Olenin, A.,Y., Lisichkin, G.V.,Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. *RussianChemicalReviews* 77 (3), pp. 233-257. 2008
- [24] Κυπαρισσίδης, Κ., Καμμώνα, Ο., Χαϊτίδου, Σ., Εφαρμογές νανοτεχνολογίας στην Ιατρική
- [25] Lee, P.C., Meisel J.D., *Phys. Chem.* [86]. 1982
- [26] Liu, W.T., *Nanoparticles and Their Biological and Environmental Applications.* *J. Biosci. Bioengineering* [1], pp.102. 2006
- [27] Lok, C.N., Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. *J. Biol. Inorg. Chem.* [12], pp.527–534. 2007
- [28] Luo, C., Zhang, Y., Zeng, X., Zeng, Y., Wang, Y., The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles.*Journal of Colloid and Interface Science* [288], pp.444–448. 2005
- [29] Morrow, K.J., Bawa, R., Wei, C., Recent Advance in Basic and Clinical Nanomedicine. *Med. Clin. N. Am.* [9], pp.805. 2007
- [30] Nadworny, P.L., Anti-inflammatory activity of nanocrystalline silver in a porcine contact dermatitis model. *Nanomedicine* [4], pp.241–251. 2008
- [31] Nam, S., Parikh, D.V., Condon, B.D., Zhao,Q., Yoshioka-Tarver,M., Importance of poly(ethylene glycol) conformation for the synthesis of silver nanoparticles in aqueous solution.*J Nanopart Res* [13], pp.3755–3764. 2011
- [32] Benefits, Risks, Ethical, Legal and Social Aspects of Nanotechnology. *Nanoforum.* October 2005

- [33] OZEL, S., OZEL, Y., Nanotechnology in Education: Nanoeducation. 5th WSEAS / IASME International Conference on ENGINEERING EDUCATION (EE'08), Heraklion, Greece. July 22-24, 2008
- [34] Park, H.J., Silver-ion-mediated reactive oxygen species generation affecting bactericidal activity. *Water Res.* [43], pp.1027–1032. 2009
- [35] Philip, D., Honey mediated green synthesis of silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta (A): Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, pp. 1078-1081. 2010
- [36] Ragaseema, V.M., Unnikrishnan, S., Krishnan, V. K., Krishnan, L.K., The antithrombotic and antimicrobial properties of PEG-protected silver nanoparticle coated surfaces. *Biomaterials* [33], pp.3083-3092. 2012
- [37] Roco, M.C., Bainbridge, W.S., Societal implications of nanoscience and nanotechnology: Maximizing human benefit. *Journal of Nanoparticle Research* [7], pp. 1–13. 2005
- [38] Sato-Berru, R., Silver nanoparticles synthesized by direct photoreduction of metal salts. Application in surface-enhanced Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* [40], pp.376–380. 2009
- [39] Schmidt, K.,F., Green Nanotechnology It's easier than you think. Woodrow Wilson, International Center for scholars, Project on Emerging nanotechnologies. April 2007
- [39] Serrano, E., Rus, G., Martinez, J.G., Nanotechnology for sustainable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [13], pp.2373–2384. 2009
- [40] Shahverdi, A.R., Rapid synthesis of silver nanoparticles using culture supernatants of Enterobacteria: a novel biological approach. *Process Biochem.* [42], pp.919–923. 2007
- [41] Shaligram, N.S., Biosynthesis of silver nanoparticles using aqueous extract from the compactin producing fungal strain. *Process Biochem.* [44], pp.939–943. 2009

- [42] Shameli, K., Ahmad, M.B., Jazayeri, S.D, Sedaghat, S., Shabanzadeh, P.,Jahangirian,H., Mahdavi, M., Abdollahi,Y.,Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method.Int. J. Mol. Sci. [13], pp.6639-6650. 2012
- [43] Stevens, Y.S., Shin, N., Delgado, C., Krajcik, J., Pellegrino, J., Developing a Learning Progression for the Nature of Matter as it Relates to Nanoscience. Association, Chicago, IL, - hi-ce.org. 2007
- [44] Stevens, S., Sutherland, L.A., Schank, P., Krajcik, J., The Big Ideas of Nanoscience. Unpublished manuscript, - hi-ce.org. 2007
- [45] Stiufiuc, R., Iacovita, C., Lucaciu, C.M., Stiufiuc, G Dutu, A.G., Braescu, C., Leopold, N., SERS-active silver colloids prepared by reduction of silver nitrate with short-chain polyethylene glycol.Nanoscale Research Letters [8]. 2013
- [46] Tian, J., Topical delivery of silver nanoparticles promotes wound healing. Chem. Med. Chem. [2], pp.129–136. 2007
- [47] Tien, D.C., Colloidal silver fabrication using the spark discharge system and its antimicrobial effect on Staphylococcus aureus. Med. Eng. Phys. [30], pp.948–952. 2008
- [48] Vigneshwaran, N., A novel one-pot ‘green’ synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch. Carbohydr.Res. [341], pp.2012–2018. 2006
- [49] Wansom, S., Mason, T.O., Hersam, M.C., Drane, D., Light, G., Cormia, R., Stevens, S., Bodner, G., Rubric for Post-Secondary Degree Programs in Nanoscience and Nanotechnology. community.nsee.us. 2009
- [50] Wright, J.B., Early healing events in a porcine model of contaminated wounds: effects of nanocrystalline silver on matrix metalloproteinases, cell apoptosis, and healing. Wound Repair Regen [10], pp.141–151. 2002

4.2 Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

- [51] www.cdn.intechopen.com/pdfs/36875/InTech-Silver_nanoparticles.pdf
- [52] www.chem.uoa.gr/courses/analtechn/SAT_nondestructive.pdf
- [53] www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/greenchem/PDF_gr/GREEN_CHEMISTRY-PDF-3-GREEN%20ENGINEERING-2012.pdf
- [54] www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/fasm_org/Chapter_11.pdf
- [55] www.chemist.gr/2011/04/5154/
- [56] www.chemist.gr/2012/04/7358/
- [57] chemistry.oregonstate.edu/blakemore/safety/SOPs/SOP_miniflexXRD/rigaku_miniflex_SOP.pdf
- [58] www.crest.org/clients/can/old/alareport.html
- [59] www.ec.europa.eu/research/industrial_technologies/pdf/nanobrochure/nano_brochure_el.pdf
- [60] www.en.wikipedia.org
- [61] www.gcex.gr/?page_id=1076
- [62] www.gcex.gr/wp-content/uploads/2012/03/19-%CE%91.-%CE%9C%CE%91%CE%A1%CE%9F%CE%A5%CE%9B%CE%97%CE%A3.pdf
- [63] www.gitam.edu/eresource/nano/nanotechnology/synthesis_and_processing_ofnano.htm
- [64] www.mioecsde.org/_uploaded_files/nanovirtualium/html/el/basics.html
- [65] www.nanotechproject.org
- [66] www.nanotechproject.org/file_download/files/NanoLCA_3.07.pdf
- [67] www.nanowerk.com
- [68] nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/2124/1/phd%20anastasia%20vs%20final.pdf
- [69] http://www.uoi.gr/services/lab-net/net-web/Powder-XRD_gr.pdf

- [70] www.users.sch.gr/ppoulio/dokimastiko/sect02/page%2022.html
- [71] www.sevstegi.org.gr/sites/default/files/NANO_WEB_06112012.pdf
- [72] www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html
- [73] www.ucsusa.org/energy/brief.renimpacts.html
- [74] www.uoi.gr/services/lab-net/net-web/Powder-XRD_gr.pdf
- [75] www.users.sch.gr/ppoulio/dokimastiko/sect02/page%2022.html
- [76] www.wolfweb.unr.edu/homepage/bruch/Phys461/6.pdf

5. Παράρτημα

Εργαστηριακός οδηγός

5.1 Πράσινη σύνθεση νανοσωματιδίων Ag υποβοηθούμενη από μέλι και εφαρμογή τους στην παρασκευή νανοσύνθετης PEG

Η σύνθεση νανοσωματιδίων Ag υποβοηθούμενη από μέλι και η εφαρμογή τους στην παρασκευή νανοσύνθετης πολυαιθυλενογλυκόλης πραγματοποιούνται χρησιμοποιώντας μία απλή, χαμηλού κόστους και φιλική προς το περιβάλλον μέθοδο σε θερμοκρασία δωματίου. Το νερό χρησιμοποιείται ως φιλικός προς το περιβάλλον διαλύτης, το μέλι, ένα απόλυτα πράσινο προϊόν, ως αναγωγικό μέσο αντικαθιστώντας άλλα επικίνδυνα αντιδραστήρια και η πολυαιθυλενογλυκόλη ως υλικό επικάλυψης-σταθεροποιητικό μέσο.

5.2 Διδακτικοί στόχοι

Στο τέλος αυτού του πειράματος θα πρέπει ο/η φοιτητής/τρια:

- Να συνθέτει επιτυχώς τα νανοσωματίδια αργύρου.
- Να παρασκευάζει επιτυχώς νανοσύνθετη πολυαιθυλενογλυκόλη με εφαρμογή των νανοσωματιδίων αργύρου.
- Να περιγράφει την επίδραση της πολυαιθυλενογλυκόλης στα νανοσωματίδια αργύρου.
- Να αναγνωρίζει τη χαρακτηριστική ζώνη απορρόφησης συντονισμού του επιφανειακού πλάσμονιου (SPR) σε ένα φάσμα υπεριώδους ακτινοβολίας.
- Να αναφέρει τις κυριότερες ιδιότητες και εφαρμογές των νανοσωματιδίων αργύρου.
- Να παραθέτει μερικές εφαρμογές των νανοσύνθετων πολυμερών.

- Να περιγράψει τις κυριότερες επιπτώσεις που έχει η ραγδαία αύξηση της νανοτεχνολογίας στην κοινωνία.

5.3 Αντιδραστήρια

- μέλι
- αποσταγμένο νερό
- υδατικό διάλυμα AgNO_3
- υδατικό διάλυμα NaOH
- PEG (1500)

Όργανα

- λουτρό υπερήχων
- πεκάμετρο Multical

5.4 Κανόνες ασφαλείας

- **Νιτρικός άργυρος AgNO_3 :** (CAS No: 7761-88-8). Κρυσταλλικό, άχρωμο, άοσμο. Προκαλεί εγκαύματα. Πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς, μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον.
- **Υδροξείδιο του νατρίου NaOH(s) :** (CAS No: 1310-73-2). Στερεό, άχρωμο, άοσμο. Προκαλεί σοβαρά εγκαύματα.
- **Πολυαιθύλενογλυκόλη $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}_2\text{O}$:** (CAS No: 25322-68-3). Στερεό, λευκό. Δε θεωρείται επικίνδυνο προϊόν.

5.5 Πειραματική διαδικασία

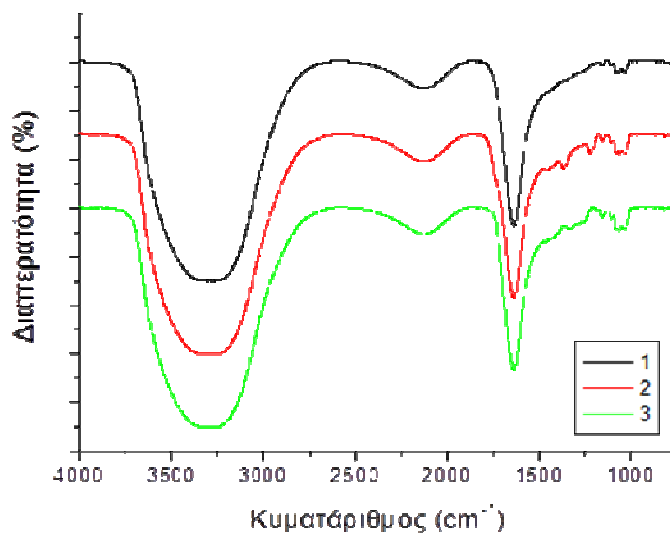
- ❖ 20 g θυμαρίσιου μελιού διαλύονται σε 80 ml απεσταγμένου νερού και αναδεύονται για 1 λεπτό σε λουτρό υπερήχων.
- ❖ Από 1000 mL υδατικού διαλύματος AgNO_3 10^{-1} M παρασκευάζεται υδατικό διάλυμα AgNO_3 10^{-2} M σε κωνική φιάλη των 250 ml προστατευμένη από το φως.
- ❖ Σε τρία ποτήρια ζέσης αναμιγνύονται 20mL υδατικού διαλύματος AgNO_3 10^{-2} M και 15 mL υδατικού διαλύματος μελιού 20% w/w και αναδεύονται για 1 λεπτό σε λουτρό υπερήχων.
- ❖ Το pH ρυθμίζεται με προσθήκη μερικών σταγόνων NaOH στις τιμές 6.5, 7 και 8.5, ώστε να ξεκινήσει η αναγωγή των ιόντων αργύρου, οπότε προκύπτουν τα κολλοειδή θ_1 , θ_2 και θ_3 αντίστοιχα.
- ❖ Στη συνέχεια, διαλύονται 20 g πευκόμελου σε 80 mL απεσταγμένου νερού, αναδεύονται για 1 λεπτό σε λουτρό υπερήχων και επαναλαμβάνεται η διαδικασία της ανάμιξης με το διάλυμα AgNO_3 10^{-2} M και η ρύθμιση του pH, όπως περιγράφηκε πιο πάνω, οπότε προκύπτουν τα κολλοειδή π_1 , π_2 και π_3 .
- ❖ Τέλος, παρασκευάζονται 200 mL υδατικού διαλύματος πολυαιθυλενογλυκόλης 0.1% w/w, προστίθενται στο κολλοειδές θ_3 και αναδεύονται για 30 λεπτά σε λουτρό υπερήχων, οπότε προκύπτει το κολλοειδές peg_1 .
- ❖ Τα κολλοειδή θ_1 , θ_2 , θ_3 , π_1 , π_2 , π_3 και peg_1 χαρακτηρίζονται με φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού (UV-vis).

Χρόνος εκτέλεσης πειράματος: 2 ώρες

5.6 Φύλλο εργασίας- Προεργαστηριακές ερωτήσεις

1. Για ποιο λόγο προφυλάσσουμε τα διαλύματα από το φως;
2. Πώς παρασκευάζεται το υδατικό διάλυμα AgNO_3 10^{-2} M;
3. Πώς επιδρά η πολυαιθυλενογλυκόλη στα νανοσωματίδια αργύρου;
4. Αναφέρετε μερικές ιδιότητες και εφαρμογές των νανοσωματιδίων αργύρου.

5.7 Φύλλο αξιολόγησης



Τα φάσματα FT-IR των κολλοειδών που παρασκευάστηκαν με θυμαρίσιο μέλι. Το φάσμα 1 αντιστοιχεί σε pH=8.5, το φάσμα 2 σε pH=7 και το φάσμα 3 σε pH=6.

1. Η πρωτεΐνη του μελιού μπορεί να συνδεθεί με τα νανοσωματίδια Ag μέσω της ελεύθερης ομάδας αμίνης ή καρβοξυλικού ιόντος των αμινοξέων που περιέχει. Με βάση το φάσμα FT-IR, με ποιο τρόπο πιστεύετε ότι πραγματοποιείται η σύνδεση;
2. Τι συμπέρασμα βγάζετε από τη μελέτη του φάσματος UV που λάβατε;
3. Αναφέρετε μερικές εφαρμογές νανοσύνθετων πολυμερών.
4. Να περιγράψετε τρεις τουλάχιστον κοινωνικές επιπτώσεις που έχει η ραγδαία αύξηση της νανοτεχνολογίας τα τελευταία χρόνια.

