



Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής
Σχολή Επιστημών Τροφίμων
Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ, ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Υπερυδρόφοβες επικαλύψεις συσκευασιών τροφίμων

MSc Thesis

Superhydrophobic coatings for food packaging



ΟΝΟΜΑ ΦΟΙΤΗΤΗ/NAME OF STUDENT

Τέττη Ελένη/ Tetti Eleni

ΟΝΟΜΑ ΕΙΣΗΓΗΤΗ/NAME OF THE SUPERVISOR

Παπαδάκης Σπυρίδων/ Papadakis Spyridon



Faculty of Food Sciences
Department of Food Science and Technology

Master of Science
FOOD INNOVATION, QUALITY AND SAFETY

MSc THESIS

Superhydrophobic coatings for food packaging

Tetti Eleni

21028

tettielena@gmail.com

SUPERVISOR

Papadakis Spyridon

AIGALEO 2023

Επιτροπή Αξιολόγησης Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας

Οι υπογράφοντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία (master thesis) με τίτλο **Ύπερυδρόφοβες επικαλύψεις συσκευασιών τροφίμων** που παρουσιάστηκε από τον ή την **ΤΕΤΤΗ ΕΛΕΝΗ**, υποψηφίου για τον μεταπτυχιακό τίτλο σπουδών στην **ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ, ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ** και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

Όνομα επιβλέποντος: Παπαδάκης Σπυρίδων

Βαθμίδα/Ιδιότητα: Καθηγητής

Ψηφιακή Υπογραφή

Όνομα μέλους επιτροπής: Στρατή Ειρήνη

Βαθμίδα/Ιδιότητα: Επίκουρη Καθηγήτρια

Ψηφιακή Υπογραφή

Όνομα μέλους επιτροπής: Τσάκαλη Ευσταθία

Βαθμίδα/Ιδιότητα: Επίκουρη Καθηγήτρια

Ψηφιακή Υπογραφή

Δήλωση περί λογοκλοπής/Copyright

Έχοντας πλήρη επίγνωση των συνεπειών του νόμου περί πνευματικής ιδιοκτησίας, δηλώνω ότι είμαι αποκλειστική συγγραφέας της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Δηλώνω, επίσης, ότι αναλαμβάνω όλες τις συνέπειες, όπως αυτές νομίμως ορίζονται, στην περίπτωση που διαπιστωθεί διαχρονικά ότι η εργασία μου αυτή ή τμήμα αυτής αποτελεί προϊόν λογοκλοπής.

Τέττη Ελένη

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Tetty Eleni', written in a cursive style.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Παπαδάκη Σπυρίδωνα για την καθοδήγηση και τη στήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της πτυχιακής εργασίας. Ευχαριστώ επίσης για την ενθάρρυνσή σας και την ανοιχτή συζήτηση που είχαμε κατά τη διάρκεια των συναντήσεων μας. Οι συμβουλές και οι σκέψεις σας εμπνέουν και μεταμορφώνουν τον τρόπο που αντιλαμβάνομαι το αντικείμενο μου. Μέσα από την επαγγελματική καθοδήγησή σας, τη σοφία σας και την πολύτιμη εμπειρία σας, με καθοδηγήσατε σε κάθε βήμα της εκπόνησης αυτής της διατριβής. Η ευκαιρία που μου παρείχατε να διερευνήσω αυτό το θέμα και η εμπιστοσύνη που μου δείξατε θα μείνουν αξέχαστες για πάντα.

Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους συμφοιτητές μου για την αμοιβαία υποστήριξη, τις ενδιαφέρουσες συζητήσεις και την ενθάρρυνση που μου παρείχαν.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την αμέριστη στήριξή τους και την απεριόριστη αγάπη τους καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της πορείας. Η παρουσία και η ενθάρρυνσή σας με συνόδευσαν σε κάθε βήμα του ταξιδιού μου. Οι λόγοι σας και η υποστήριξή σας με έκαναν να αισθάνομαι πίστη στις ικανότητές μου. Η αφοσίωσή σας και η κατανόησή σας συνέβαλαν στην επίτευξη αυτού του στόχου.

Περίληψη

Η απώλεια και η σπατάλη των τροφίμων αποτελεί ένα παγκόσμιο πρόβλημα της σημερινής κοινωνίας που έχει σημαντικό περιβαλλοντικό, κοινωνικό και οικονομικό κόστος καθώς επιδεινώνει ζητήματα όπως την επισιτιστική ανασφάλεια, τη λειψυδρία, την υπερθέρμανση του πλανήτη και την περιβαλλοντική ρύπανση. Ένας από τους λόγους αύξησης αυτού του φαινομένου είναι και τα υπολείμματα τροφίμων που παραμένουν στη συσκευασία τα οποία με τη χρήση της κατάλληλης συσκευασίας μπορούν να εξαλειφθούν. Οι συσκευασίες τροφίμων συμβατικά χρησιμοποιούνται ως φυσικό εμπόδιο για την προστασία και τη διατήρηση βασικών ποιοτικών χαρακτηριστικών των τροφίμων κατά την διάρκεια των διαφόρων διαδικασιών από την παραγωγή έως την κατανάλωση. Μία καινοτόμος προσέγγιση για την αντιμετώπιση κρίσιμων ζητημάτων στην βιομηχανία τροφίμων αποτελούν οι υπερυδροφόβες επικαλύψεις στις συσκευασίες τροφίμων.

Συγκεκριμένα, με τον όρο «υπερυδροφόβες επικαλύψεις» εννοούμε τη δημιουργία ισχυρά απωθητικών επιφανειών για τα υγρά με αποτέλεσμα η περιοχή επαφής στερεού-υγρού να ελαχιστοποιείται και να εξασθενεί η πρόσφυση. Σκοπός της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής διατριβής ήταν η μελέτη και η βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με την εφαρμογή των υπερυδροφόβων επικαλύψεων στη βιομηχανία τροφίμων και συγκεκριμένα στις νέες ιδιότητες και στις προοπτικές που προσδίδουν στη συσκευασία των τροφίμων με εστίαση στις λύσεις που μπορεί να προσφέρει στην καταπολέμηση της σπατάλης τροφίμων. Αυτό προκύπτει καθώς οι συγκεκριμένες επικαλύψεις στις συσκευασίες τροφίμων συμβάλλουν στη μείωση των υπολειμμάτων τροφίμων στις συσκευασίες καθώς παρουσιάζουν ισχυρή απώθηση στα υγρά και έτσι πραγματοποιείται εύκολη ολίσθηση των τροφίμων από την συσκευασία. Επίσης οι συγκεκριμένες επιφάνειες μέσω της αντιβακτηριαδικής δράσης τους, συμβάλλουν στην καταπολέμηση της σπατάλης τροφίμων αφού αποτρέπουν την επιμόλυνση των τροφίμων. Επιπροσθέτως, μέσω αυτών των επιφανειών οι συσκευασίες τροφίμων αποκτούν και άλλες ευεργετικές ιδιότητες, όπως ιδιότητες αυτοκαθαρισμού και αντιρρυπαντικές. Στο πρώτο μέρος της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας παρουσιάζονται οι αρχές οι οποίες διέπουν τις υπερυδροφόβες επιφάνειες, ο εντοπισμός τους στη φύση και οι μέθοδοι που ακολουθούνται για την παρασκευή τους. Στη συνέχεια αναπτύσσεται το πρόβλημα της

σπατάλης των τροφίμων. Στο επόμενο μέρος αναδεικνύεται η εφαρμογή των υπερυδροφобων επικαλύψεων στις συσκευασίες τροφίμων. Επίσης, αναφέρεται το πρόβλημα της επιμόλυνσης των τροφίμων που συμβάλλει στη σπατάλη των τροφίμων καθώς και η λύση που προσφέρει η εφαρμογή των συγκεκριμένων επικαλύψεων με αντιβακτηριακές και αντιρρυπαντικές ιδιότητες στις επιφάνειες συσκευασιών τροφίμων. Τέλος, μέσω της παρούσας ανασκόπησης, γίνονται αντιληπτά τα οφέλη που προσδίδει η εφαρμογή των υπερυδροφобων επικαλύψεων στις συσκευασίες τροφίμων και η συμβολή που μπορεί να έχουν στην καταπολέμηση της σπατάλης των τροφίμων καθώς και οι προκλήσεις και τα ζητήματα που πρέπει να ξεπεραστούν για την υιοθέτησή τους από τις βιομηχανίες τροφίμων.

Λέξεις κλειδιά: Διαβροχή επιφανειών, Υπερυδροφобες επιφάνειες, υπερυδροφобες επικαλύψεις, συσκευασία τροφίμων, σπατάλη τροφίμων, αντιβακτηριακές ιδιότητες.

Abstract

Food loss and waste is a global problem in today's society. This problem is directly linked to problems that have environmental, social and economic costs as it exacerbates issues such as food insecurity, water scarcity, global warming and environmental pollution. The main reason for the increase in this phenomenon is food waste, which can be eliminated through the use of appropriate packaging. Food packaging is conventionally used as a physical barrier to protect and preserve key quality characteristics of food during the various processes from production to consumption. One innovative approach to address critical issues in the food industry is the use of superhydrophobic coatings in food packaging.

The term 'superhydrophobic coatings' refers to the creation of highly repellent surfaces for liquids, resulting in a minimisation of the solid-liquid contact area and weakening of adhesion. The aim of this Master's thesis was to study and review the literature on the application of superhydrophobic coatings in the food industry, and in particular on the new properties and the potential they bring to food packaging, focusing on the solutions they can offer in the fight against food waste. These coatings in food packaging contribute to the reduction of food residues in packaging as they exhibit strong repellency to liquids and thus easy sliding of food from the packaging takes place. Also, the specific coatings through their antibacterial action, contribute to the fight against food wastage since they prevent food contamination. In addition, through these surfaces, food packaging acquires further beneficial properties, such as self-cleaning and anti-fouling properties. The first part of this Master's thesis presents the principles which govern superhydrophobic surfaces, their identification in nature and the methods followed for their preparation, followed by a description and understanding of the problem of food wastage. The next part highlights the application of superhydrophobic coatings in food packaging. The problem of microbial food contamination contributing to food waste is also mentioned, as well as the application of these coatings with antibacterial and anti-fouling properties to materials suitable for food packaging.

Finally, this review highlights the benefits of applying superhydrophobic coatings to food packaging and their potential contribution to addressing food waste. It also addresses the challenges and issues that need to be overcome for their adoption by the food industry.

Keywords: Wetting of surfaces, Superhydrophobic surfaces, superhydrophobic coatings, food packaging, food waste, antibacterial properties.

Περιεχόμενα

Δήλωση περί λογοκλοπής/Copyright.....	iii
Ευχαριστίες	iv
Περίληψη	v
Abstract.....	vii
Κατάλογος Εικόνων	x
Κατάλογος Πινάκων.....	xiv
1 Εισαγωγή	1
2 Υπερυδρόφοβες επιφάνειες.....	3
2.1 Η έννοια της διαβροχής.....	3
2.2 Υστέρηση της γωνίας επαφής.....	6
2.3 Συμβολή της τραχύτητας στη γωνία επαφής	7
2.3.1 Μοντέλο Wenzel	7
2.3.2 Μοντέλο Cassie-Baxter	9
2.3.3 Ενδιάμεση κατάσταση Wenzel και Cassie-Baxter	10
2.4 Υπερυδρόφοβες επιφάνειες στη φύση	11
2.5 Χαρακτηριστικά απαραίτητα για μια επιτυχή υπερυδρόφοβη επικάλυψη	15
2.5.1 Βιωσιμότητα	15
2.5.2 Αντοχή.....	17
2.6 Μέθοδοι κατασκευής υπερυδρόφοβων επιφανειών	19
2.6.1 Μέθοδος μέσω Προτύπου (καλουπιού, Templating).....	21
2.6.2 Μέθοδος Στρώμα-Στρώμα (Layer-by-layer, LbL)	22
2.6.3 Μέθοδος Ηλεκτροστατικής Ινοποίησης (Electrospinning)	23
2.6.4 Μέθοδος επεξεργασίας με χρήση πλάσματος (Plasma treatment).....	24
2.6.5 Μέθοδος Χάραξης και Λιθογραφίας (Etching and lithography).....	24
2.6.6 Μέθοδος Επικάλυψης (Coating).....	25
2.7 Ιδιότητες και εφαρμογές υπερυδρόφοβων συστημάτων	28
3 Σπατάλη τροφίμων (Food waste).....	30
3.1 Σπατάλη τροφίμων (Food waste): Επιπτώσεις και ζημιές.....	30
3.2 Συσκευασίες τροφίμων και “Food waste”	31
4 Υπερυδρόφοβες επικαλύψεις που εφαρμόζονται στις συσκευασίες τροφίμων	34
4.1 Ιδιότητες διαβροχής των υλικών	35

4.2	Υλικά και μέθοδοι για την κατασκευή υπερυδροφобων επιφανειών για συσκευασίες τροφίμων	36
4.2.1	Διάφορα υποστρώματα.....	36
4.2.2	Μεταλλικά υποστρώματα.....	57
4.2.3	Κυτταρινικά υποστρώματα.....	60
5	Αντιβακτηριδιακές και αντιρρυπαντικές ιδιότητες υπερυδροφобων επικαλύψεων.....	65
5.1	Επιμόλυνση τροφίμων: Επιπτώσεις	65
5.2	Εφαρμογές υπερυδροφобων επικαλύψεων με Αντιβακτηριδιακές και αντιρρυπαντικές ιδιότητες	68
6	Συμπεράσματα.....	78
7	Βιβλιογραφία.....	81

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1	Σχηματική αναπαράσταση σταγόνας που ισορροπεί σε στερεή επιφάνεια. α) Τριπλή γραμμή επαφής β) Γωνία επαφής που σχηματίζεται και συμβολίζεται ως θ γ) οι συνιστώσες της διεπιφανειακής τάσης ως διανύσματα μεταξύ στερεού/υγρού, υγρού/αέρα και αέρα/υγρού στο τριπλό σημείο συνύπαρξης.	4
Εικόνα 2.2	Σχηματική αναπαράσταση α) υδρόφιλης επιφάνειας β) υδρόφοβης επιφάνειας.	5
Εικόνα 2.3	Σχηματική αναπαράσταση υπερυδροφобης επιφάνειας.....	5
Εικόνα 2.4	Σχηματική αναπαράσταση σταγόνας σε μια συμπαγή επιφάνεια που εμφανίζει την προχωρούσα γωνία επαφής και απεικονίζεται ως θ_{adv} καθώς και την υποχωρούσα γωνία επαφής και απεικονίζεται ως θ_{rec}	7
Εικόνα 2.5	Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου Wenzel	9
Εικόνα 2.6	Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου Cassie-Baxter	9
Εικόνα 2.7	α) Φωτογραφία φύλλο λωτού β) Πάνω μέρος φύλλου λωτού που λήφθηκε μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης	12
Εικόνα 2.8	α,β) Φωτογραφία τριαντάφυλλου (πάνω αριστερά) και η επιφάνεια του από φωτογραφία μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης	12
Εικόνα 2.9	α) Σχηματική αναπαράσταση πεταλούδας β,γ) Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης στην επιφάνεια του φτερού της πεταλούδας και στην επίπεδη διάταξη της	13
Εικόνα 2.10	α) Φωτογραφία εντόμου γερίδας η οποία στέκεται στο νερό β,γ) Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης στα πόδια γερίδας. Οι κλίμακες που εμφανίζονται στις εικόνες β και γ είναι αντίστοιχα 20 μm και 200 nm	14
Εικόνα 2.11	α) Φωτογραφία σαύρας με επισήμανση στο ένα δάχτυλο (μπλε πλαίσιο) β,γ) Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που λήφθηκαν στο δάχτυλο της σαύρας σε διαφορετικές μεγεθύνσεις	14
Εικόνα 2.12	Σχηματική απεικόνιση κοινών μηχανικών διαγνωστικών δοκιμών για την αξιολόγηση ανθεκτικότητας υπερυδροφобων επικαλύψεων, περιλαμβάνοντας τις (α) δοκιμές τριβής, (β) μολυβιού, (γ) με μαχαίρι και (δ) αποφλοιώσης ταινίας	18

Εικόνα 2.13 Απεικόνιση των δύο κοινά χρησιμοποιούμενων προσεγγίσεων για τη δημιουργία μιας υπερυδρόφοβης επιφάνειας: (α) Δημιουργία υπερυδρόφοβης επιφάνειας με χειρισμό της τραχύτητας και των επιφανειακών χαρακτηριστικών μιας υδρόφοβης επιφάνειας και (β) Δημιουργία μιας υπερυδρόφοβης επιφάνειας τροποποιώντας τη χημική σύνθεση μιας τραχιάς επιφάνειας με χαμηλή επιφανειακή ενέργεια	20
Εικόνα 2.14 Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής μέσω καλουπιού για την παραγωγή υπερυδρόφοβων υλικών με επιφάνεια με μικρο/νανο-μοτίβο	22
Εικόνα 2.15 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας επικάλυψης με ψεκασμό για την κατασκευή μιας υπερυδρόφοβης επίστρωσης	26
Εικόνα 2.16 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας εμβάπτισης επίστρωσης με σκοπό τη δημιουργία μιας υπερυδρόφοβης επικάλυψης πάνω σε ένα επιθυμητό υπόστρωμα	27
Εικόνα 2.17 Σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής διαδικασίας επίστρωσης με περιδίνηση	27
Εικόνα 2.18 Γράφημα με τον αριθμό δημοσιεύσεων συγκριτικά με το έτος έκδοσης που περιλαμβάνουν την έκφραση “Superhydrophobic systems in food science”	29
Εικόνα 3.1 Ποσότητες συνολικών αποβλήτων τροφίμων ανά κατηγορία τροφίμων που σχετίζονται με την συσκευασία.....	32
Εικόνα 4.1 Η εικόνα με σάρωση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) του σκληρυνμένου μονόλιθου όπου απεικονίζεται η μικρουφή που προσδίδεται με την μέθοδο που ακολουθήθηκε . Τα βαμμένα κόκκινα ,για αντίθεση σταγονίδια νερού εμφάνισαν υψηλή κινητικότητα στην επιφάνεια του μονόλιθου.....	40
Εικόνα 4.2 Δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στους μονόλιθους με μικρο/νανοουφή. α) Δοκιμές γρατσουνίσματος με μαχαίρι, αποκόλλησης ταινίας και σκουπίσματος δακτύλου για προσομοίωση πρακτικών συνθηκών χειρισμού. β) Δοκιμή συμπίεσης (17 MPa) της με μικρουφή επιφάνειας και με διαβρεξιμότητα χωρίς να μεταβάλλεται. γ) Φωτογραφία ενός υπερυδρόφοβου μονόλιθου που βυθίζεται σε πολύ βασικό διάλυμα, με το αέριο στρώμα ακόμα ορατό. Διαβρεξιμότητα μετά τη βύθιση σε εξαιρετικά διαβρωτικά διαλύματα. δ) Φωτογραφίες δειγμάτων υπό φυσικό και υπεριώδες φως. ε) Εικόνες SEM δειγμάτων μετά από έκθεση σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Η διαβρεξιμότητα παρέμεινε αμετάβλητη κατά τη θέρμανση στους 300 °C και τα σταγονίδια εξακολουθούσαν να κινούνται μετά τη θέρμανση στους 350 °C	41
Εικόνα 4.3 Εφαρμογές υπερυδρόφοβων μονόλιθων με μικρο/νανοουφή: α) Ιδιότητες αυτοκαθαρισμού όπου αποδείχθηκε καθώς τα διερχόμενα σταγονίδια νερού μπορούσαν εύκολα να απομακρύνουν τη ρυπογόνα σκόνη που απλώθηκε πάνω στο μονόλιθο. β) Εκτός από το νερό, άλλα υγρά που συναντώνται συχνά απωθήθηκαν όπως το κόκκινο κρασί, ο καφές, ο χυμός πορτοκαλιού και το ξύδι.....	42
Εικόνα 4.4 α)Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας κατασκευής υπερυδρόφοβου υφάσματος PDMS με βαμβακερό ύφασμα β) Μηχανισμός λειτουργίας της διαδικασίας αυτοθεραπείας με απελευθέρωση παραγόντων χαμηλής επιφανειακής ενέργειας	43
Εικόνα 4.5 Σχηματικό διάγραμμα για την κατασκευή υπερυδρόφοβης επιφάνειας PDMS με τη βοήθεια διαδικασίας χάραξης υποβοηθούμενης από τη διάλυση άλατος	44
Εικόνα 4.6 Εφαρμογή της παρούσας προσέγγισης κατασκευής σε (α) τρισδιάστατο καμπυλόγραμμο υπόστρωμα και (β) υπόστρωμα μεγάλης επιφάνειας που δείχνει την πρακτική χρήση του και τις υπερυδροφοβικές ιδιότητες σε διαφορετικό pH	44
Εικόνα 4.7 Εικόνες από τα αποτελέσματα των ιδιοτήτων αυτοκαθαρισμού των κατασκευασμένων επιφανειών σε επίπεδα καθώς και σε υποστρώματα με καμπύλη. Οι νανοσκόρες άνθρακα στην υπερυδρόφοβη επιφάνεια ξεπλένονται από την επιφάνεια με την κυλιόμενη σταγόνα νερού	45

Εικόνα 4.8 Εικόνες σταγονιδίων νερού που εναποτέθηκαν σε ένα σφουγγάρι επεξεργασμένο με επικάλυψη PDMS (1,5 wt %)/σωματίδιο πυριτίου (0,75 wt %)/PDMS (1,5 wt %). Το ένθετο επάνω δεξιά δείχνει μια μεγεθυμένη εικόνα μιας σταγόνας νερού (10 μ L) που εναποτέθηκε στην επεξεργασμένη επιφάνεια του σφουγγαριού	45
Εικόνα 4.9 Σχηματικό διάγραμμα για την κατασκευή υπερυδρόφοβης επιφάνειας. Στο πρώτο ένθετο φαίνεται μέσω SEM η υφή της επιφάνειας και στο δεύτερο ένθετο μια σταγόνα νερού με την γωνία που σχηματίζει	47
Εικόνα 4.10 Εικόνες SEM λειασμένου ξύλου (α) ξύλου ψεκασμένου 4 φορές (β) και 10 φορές (γ) με την υπερυδρόφοβη επιφάνεια. Η ράβδος κλίμακας αντιστοιχεί σε 500 μ m	47
Εικόνα 4.11 α) Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των εναιωρημάτων κεριού καρναούμπα και κεριού μέλισσας. Τα εναιωρήματα κεριού καρναούμπα (CWS) και κεριού μέλισσας (BWS) (πλαίσιο με πράσινη σκίαση του (α)) χρησιμοποιούνται στη συνέχεια σε σκευάσματα επίστρωσης με βάση το λυκόποδο (γ). β, γ) Βήματα για τη δημιουργία (β) σκευασμάτων επικάλυψης με βάση το MCC και (γ) με βάση το λυκοπόδιο. Σε αυτό το σημείο, προστίθεται υλικό πλήρωσης σε νερό και υποβάλλεται σε επεξεργασία με υπερήχους. Οι τελικές συνθέσεις (που εμφανίζονται γκρι-σκιασμένες στα (β) και (γ)) στη συνέχεια εφαρμόζονται σε ένα υπόστρωμα μέσω ψεκασμού (δ) και υποβάλλονται σε θερμική επεξεργασία (ε). Μετά τη θερμική επεξεργασία, αυτές οι φυτικές επικαλύψεις αποκτούν υδρόφοβες ιδιότητες	48
Εικόνα 4.12 Κοινά υγρά προϊόντα τοποθετημένα πάνω σε μια γυάλινη διαφάνεια με επικάλυψη κεριού καρναούμπα (από αριστερά προς τα δεξιά: κάτω σειρά, κέτσαπ και νερό, μεσαία σειρά, πράσινο τσάι Lipton και Gatorade, επάνω σειρά, Coca-Cola και σιρόπι)	50
Εικόνα 4.13 α Εικόνα υγρού σε κύπελλο χωρίς επίστρωσ (αριστερά) και κύπελλο με επικάλυψη με κεριό carnauba (δεξιά). (b) Υπολείμματα μετά την έκχυση του υγρού	50
Εικόνα 4.14 Διαδικασία κατασκευής βρώσιμης υπερυδρόφοβης επίστρωσης	50
Εικόνα 4.15 Γωνία επαφής με το νερό της υπερυδρόφοβης επικάλυψης με τα διάφορα υγρά τρόφιμα του εμπορίου, (α) Τσάι, (β) Coca-Cola, (γ) μέλι, (δ) νερό, (ε) γάλα, (στ) κρασί, (g) καφέ, και (η) γιαούρτι	51
Εικόνα 4.16 Φωτογραφίες μελιού σε απλό ένα κύπελλο (δεξιά) και ένα κύπελλο με υπερυδρόφοβη επίστρωση πριν από την έκχυση (αριστερά, επάνω), κατά την έκχυση (μέση) και μετά την έκχυση (κάτω)	51
Εικόνα 4.17 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παρασκευής του διαλύματος και της επεξεργασίας της επίστρωσης	52
Εικόνα 4.18 Φωτογραφίες από γιαούρτι, μέλι, κόκα κόλα, χυμό και σταγονίδια μαύρου τσαγιού σε επικαλυμμένα υποστρώματα συσκευασίας PP, γυαλιού, αλουμινοχαρτού, χαρτιού και PTFE (κάθε σταγόνα έχει όγκο περίπου 40 μ L)	53
Εικόνα 4.19 Φωτογραφίες μελιού σε ένα μη επικαλυμμένο κύπελλο ((α) δεξιά) και σε ένα υπερυδρόφοβο κύπελλο με επικάλυψη((α) αριστερά) (α) πριν και (b) μετά την ανατροπή του μελιού. Κολλώδη ωμά αυγά σε ένα μη επικαλυμμένο ((c) αριστερό) ψωμί και σε ένα επικαλυμμένο υπερυδρόφοβο ψωμί ((c) δεξιά). Στη φωτογραφία (c) είναι πριν από την ανατροπή των ωμών αυγών, ενώ στη (d) είναι μετά την ανατροπή	53
Εικόνα 4.20 Απεικόνιση για την προετοιμασία της υπερυδρόφοβης επιφάνειας	54
Εικόνα 4.21 (α) Φωτογραφίες που παρουσιάζονται τα εξής: Coca Cola, μαύρο τσάι, γιαούρτι, μέλι και σταγονίδια νερού σε διάφορα επικαλυμμένα υλικά, και (β) οι φαινόμενες γωνίες επαφής και οι γωνίες ολίσθησης των διαφορετικών υγρών τροφίμων σε επικαλυμμένο γυαλί	54

Εικόνα 4.22 Επίστρωση της υπερυδροφόβης επιφάνειας τροποποιημένου σεπιόλιθου σε διάφορες επιφάνειες όπως (α) γυάλινες διαφάνειες, (β) διηθητικό χαρτί, (γ) απορροφητικά μαντηλάκια και (δ) χαρτομάντηλο Kleenex. Το νερό βάφτηκε με κόκκινη χρωστική τροφίμων για λόγους οπτικοποίησης ..	55
Εικόνα 4.23 Υπολείμματα γιαουρτιού σε τροποποιημένο και μη τροποποιημένο καπάκι μετά την ανακίνηση του κουτιού του.(Για λόγους οπτικοποίησης το γιαούρτι έχει βάφτεί με ροδαμίνη)	57
Εικόνα 4.24 Σχηματική αναπαράσταση της επεξεργασμένης επιφάνειας αλουμινίου	59
Εικόνα 4.25 Γωνία επαφής νερού σε αλουμίνιο (αριστερά) και στην επεξεργασμένη επιφάνεια αλουμινίου.....	59
Εικόνα 4.26 Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας με τις εικόνες SEM επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν (α) χωρίς τροποποιήσεις μετά τη στερεοποίηση και (β) η στερεά επικάλυψη υποβλήθηκε σε επεξεργασία με αιθανόλη. Ένθετα: σταγόνα νερού στο δείγμα	61
Εικόνα 4.27 Απεικόνιση (α) διεργασίας επίστρωσης στρώσης, (β) υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και (γ) πολυστρωματικών δομών κατασκευασμένα από τετράστρωμα CR/CS/MMT/CS	62
Εικόνα 4.28 Σχηματική αναπαράσταση της επεξεργασμένης επιφάνειας	63
Εικόνα 4.29 Οπτικές εικόνες που δείχνουν την ολίσθηση (α) δεκαεξανίου (κόκκινο), (β) ελαιόλαδο (κίτρινο) και (γ) νερό (μπλε) σε μη επεξεργασμένο (πάνω μέρος) και Εμβολιασμένο με PDMS (κάτω) ..	63
Εικόνα 4.30 Ικανότητα αυτοκαθαρισμού και αντιπαγοποίησης των επικαλύψεων σε χάρτινα υποστρώματα. α) Μια σκόνη γραφίτη χύνεται πάνω από το επικαλυμμένο (πάνω) και μη επικαλυμμένο (κάτω) υπόστρωμα χαρτιού. Κάθε στήλη αντιστοιχεί σε εικόνες που λαμβάνονται μετά από επεξεργασία με 0, 200, 400, 600 και 800 σταγονίδια νερού. β) Στιγμιότυπα που απεικονίζουν την αυτοκαθαριστική ικανότητα της κέτσας πάνω από επικαλυμμένο χαρτί, το οποίο είναι κάθετα τοποθετημένο. γ) Εικόνες από ένα στήθος κοτόπουλου τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο κομμάτια επικαλυμμένου (δεξιά) και χωρίς επικάλυψη (αριστερά) χαρτί μετά από αποθήκευση σε κατάψυξη για μια εβδομάδα. Οι κάτω εικόνες τραβήχτηκαν μετά την αφαίρεση του χαρτιού από το στήθος κοτόπουλου.....	64
Εικόνα 5.1 Η στατική γωνία επαφής των σταγονιδίων νερού στις (α) γυμνές και (β) επιφάνειες αλουμινίου με επίστρωση FSNP που μελετήθηκαν	69
Εικόνα 5.2 Γράφημα που παρουσιάζει τον αριθμό των συνδεδεμένων κατά Gram αρνητικών <i>S. Typhimurium</i> LT2 και θετικών κατά Gram <i>L. innocua</i> στις γυμνές και επικαλυμμένες με FSNP επιφάνειες αλουμινίου μετά από 24 ώρες έκθεσης στο βακτηριακό εναιώρημα. Τα γράμματα Α και Β υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική διαφορά (p -value < 0,05) μεταξύ των μέσων	69
Εικόνα 5.3 Μικρογραφίες SEM υψηλής ανάλυσης του προσαρτημένου <i>S. Typhimurium</i> LT2 στις γυμνές και επικαλυμμένες με FSNP επιφάνειες αλουμινίου μετά από (α), (β) 1 ημέρα και (γ), (δ) 7 ημέρες έκθεσης στο βακτηριακό εναιώρημα	70
Εικόνα 5.4 Μικρογραφίες SEM υψηλής ανάλυσης του συνδεδεμένου <i>L. innocua</i> στις γυμνές και επικαλυμμένες με FSNP επιφάνειες αλουμινίου μετά από (α), (β) 1 ημέρα και (γ), (δ) 7 ημέρες έκθεσης στο βακτηριακό εναιώρημα	70
Εικόνα 5.5 Διαδικασία για τις αντιρρυπαντικές ιδιότητες της υπερυδροφόβης επιφάνειας	72
Εικόνα 5.6 Η διαδικασία αυτοκαθαρισμού της υπερυδροφόβης επιφάνειας	72
Εικόνα 5.7 Σταγονίδια νερού σε διαφορετικό υπόστρωμα μη επικαλυμμένο (α) και επικαλυμμένο με υπερυδροφόβη επικάλυψη που περιείχε και τρικλοζάνη (b).....	73
Εικόνα 5.8 Ψεκασμός νερού στην επιφάνεια με υπερυδροφόβη επικάλυψη που περιείχε και τρικλοζάνη (α), αποτέλεσμα δοκιμής γωνίας ολίσθησης υπερυδροφόβης (β), διαδικασία πτώσης και αναπήδησης σταγονιδίων νερού που φωτογραφήθηκαν από σύστημα κάμερας υψηλής ταχύτητας (c).....	73

Εικόνα 5.9 Κατανομή αποικιών <i>Escherichia coli</i> σε μέσα καλλιέργειας διαφορετικών δειγμάτων. C1: Ti, C2: Ti/SH-Coating και C3: Ti/SH-Coating-Triclosan	74
Εικόνα 5.10 Διαδικασίες αυτοκαθαρισμού υπερυδροφόβων επιστρώσεων μετά από μόλυνση από σκόνη γραφίτη (α) και άμμο (β)	74
Εικόνα 5.11 Απεικόνιση μηχανισμών υπερυδροφόβων δειγμάτων (α) στον αέρα και (β) στο νερό	75
Εικόνα 5.12 Διάγραμμα μηχανισμού προσκόλλησης βακτηρίων σε (α) υπερυδροφίλες και (β) υπερυδροφώβες επιφάνειες	75
Εικόνα 5.13 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σύνθετων σωματιδίων PSD/Ag: (α) εικόνα SEM και (β) εικόνα TEM.	76
Εικόνα 5.14 Αντιβακτηριακή δράση σύνθετων σωματιδίων PSD/Ag κατά του <i>E. coli</i> . Το εναιώρημα αραιώθηκε σε 1/104: (α) PSD, (β) PSD/Ag; και 1/105: (γ) PSD, (δ) PSD/A.	76
Εικόνα 5.15 Απεικόνιση των υπερυδροφόβων επιφανειών, κατασκευασμένων από σωματίδια PSD (a) PSD/Ag (b) και καθρέφτη (c). Στις εικόνες (a) και (b) φαίνονται και οι αντίστοιχες γωνίες επαφής. Αντιρρυπαντική απόδοση υπερυδροφόβων επιφανειών με “όψη” βατόμουρου όπως σωματίδια PSD/Ag σε (d) νερό, (e) τσάι, (f) καφέ, (g) γάλα, (h) κόλα, (i) χυμό.	77

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 Η επιφανειακή τάση κοινών υγρών και τροφίμων στους 20°C	36
Πίνακας 2 Υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή υπερυδροφόβων επιφανειών και τύποι δοκιμών αξιολόγησης της αντοχής τους	38

1 Εισαγωγή

Στη σημερινή κοινωνία, η απώλεια και η σπατάλη τροφίμων αποτελούν σημαντικά παγκόσμια προβλήματα με επιζήμιες επιπτώσεις στο περιβάλλον, την κοινωνία και την οικονομία. Πιο συγκεκριμένα, η επισιτιστική ανασφάλεια, η λειψυδρία, η υπερθέρμανση του πλανήτη και η ρύπανση του περιβάλλοντος είναι ζητήματα που απορρέουν και ενισχύονται από αυτό το πρόβλημα. Η παρουσία υπολειμμάτων τροφίμων αποτελεί μια από τις κυριότερες αιτίες αυτού του προβλήματος. Η καταπολέμηση αυτού του προβλήματος μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση κατάλληλων υπερυδροφόβων επικαλύψεων στη συσκευασία τροφίμων. Συμβατικά, η συσκευασία τροφίμων είναι το μέσο που προστατεύει και διατηρεί τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων καθ' όλη τη διάρκεια της διαδρομής τους από την παραγωγή έως την κατανάλωση. Παρόλα αυτά η επίλυση του προβλήματος των υπολειμμάτων τροφίμων στις συσκευασίες τροφίμων δεν αντιμετωπίζεται πλήρως και επιτυχώς σε αρκετές περιπτώσεις και υπάρχει ανάγκη για επίλυση μέσω νέων και καινοτόμων προσεγγίσεων, όπως την εφαρμογή υπερυδροφόβων επικαλύψεων στις συσκευασίες τροφίμων.

Η ενσωμάτωση των υπερυδροφόβων επικαλύψεων στις συσκευασίες τροφίμων, προσδίδει πολλά οφέλη. Αρχικά, με αυτές τις επικαλύψεις διευκολύνεται η ολίσθηση των τροφίμων από το εσωτερικό της συσκευασίας, ενισχύοντας τη συνολική εμπειρία του καταναλωτή. Επιπλέον, διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στην ελαχιστοποίηση της σπατάλης τροφίμων, καθώς με την μειωμένη πρόσφυση μεταξύ του τρόφιμου και της συσκευασίας μένουν λιγότερα υπολείμματα τροφής. Επίσης, οι αντιβακτηριακές ιδιότητες που παρέχουν οι επικαλύψεις συμβάλλουν στη διατήρηση της φρεσκάδας και της ασφάλειας των συσκευασμένων τροφίμων με αποτέλεσμα την μείωση της απόρριψης τροφίμων λόγω της πιθανής επιμόλυνσής τους.

Σκοπός αυτής της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας ήταν η διεξαγωγή μιας εκτενούς βιβλιογραφικής ανασκόπησης σχετικά με την εφαρμογή υπερυδροφόβων επικαλύψεων στη βιομηχανία τροφίμων, με ιδιαίτερη έμφαση στις νέες ιδιότητες και προοπτικές που φέρνουν στη συσκευασία τροφίμων. Εξετάζοντας την μέχρι σήμερα διεξαχθείσα σχετική έρευνα, η παρούσα εργασία στοχεύει στη διερεύνηση των διαφόρων μεθόδων

κατασκευής υπερυδροφόβων επιφανειών, στη διερεύνηση των απαραίτητων χαρακτηριστικών για επιτυχημένες επικαλύψεις και στην ανάλυση των ιδιοτήτων και των εφαρμογών των υπερυδροφόβων συστημάτων στο πλαίσιο της συσκευασίας τροφίμων.

Η παρούσα ανασκόπηση εμβαθύνει στην έννοια της διαβροχής, της υστέρησης γωνίας επαφής και της συμβολής της τραχύτητας στη γωνία επαφής, αναλύοντας μοντέλα όπως το μοντέλο Wenzel, το μοντέλο Cassie-Baxter και της ενδιάμεσης κατάσταση τους. Η ανασκόπηση διερευνά επίσης τη φυσική εμφάνιση υπερυδροφόβων επιφανειών και τη σχέση τους με τεχνητές επικαλύψεις. Ακόμα, η εργασία εμβαθύνει στη σχέση μεταξύ υπερυδροφόβων επικαλύψεων και συσκευασίας τροφίμων, τονίζοντας τις επιπτώσεις της απόρριψης τροφίμων, των υλικών που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή υπερυδροφόβων επιφανειών και την καταλληλότητα διαφορετικών υλικών και μεθόδων για εφαρμογές σε συσκευασίες τροφίμων.

Επιπλέον, η διατριβή αναλύει τις αντιβακτηριακές και αντιρρυπαντικές ιδιότητες των υπερυδροφόβων επικαλύψεων, αντιμετωπίζοντας τις επιπτώσεις της μόλυνσης των τροφίμων και εξετάζοντας τις πιθανές εφαρμογές αυτών των επικαλύψεων στη διατήρηση της ασφάλειας των τροφίμων.

Συμπερασματικά, η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία στοχεύει να παρέχει μια ολοκληρωμένη ανασκόπηση της υπάρχουσας βιβλιογραφίας για τις υπερυδροφόβες επικαλύψεις με γνώμονα τα πιθανά οφέλη στη συσκευασία τροφίμων. Κατανοώντας την τρέχουσα κατάσταση της γνώσης και εντοπίζοντας τα ερευνητικά κενά, αυτή η μελέτη σκοπεύει να συμβάλει στην πρόοδο αυτού του τομέα και να προσφέρει γνώσεις για μελλοντική έρευνα και πρακτικές εφαρμογές.

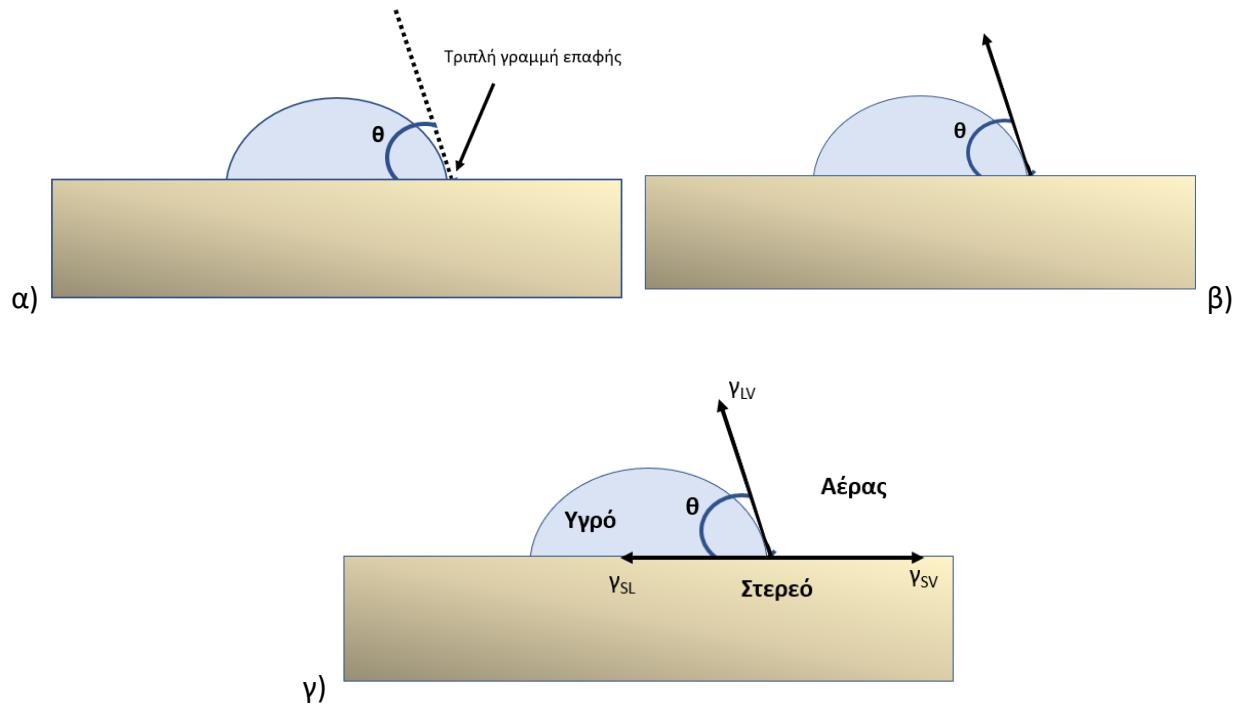
2 Υπερυδρόφοβες επιφάνειες

2.1 Η έννοια της διαβροχής

Διαβροχή είναι η ικανότητα ενός υγρού να διατηρεί επαφή με μια στερεή επιφάνεια και προκύπτει από διαμοριακές αλληλεπιδράσεις όταν τα δύο έρχονται σε επαφή. Αυτό συμβαίνει παρουσία μιας αέριας φάσης ή μιας άλλης υγρής φάσης που δεν αναμιγνύεται με την πρώτη. Ο βαθμός διαβροχής (διαβρεξιμότητα) καθορίζεται από μια ισορροπία δυνάμεων συνάφειας και συνοχής. Τον ορισμό εισήγαγε ο Αμερικάνος χημικός και γεωφυσικός Δρ. William Albert Zisman και η συγκεκριμένη ιδιότητα σχετίζεται με την επιφανειακή ενέργεια των υλικών από τα οποία είναι κατασκευασμένες οι επιφάνειες.

Μαθηματική έκφραση του φαινομένου αποτελεί η γωνία επαφής. Συγκεκριμένα, καθώς ένα υγρό έρχεται σε επαφή με μια στερεή επιφάνεια, το σχήμα που λαμβάνει καθορίζεται από τις δυνάμεις που του ασκούνται. Αυτές οι δυνάμεις είναι οι δυνάμεις βαρύτητας, οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του υγρού καθώς και οι δυνάμεις μεταξύ των μορίων του υγρού και των μορίων του στερεού.

Η γραμμή τριπλής επαφής είναι η γραμμή όπου εφάπτονται μεταξύ τους οι επιφάνειες των τριών φάσεων (στερεό, υγρό και αέρας) που εμπλέκονται στο φαινόμενο. Η γωνία επαφής προσδιορίζεται ως ακολούθως. Από οποιοδήποτε σημείο της γραμμής τριπλής επαφής χαράσσεται ευθεία εφαπτομένη στη διεπιφάνεια υγρού-αέρα και με φορά προς τον αέρα. Στο ίδιο σημείο της γραμμής τριπλής επαφής χαράσσεται ευθεία πάνω στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού και με φορά προς το στερεό. Η γωνία ανάμεσα στις δυο ευθείες είναι γωνία θ . Στην **Εικόνα 2.1** απεικονίζεται η γωνία επαφής που σχηματίζεται στο τριπλή γραμμή συνύπαρξης στερεού, υγρού και αέριου και συμβολίζεται με θ .



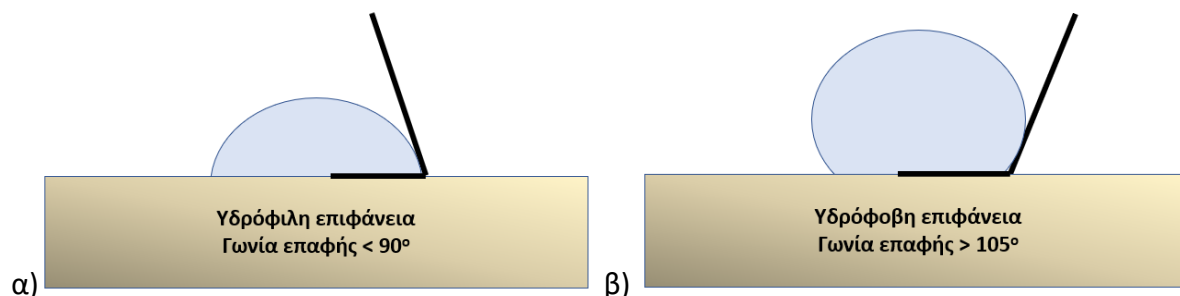
Εικόνα 2.1 Σχηματική αναπαράσταση σταγόνας που ισορροπεί σε στερεή επιφάνεια. α) Τριπλή γραμμή επαφής β) Γωνία επαφής που σχηματίζεται και συμβολίζεται ως θ γ) οι συνιστώσες της διεπιφανειακής τάσης ως διανύσματα μεταξύ στερεού/υγρού, υγρού/αέρα και αέρα/υγρού στο τριπλό σημείο συνύπαρξης.

Οι διεπιφάνειες στερεού-αέρα, στερεού-υγρού και υγρού-αέρα συμβολίζονται ως S-V, S-L και L-V αντίστοιχα καθώς και οι αντίστοιχες διεπιφανειακές τάσεις τους συμβολίζονται ως γ_{SV} , γ_{SL} και γ_{LV} . Η μελέτη της συγκεκριμένης γωνίας μπορεί να επιτευχθεί σύμφωνα με τον νόμο του Young που ήταν ο εισηγητής της εξίσωσης που περιγράφει την ισορροπία μεταξύ των τριών διεπιφανειακών τάσεων (Parvate, Dixit and Chattopadhyay, 2020; Li, Zhan and Yu, 2021). Στο σύστημα όπου υπάρχουν τρεις φάσεις, οι δύο είναι ρευστά, υπάρχει ισορροπία της σταγόνας και για μια τελείως επίπεδη επιφάνεια η έκφραση του νόμου του Βρετανού Φυσικού Thomas Young (1805) έχει ως εξής:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{Εξ. 1})$$

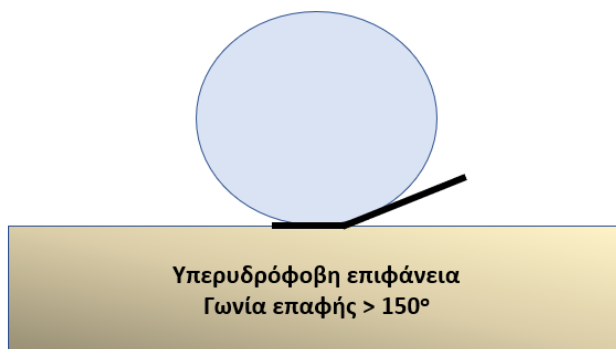
Το εύρος μεταβολής του $\cos\theta$ κυμαίνεται από -1 για περιπτώσεις πλήρους μη διαβροχής ($\theta=180^\circ$) έως +1 σε περιπτώσεις πλήρους διαβροχής ($\theta=0^\circ$). Επομένως, για γωνίες επαφής $\theta < 90^\circ$ η επιφάνεια εμφανίζει μεγάλη ικανότητα διαβροχής άρα το υγρό εξαπλώνεται αρκετά. Αντίθετα

για γωνίες επαφής $\theta > 90^\circ$ η επιφάνεια παρουσιάζει μικρή ικανότητα διαβροχής και άρα δεν υπάρχει μεγάλη εξάπλωση της σταγόνας στην επιφάνεια. Πλήρης διαβροχή πραγματοποιείται στην περίπτωση όπου η γωνία επαφής $\theta = 0^\circ$. Πρακτικά, η μέτρηση της γωνίας επαφής είναι η ένδειξη της υδροφοβικότητας και υδροφιλικότητας μιας επιφάνειας στερεού. Στην **Εικόνα 2.2** παρουσιάζεται μια σχηματική αναπαράσταση μιας υδρόφιλης και υδρόφοβης επιφάνειας σε σχέση με την γωνία επαφής (Li, Zhan and Yu, 2021).



Εικόνα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση α) υδρόφιλης επιφάνειας β) υδρόφοβης επιφάνειας.

Συμπερασματικά, για γωνίες επαφής από 10° και μικρότερες από 90° , η επιφάνεια ονομάζεται υδρόφιλη. Από 0° έως 10° θεωρείται υπερυδρόφιλη. Επίσης, εάν η γωνία επαφής κυμαίνεται μεταξύ 90° και 150° , η επιφάνεια ονομάζεται υδρόφοβη και εάν η γωνία επαφής του νερού είναι μεγαλύτερη από 150° , η επιφάνεια περιγράφεται ως υπερυδρόφοβη. Η σχηματική απεικόνιση μιας τέτοιας επιφάνειας παρουσιάζεται και στην **Εικόνα 2.3**. Ωστόσο, η εξίσωση Young ισχύει μόνο για λείες επιφάνειες.



Εικόνα 2.3 Σχηματική αναπαράσταση υπερυδρόφοβης επιφάνειας.

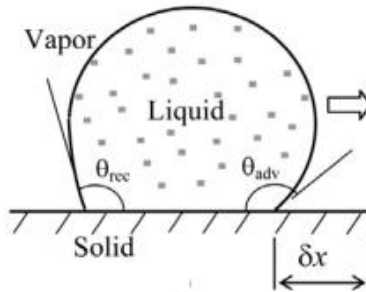
2.2 Υστέρηση της γωνίας επαφής

Η εξίσωση Young περιγράφει μια ιδανική κατάσταση των στερεών. Ωστόσο παρόλο που οι περισσότερες επιφάνειες φαίνονται λείες με γυμνό μάτι, παρουσιάζουν χημική ετερογένεια και τραχύτητα, η οποία δεν γίνεται αντιληπτή γιατί το μέγεθος της ετερογένειας είναι της τάξης των μm (όπως και οι περισσότεροι ρύποι). Ως επακόλουθο αυτών των δύο παραγόντων η ικανότητα διαβροχής μιας στερεής επιφάνειας επηρεάζεται. Η τραχύτητα επηρεάζει την μετακίνηση του υγρού στην επιφάνεια και επομένως την εξάπλωση της σταγόνας. Από την αλληλεπίδραση της σταγόνας με τις ετερογένειες της επιφάνειας επηρεάζεται η γωνία επαφής και είναι πιθανό αυτή να λάβει πολλές διαφορετικές τιμές. Το φαινόμενο ονομάζεται υστέρηση της γωνίας επαφής.

Η υστέρηση της γωνίας επαφής αποτελεί μια σημαντική παράμετρο για τον χαρακτηρισμό και την αξιολόγηση της ικανότητας της διαβροχής των επιφανειών και κατά συνέπεια και της υδροφοβικότητας μιας επιφάνειας. Έστω, μία οριζόντια επιφάνεια στην οποία τοποθετείται σταδιακά μια σταγόνα ενός υγρού με την χρήση μιας σύριγγας. Στην περίπτωση όπου η επιφάνεια είναι ιδανική, η γραμμή επαφής που δημιουργείται μεταξύ στερεού και υγρού θα μετακινείται ανάλογα με τον όγκο του υγρού που θα προστίθεται. Στην περίπτωση όμως μίας μη ιδανικής επιφάνειας, λόγω της αλληλεπίδρασης με τις ανομοιογένειες, η γωνία επαφής λαμβάνει διαφορετικές τιμές. Η γωνία επαφής πριν από την στιγμή της πραγματοποίησης της κίνησης της γραμμής επαφής, ονομάζεται προχωρούσα γωνία επαφής (advancing contact angle) ($\theta_{\text{π}}$). Αντίστοιχα, στην περίπτωση που το υγρό της σταγόνας αφαιρείται σταδιακά, η γωνία επαφής τη στιγμή της κίνησης της γραμμής επαφής ονομάζεται υποχωρούσα γωνία επαφής (receding contact angle) ($\theta_{\text{γ}}$) (Nosonovsky and Bhushan, 2008). Η υστέρηση της γωνίας επαφής (hysteresis contact angle) ορίζεται ως:

$$\Delta\theta_{\text{H}} = \theta_{\text{π}} - \theta_{\text{γ}} \quad (\text{Εξ. 2})$$

Στην παρακάτω εικόνα (**Εικόνα 2.4**) παρουσιάζεται η προχωρούσα και η υποχωρούσα γωνία επαφής που σχηματίζεται σε μια σταγόνα που τοποθετείται σε μια συμπαγή στερεή και λεία επιφάνεια που δεν εμφανίζει τραχύτητα.



Εικόνα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση σταγόνας σε μια συμπαγή επιφάνεια που εμφανίζει την προχωρούσα γωνία επαφής και απεικονίζεται ως θ_{adv} καθώς και την υποχωρούσα γωνία επαφής και απεικονίζεται ως θ_{rec} (Nosonovsky and Bhushan, 2008).

Ο πειραματικός υπολογισμός της επιφανειακής τάσης και της γωνίας επαφής αποτελεί ένα εξίσου σημαντικό ζήτημα προς διερεύνηση. Ο πειραματικός υπολογισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες μεθόδους. Η πιο κλασική τεχνική για τον υπολογισμό της γωνίας επαφής αποτελεί η μέθοδος της επικαθήμενης σταγόνας η οποία μπορεί να εφαρμοστεί με έναν σχετικό απλό τρόπο και να προσδώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Χρησιμοποιείται είτε ένα γωνιόμετρο μαζί με ένα τηλεσκόπιο ή ένα μοιρογνωμόνιο για να μετρηθεί η γωνία στην εικόνα που λαμβάνεται. Η δε τιμή της επιφανειακής τάσης, μπορεί να μετρηθεί με τη μέθοδο του δακτυλίου Du Noüy, τη μέθοδο της πλάκας Wilhelmy και με τη μέθοδο της τριχοειδούς ανύψωσης.

2.3 Συμβολή της τραχύτητας στη γωνία επαφής

Η φυσική ανομοιογένεια (τραχύτητα) που εμφανίζουν οι επιφάνειες επηρεάζει τη γωνία επαφής και κατ' επέκταση και την υδροφοβικότητα που εμφανίζει η κάθε επιφάνεια. Το συγκεκριμένο ζήτημα απασχόλησε πολλούς ερευνητές. Υφίστανται στη βιβλιογραφία δύο μοντέλα, το μοντέλο Wenzel και το μοντέλο Cassie-Baxter που εξηγούν και περιγράφουν το συγκεκριμένο φαινόμενο.

2.3.1 Μοντέλο Wenzel

Το πρώτο μοντέλο χρονικά που έδωσε μια ερμηνεία για την επίδραση της τραχύτητας ήταν του Wenzel (1936). Σύμφωνα με το συγκεκριμένο θεωρητικό μοντέλο έστω ότι πάνω σε μια στερεή επιφάνεια, η οποία εμφανίζει μια τραχύτητα r , βρίσκεται μια σταγόνα η οποία εισχωρεί πλήρως σ' όλες τις κοιλότητες της επιφάνειας, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 2.5** (Nosonovsky and Bhushan, 2008). Η γωνία επαφής θ^* σ' αυτή την περίπτωση δίδεται μέσω της εξίσωσης Wenzel:

$$\cos\theta^* = r \cos\theta \quad (\text{Εξ. 3})$$

όπου $\cos\theta$ δίδεται από την εξίσωση Young και η τραχύτητα r ορίζεται ως ο λόγος της πραγματικής επιφάνειας επαφής σταγόνας-στερεού ως προς την προβολή της επιφάνειας. $r>1$ για μια τραχεία επιφάνεια και $r=1$ για μια απολύτως λεία και ιδανική επιφάνεια.

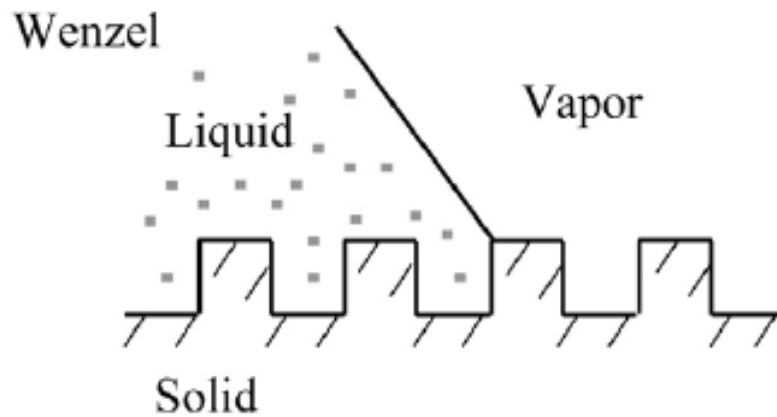
Από την εξίσωση Wenzel (Εξ. 3) προκύπτει ότι για μια υδρόφιλη επιφάνεια δηλαδή με $\theta<90^\circ$ για $r>1$ θα ισχύει $\theta^*<\theta$ και αντίστοιχα για μια υδρόφοβη επιφάνεια δηλαδή με $\theta>90^\circ$ για $r>1$ θα ισχύει $\theta^*>\theta$. Επομένως και στις δύο περιπτώσεις η τραχύτητα της επιφάνειας ενισχύει την υδροφοβικότητα και την υδροφιλικότητα της εκάστοτε επιφάνειας. Για παράδειγμα έστω μια υδρόφιλη επιφάνεια με $\theta=45^\circ$ και τραχύτητα $r=1,2$. Από την εξίσωση Wenzel έχουμε:

$$\cos\theta^* = 1,2 \cdot \cos 45 = 1,2 \cdot 0,7071 = 0,8485 \Rightarrow \theta^*=32^\circ < 45^\circ = \theta.$$

Έστω επίσης μια υδρόφοβη επιφάνεια με $\theta=135^\circ$ και τραχύτητα $r=1,2$. Από την εξίσωση Wenzel έχουμε:

$$\cos\theta^* = 1,2 \cdot \cos 135 = 1,2 \cdot (-0,7071) = -0,8485 \Rightarrow \theta^*=148^\circ > 135^\circ = \theta.$$

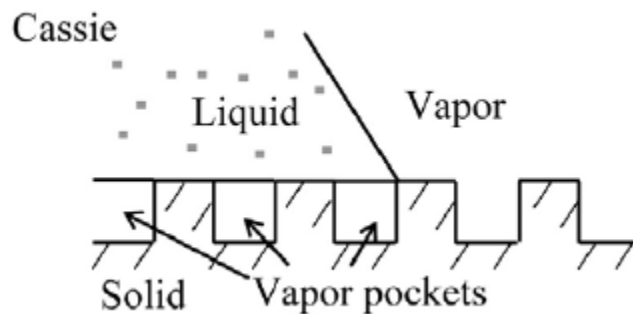
Ωστόσο, η εξίσωση Wenzel ισχύει μόνο για ένα συγκεκριμένο εύρος τραχύτητας των επιφανειών. Αυτό συμβαίνει διότι για μικρές ή μεγάλες γωνίες θ ($\cos\theta$ περίπου 1 ή -1) και για μεγάλες τιμές τραχύτητας η Εξίσωση 3 δίδει $\cos\theta^*>1$ ή $\cos\theta^*<-1$. Για μεγάλες τιμές τραχύτητας βρίσκει εφαρμογή το θεωρητικό μοντέλο Cassie-Baxter όπου θα αναλυθεί παρακάτω και όχι το μοντέλο Wenzel.



Εικόνα 2.5 Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου Wenzel (Nosonovsky and Bhushan, 2008).

2.3.2 Μοντέλο Cassie-Baxter

Η μελέτη των Cassie και Baxter αφορούσε τη μελέτη των επίπεδων επιφανειών στις οποίες υπάρχει χημική ετερογένεια. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό η αύξηση της τραχύτητας μιας επιφάνειας, μειώνει τη δυνατότητα το υγρό να ακολουθήσει την μορφολογία της στερεής επιφάνειας. Ακόμα, λόγω της πιθανότητας να εγκλωβιστεί αέρας στους πόρους που έχει η στερεή επιφάνεια γύρω από την σταγόνα, μειώνεται η ενέργεια του συστήματος. Κατακλείδα του μοντέλου αποτελεί πως η σταγόνα είναι πιθανό να στέκεται στη στερεή επιφάνεια (Εικόνα 2.6), χωρίς να γίνεται η εισχώρηση του υγρού στις κοιλότητες (Cassie, 1944; Cassie and Baxter, 1945; Nosonovsky and Bhushan, 2008; Parvate, Dixit and Chattopadhyay, 2020).



Εικόνα 2.6 Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου Cassie-Baxter (Nosonovsky and Bhushan, 2008)

Η σχέση Cassie-Baxter για υπερυδρόφοβες επιφάνειες είναι:

$$\cos\theta^* = -1 + \Phi_s \cdot (\cos\theta + 1) \quad (\text{Εξ. 4})$$

Όπου Φ_s είναι το ποσοστό της επιφάνειας του στερεού που βρίσκεται σε επαφή με τη σταγόνα, ενώ το ποσοστό της επιφάνειας του στερεού που βρίσκεται σε επαφή με τον αέρα είναι $1 - \Phi_s$.

Η παραπάνω εξίσωση εξηγεί το γεγονός πως η υδροφοβικότητα ενισχύεται σε κάθε ενδεχόμενο και στην περίπτωση εγκλωβισμού αέρα ραγδαία αύξηση της γωνίας επαφής είναι πιθανό να παρατηρηθεί. Συμπερασματικά, η παγίδευση του αέρα στους πόρους που δημιουργούνται στη στερεή επιφάνεια, έχει καθοριστικό ρόλο στη γωνία επαφής, η οποία λαμβάνει μια τιμή κοντά στις 180° και έπειτα μεταβάλλεται με πολύ αργό ρυθμό με την τραχύτητα. Η πλήρης αδιαβροχοποίηση δεν είναι εφικτή να πραγματοποιηθεί τροποποιώντας την τραχύτητα της στερεής επιφάνειας, διότι σε αυτό το ενδεχόμενο πρέπει $\Phi_s=0$ το οποίο δεν υφίσταται.

Τελικά, μια υδρόφοβη επιφάνεια ευνοεί τη παγίδευση αέρα και άρα η κατάσταση Cassie-Baxter είναι πιθανότερη. Ενώ για μια υδρόφιλη επιφάνεια αφού ευνοείται η επαφή στερεού-υγρού είναι πιθανό να ακολουθήσει την μορφολογία της τραχύτητας του στερεού, κάτι που οδηγεί σε κατάσταση Wenzel.

2.3.3 Ενδιάμεση κατάσταση Wenzel και Cassie-Baxter

Ωστόσο, η κατάσταση Wenzel και η Cassie-Baxter αποτελούν δύο εξίσου πιθανές καταστάσεις που μπορούν να προκύψουν. Σε ένα γενικότερο πλαίσιο, η κατάσταση η οποία θα ισχύσει θα είναι η χαμηλότερα ενεργειακά κατάσταση. Μέσω της σύγκρισης της Εξ. 3 και της Εξ. 4 προκύπτει ότι για να προκύψει το μοντέλο Cassie-Baxter πρέπει να ισχύει:

$$\cos\theta < (\Phi_s - 1) / (r - \Phi_s) \quad (\text{Εξ. 5})$$

Έχει παρατηρηθεί και το φαινόμενο της συνύπαρξης και των δύο φαινομένων. Η εξήγηση έγκειται στο γεγονός πως σε ένα ενδεχόμενο διαφορετικής μορφολογίας της τραχύτητας σε δύο διαφορετικές κλίμακες, η σταγόνα μπορεί να μεταβαίνει από την μια κατάσταση στην άλλη, διότι σε ένα εύρος από μία κρίσιμη τιμή της επιφανειακής τραχύτητας, η δύναμη Laplace παρεμποδίζει τη διείσδυση του υγρού στη μορφολογία της τραχύτητας. Για αυτό το νερό

ακολουθεί την μορφολογία στις περιπτώσεις με μεγαλύτερες κοιλότητες , αλλά δεν μπορεί να διαβρέξει τις μικρότερες.

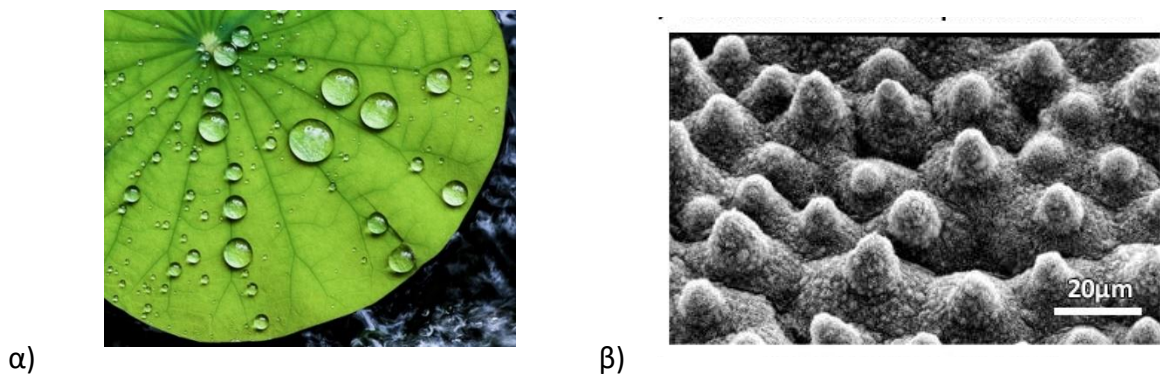
2.4 Υπερουδρόφοβες επιφάνειες στη φύση

Οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες εμφανίζουν πολλές επιθυμητές ιδιότητες και γι' αυτό έχουν αποτελέσει αντικείμενο σημαντικής μελέτης για την ανάπτυξη και βελτίωση αυτών των επιφανειών. Στις επιφάνειες αυτές η σταγόνα του νερού έχει σχεδόν σφαιρικό σχήμα αφού χαρακτηρίζεται από στατική γωνία επαφής μεγαλύτερη από τις 150°. Επιπλέον, σημαντικό είναι το γεγονός πως λόγω της ιδιότητας αυτής, οι επιφάνειες είναι αδιάβροχες και έτσι επιτυγχάνεται η προστασία από το νερό και από ενδεχόμενες φθορές που μπορεί αυτό να προκαλέσει. Για αυτό το λόγο, οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες είναι στο επίκεντρο της ερευνητικής κοινότητας από την δεκαετία του 1940, όταν και οι θεωρίες που αναφέρθηκαν και παραπάνω έγιναν γνωστές στην επιστημονική κοινότητα. Ακόμα, σημαντικό και βοηθητικό γεγονός στην μελέτη αυτών των επιφανειών αποτέλεσε η εξέλιξη σε τεχνικές, όπως του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης, με το οποίο μπορεί να μελετηθεί η ύλη σε επίπεδο νανοκλίμακας.

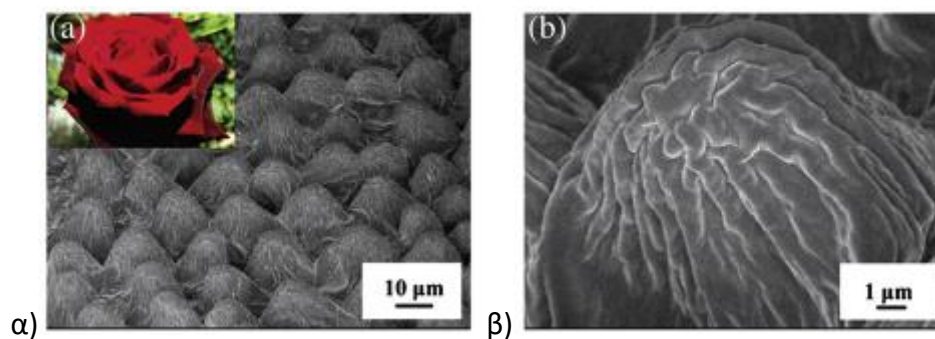
Το φαινόμενο της υπερυδροφοβικότητας παρατηρήθηκε αρχικά στη φύση. Πολλά φυσικά υλικά παρουσιάζουν υπερυδροφοβικότητα στις επιφάνειες τους. Τα τρία κοινά γνωρίσματα αυτών των επιφανειών είναι το υδρόφοβο φυσικό φιλμ κηρού, τα επιφανειακά εξογκώματα μικρομετρικής κλίμακας (περίπου 10 μm) και μια δεύτερη επιφανειακή μορφολογία στην επιφάνεια των εξογκωμάτων με μέγεθος μικρότερο της τάξης του 1 μm .

Χαρακτηριστικό παράδειγμα υπερυδρόφοβης επιφάνειας στη φύση είναι τα φύλλα του λωτού, του ευκάλυπτου, της τουλίπας και ακόμα περισσότερων από 200 είδη φυτών. Το φύλλο του λωτού ως μια υπερυδρόφοβη επιφάνεια χαρακτηρίζεται από στατική γωνία επαφής μεγαλύτερη των 150°. Επίσης, τα φύλλα του λωτού εμφανίζουν και ιδιότητες αυτοκαθαρισμού, καθώς παρατηρείται η απομάκρυνση της λάσπης και της σκόνης όταν ανοίγουν τα φύλλα (Garg *et al.*, 2017). Αυτό συμβαίνει λόγω της υδρόφοβης επιφάνειας η σταγόνα του νερού κυλάει και συμπαρασύρει μαζί της και τα διάφορα σωματίδια που υπάρχουν πάνω στο φύλλο και έτσι καθαρίζεται. Συχνά στην βιβλιογραφία το φαινόμενο της υπερυδροφοβικότητας περιγράφεται και ως "Lotus Effect". Στην **Εικόνα 2.7α** παρακάτω φαίνεται μια φωτογραφία των φύλλων του

λωτού με σταγόνες νερού πάνω της καθώς και στην **εικόνα 2.7β** το πάνω μέρος του φύλλου του λωτού από μια φωτογραφία μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM). Στη συγκεκριμένη φωτογραφία μπορεί να παρατηρηθούν και τα κοινά γνωρίσματα των υδρόφοβων επιφανειών, δηλαδή τα μικρά εξογκώματα, στα οποία βρίσκονται και οι μικρότεροι σε μέγεθος υδρόφοβες μικροδομές. Αντίστοιχα και στην **Εικόνα 2.8** μπορεί να παρατηρηθεί το ίδιο φαινόμενο και στα φύλλα του τριαντάφυλλου (Yan, Gao and Barthlott, 2011).



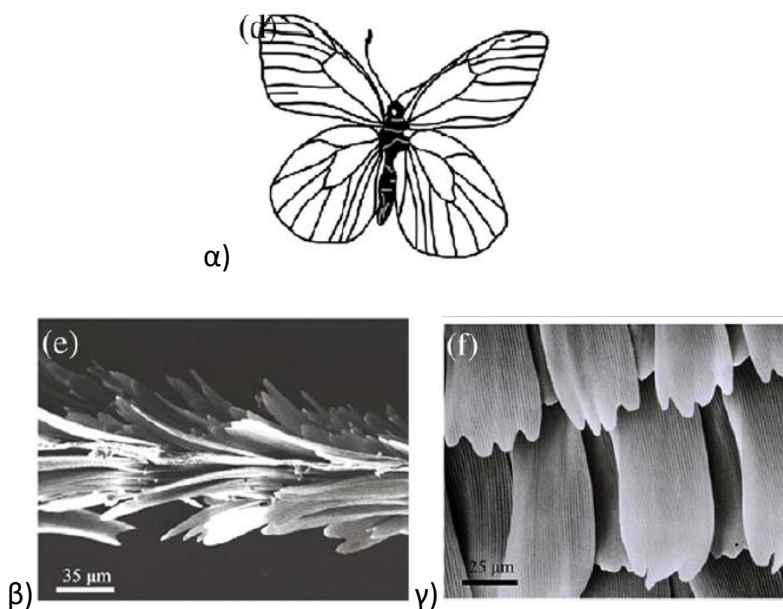
Εικόνα 2.7 α) Φωτογραφία φύλλο λωτού β) Πάνω μέρος φύλλου λωτού που λήφθηκε μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Garg et al., 2017).



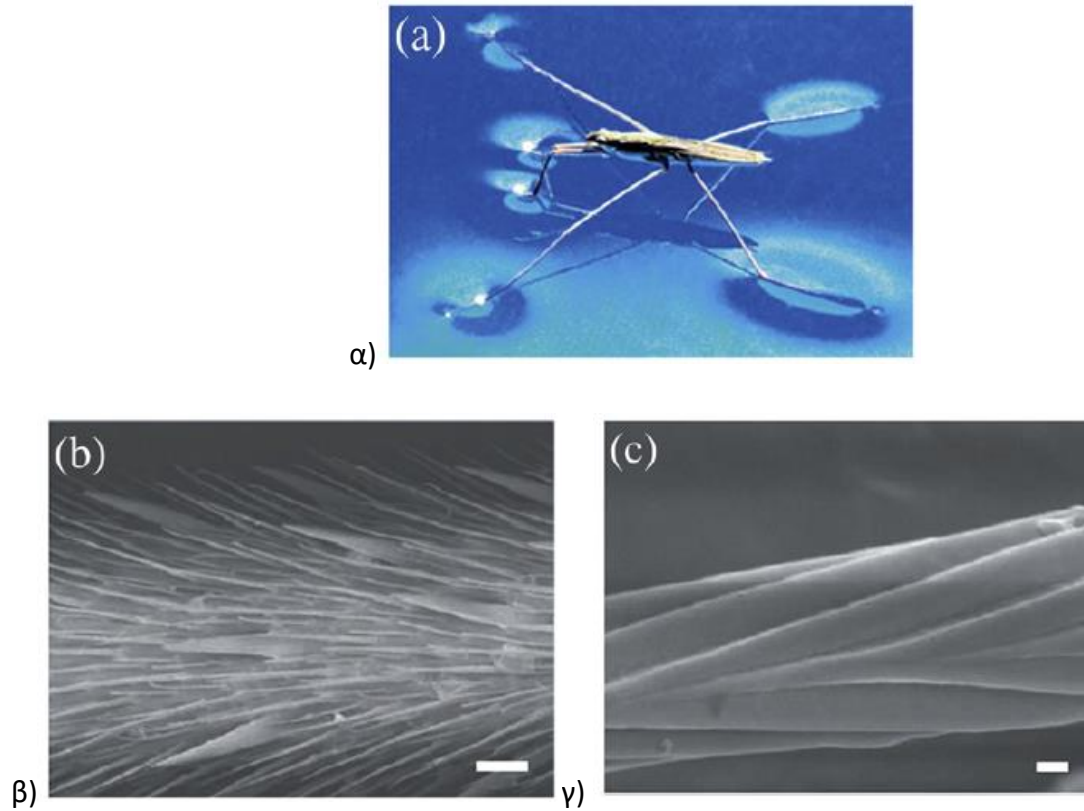
Εικόνα 2.8 α,β) Φωτογραφία τριαντάφυλλου (πάνω αριστερά) και η επιφάνεια του από φωτογραφία μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Yan, Gao and Barthlott, 2011).

Εκτός από τα φύλλα του λωτού και των υπόλοιπων ειδών φυτών που παρουσιάζουν υπερυδρόφοβες επιφάνειες, είναι και κάποια έντομα και ζώα που έχουν αυτή την ιδιότητα.

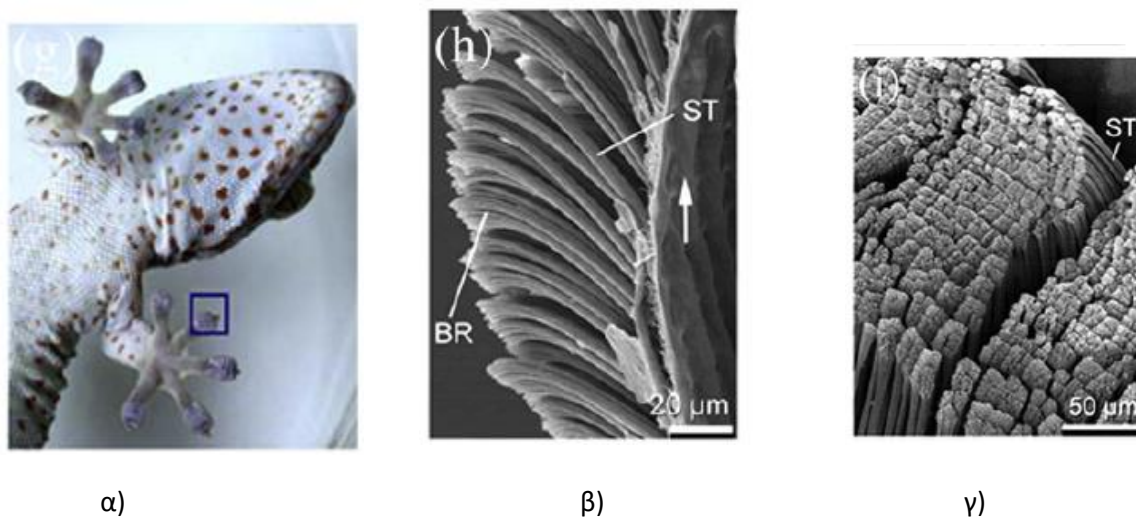
Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν και τα φτερά ορισμένων πεταλούδων που εμφανίζουν υπερυδροφώβες ιδιότητες για να μην κολλάνε μεταξύ τους. Στην **Εικόνα 2.9** φαίνεται η φωτογραφία που λήφθηκε μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης σε φτερά πεταλούδας και φαίνεται η επιφάνεια του φτερού καθώς και η τομή της, όπου οι τακτικά διατεταγμένες άκρες που σχηματίζονται επικαλύπτονται σαν κεραμίδια στέγης. Επίσης, στο πόδι του έντομου γερίδα (**Εικόνα 2.10α**) εμφανίζονται υπερυδροφώβες ιδιότητες. Όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 2.10(β,γ)** παρατηρούνται πολυάριθμες προσανατολισμένες βελονοειδείς στήλες, με ένα εύρος διαμέτρων από 3 μm έως εκατοντάδες nm. Ακόμα, σημαντικό παράδειγμα τέτοιων μικροδομών που συναντώνται στη φύση και αποτελούν αντικείμενο μελέτης είναι τα δάχτυλα μιας σαύρας. Στην **Εικόνα 2.11** παρατηρείται η νανοδομή που υπάρχει στα δάχτυλα μιας σαύρας, όπου υπάρχουν εκατοντάδες χιλιάδες κερατινώδεις τρίχες και περιέχει εξίσου εκατοντάδες σπάτουλες και σχηματίζουν αυτή την δομή, η οποία είναι υπεύθυνη για την υπερυδροφώβη ιδιότητα της επιφάνειας αλλά καθώς και για τον υψηλό συγκολλητικό τους χαρακτήρα(Yan, Gao and Barthlott, 2011).



Εικόνα 2.9 α) Σχηματική αναπαράσταση πεταλούδας β,γ) Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης στην επιφάνεια του φτερού της πεταλούδας και στην επίπεδη διάταξη της (Yan, Gao and Barthlott, 2011).



Εικόνα 2.10 α) Φωτογραφία εντόμου γερίδας η οποία στέκεται στο νερό β,γ) Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης στα πόδια γερίδας. Οι κλίμακες που εμφανίζονται στις εικόνες β και γ είναι αντίστοιχα 20 μm και 200 nm. (Yan, Gao and Barthlott, 2011).



Εικόνα 2.11 α) Φωτογραφία σαύρας με επισήμανση στο ένα δάχτυλο (μπλε πλαίσιο) β,γ) Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που λήφθηκαν στο δάχτυλο της σαύρας σε διαφορετικές μεγεθύνσεις (Yan, Gao and Barthlott, 2011).

2.5 Χαρακτηριστικά απαραίτητα για μια επιτυχή υπερυδροφόβη επικάλυψη

2.5.1 Βιωσιμότητα

Η διαβρεξιμότητα μιας επιφάνειας συνδέεται άμεσα με τη χημική της σύνθεση και τη φυσική της δομή. Για να δημιουργηθεί ένα σύστημα με τις συγκεκριμένες ιδιότητες, απαιτείται για την επικάλυψη η χρήση μιας χημικής ουσίας με κατάλληλη ειδική επιφανειακή ενέργεια καθώς και η κατάλληλη τραχύτητα της επιφάνειας η οποία θα επικαλυφθεί. Επομένως, μια υπερυδροφόβη επιφάνεια μπορεί να επιτευχθεί μέσω του συνδυασμού χαμηλής επιφανειακής ενέργειας και ενισχυμένης τραχύτητας της επιφάνειας (Nosonovsky and Bhushan, 2009). Η κατασκευή συνθετικών υπερυδροφόβων επιφανειών ήταν αρχικά εμπνευσμένη από φυσικά μοντέλα και ήταν σχετικά απλό θέμα με την προϋπόθεση χρήσης ουσιών ανεξάρτητα από τον αν οι ουσίες αυτές είναι επικίνδυνες για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Χαρακτηριστικά τέτοια υλικά είναι οι φθοριωμένοι υδρογονάνθρακες ή φθοράνθρακες (FluoroCarbons (FC)), οι οποίοι αποτελούν τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά για την παρασκευή υπερυδροφόβων επιφανειών. Οι φθοράνθρακες διαθέτουν τη χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια γεγονός που τις καθιστά αποτελεσματικές στη δημιουργία ανθεκτικών στο νερό επικαλύψεων σε διάφορες επιφάνειες και χρησιμοποιούνται ευρέως για την παρασκευή υπεραπωθητικών επιφανειών (Chu and Seeger, 2014).

Ωστόσο, οι φθοράνθρακες έχουν διάφορες αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία. Οι φθοράνθρακες αποτελούν οργανικούς ρύπους που δεν διασπώνται εύκολα και μπορούν να συσσωρευτούν στο περιβάλλον και στους ζωντανούς οργανισμούς. Αυτές οι ενώσεις μπορεί επίσης να είναι τοξικές για τον άνθρωπο και τα ζώα, προκαλώντας δυνητικά δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία, όπως αναπτυξιακά και αναπαραγωγικά προβλήματα, ηπατική βλάβη και καρκίνο. Επομένως, λόγω αυτών των ανησυχιών, η χρήση τους σε συσκευασίες τροφίμων και εφαρμογές σε υλικά σε επαφή με τρόφιμα έχει περιοριστεί ή απαγορευτεί σε πολλές χώρες. Συγκεκριμένα, νομοθεσίες από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) και την Ευρωπαϊκή Ένωση επέβαλαν υποχρεωτική απαγόρευση στη χρήση υπερ-φθοριωμένων ενώσεων μακράς αλυσίδας (PFCS) (που έχουν 8 άνθρακες στη χημική τους δομή) λόγω της πιθανής απελευθέρωσης επιβλαβών ενώσεων όπως PFOA (υπερφθορο-οκτανοϊκό οξύ) ή το PFOS (υπερφθορο-οκτανο-σουλφονικό οξύ) μετά την

αποσύνθεσή τους (Lau, Butenhoff and Rogers, 2004). Οι συγκεκριμένες ενώσεις μπορούν να μεταναστεύσουν από τη συσκευασία στα τρόφιμα, μολύνοντάς τα και εκθέτοντας πιθανώς τους καταναλωτές σε αυτές τις επιβλαβείς ενώσεις. Το συγκεκριμένο πρόβλημα αποτελεί και την σοβαρή πρόκληση για την ανάπτυξη των ιδανικών συστημάτων υπερδιαβροχής στους τομείς τροφίμων. Τα υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα πρέπει να είναι όχι μόνο ως φιλικά προς το περιβάλλον αλλά και δυνητικά μη τοξικά για τον άνθρωπο. Με άλλα λόγια, δεδομένου ότι οι ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία συσκευασιών ή επικαλύψεων για προϊόντα τροφίμων ενδέχεται να εκπλυθούν και να καταλήξουν στο τρόφιμο, θα πρέπει να επιλέγονται από βρώσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον εναλλακτικές λύσεις.

Εκτός από τις αρνητικές επιπτώσεις τους στο περιβάλλον, αυτές οι ενώσεις είναι συνήθως ακριβές και επομένως είναι λιγότερο ελκυστικές για την παραγωγή οικονομικά αποδοτικών υλικών σε βιομηχανική κλίμακα. Ως εκ τούτου, η αυξημένη περιβαλλοντική συνείδηση και οι πρόσφατες ανακαλύψεις ασφαλέστερων μη φθοριωμένων υδροφοβικών υλικών έχουν παρακινήσει τους ερευνητές να τα μελετήσουν και να τα χρησιμοποιήσουν για την κατασκευή υπερυδροφοβων επιφανειών. Τα τελευταία χρόνια, αυτά τα εναλλακτικά υλικά χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο με παρόμοιες ή και καλύτερες λειτουργίες υδροφοβικότητας από τις φθοριωμένες ενώσεις. Θειόλες μακράς αλκυλικής αλυσίδας, φυσικοί κηροί, νανοσωματίδια οξειδίων (π.χ. TiO_2 , SiO_2 , ZnO κ.λπ.), πολυσιλοξάνες και σιλικόνες ή οι συνδυασμοί τους είναι τα κύρια δραστικά μόρια. Σύμφωνα και με τελευταίες μελέτες μια προτεινόμενη λύση από ερευνητικές ομάδες είναι η χρήση οργανικών και βιολογικών κηρών ως μια επικάλυψη που παρουσιάζει κατάλληλη επιφανειακή ενέργεια (de Freitas *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019; Wang, Huang and Guo, 2020; Y. Zhang *et al.*, 2020). Εκτός από τις προσπάθειες και τις εναλλακτικές λύσεις φθοριωμένων υπερυδροφοβων επιφανειών λόγω των δυσμενών επιπτώσεών τους στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, υπάρχει μια αυξανόμενη τάση εφαρμογής των ευεργετικών ιδιοτήτων των αυτοκαθαριζόμενων υλικών σε συσκευασίες τροφίμων για την προώθηση της βιωσιμότητας. Σημαντική ποσότητα υγρών τροφών, ειδικά εκείνων με παχύρρευστο χαρακτήρα (συμπυκνωμένα γαλακτοκομικά προϊόντα, γιαούρτι, υγρά πρωινά, πάστες και κέτσαπ, χυλός, μέλι και μαρμελάδα), συχνά μένουν μέσα στα δοχεία συσκευασίας μετά την κατανάλωση και απλώς καταλήγουν στη χωματερή. Αυτό αποτελεί εδώ

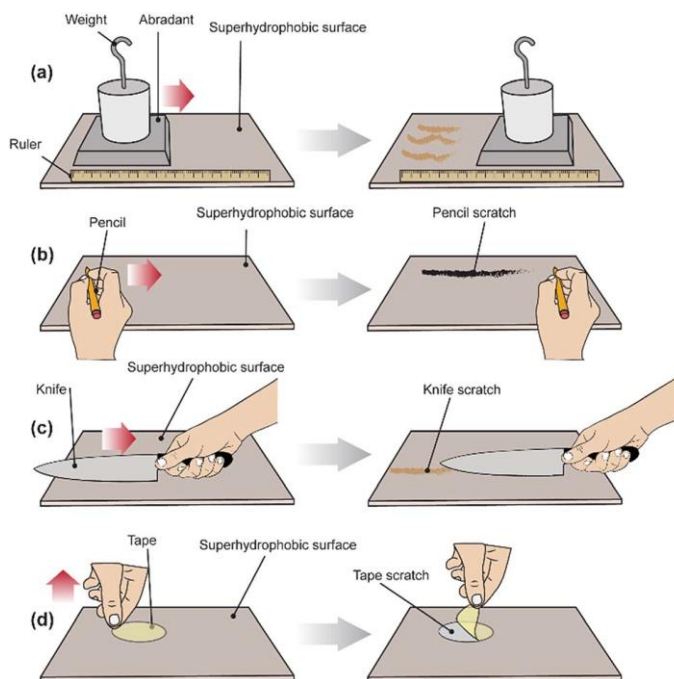
και καιρό μια βασική πρόκληση για τις βιομηχανίες τροφίμων και συσκευασίας. Για να αντιμετωπιστεί αυτή η πρόκληση και για να αποφευχθούν ή τουλάχιστον να ελαχιστοποιηθούν τα υπολείμματα τροφής, έχει προταθεί πρόσφατα η εφαρμογή υπερυδροφобων επικαλύψεων.

2.5.2 Αντοχή

Οι φυσικές υπερυδροφобες επιφάνειες, όπως τα φύλλα φυτών ή τα φτερά των εντόμων, μπορούν να διατηρήσουν τις ιδιότητες μη διαβροχής και αυτοκαθαρισμού καθ' όλη τη διάρκεια ζωής τους. Σε αντίθεση με τις φυσικές επιφάνειες, ένα μεγάλο μειονέκτημα των τεχνητών υπερυδροφобων υλικών είναι ότι μπορούν εύκολα να απωλέσουν τη λειτουργικότητά τους όταν εκτεθούν σε σκληρές μηχανικές ή χημικές συνθήκες. Η έλλειψη μηχανικής ή χημικής αντοχής σε αυτά τα υλικά έχει περιορίσει την πιθανή χρήση τους σε καινοτόμες βιομηχανικές εφαρμογές (Milionis, Loth and Bayer, 2016). Εξαιτίας αυτού, έχει καταβληθεί μεγάλη επιστημονική προσπάθεια για τη βελτίωση της αντοχής της επιφάνειας έναντι διαφόρων τύπων ζημιών. Τα υπερυδροφобα υλικά που χρησιμοποιούνται για την επίστρωση υποβάλλονται σε ποικίλες διαγνωστικές δοκιμές χρησιμοποιώντας διαφορετικές συσκευές για να προσδιοριστεί εάν θα μπορούσαν να αντέξουν σε αντίξοες συνθήκες.

Θα παρουσιάσουμε στη συνέχεια εν συντομία μερικές από τις πιο κοινές χημικές/μηχανικές δοκιμές που χρησιμοποιούνται ευρέως για την αξιολόγηση της ανθεκτικότητας των υπερυδροφобων επιστρώσεων. Οι περισσότερες μελέτες κατασκεύασαν μικρο-/νανο-ιεραρχικές δομές επικαλύπτοντας τα υποστρώματα με νανοδομημένα στρώματα υλικών χαμηλής επιφανειακής ενέργειας. Εάν η πρόσφυση μεταξύ του υποστρώματος και του στρώματος επικάλυψης είναι ασθενής, το υλικό επίστρωσης μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα με τριβή (Milionis, Loth and Bayer, 2016). Επομένως, η δοκιμή τριβής είναι ίσως η πιο κοινή και δημοφιλής μέθοδος αξιολόγησης αντοχής. Αυτή η δοκιμή εκτελείται συνήθως σύροντας την επικαλυμμένη επιφάνεια πάνω σε γυαλόχαρτο που χρησιμεύει ως επιφάνεια τριβής κάτω από μια καθορισμένη δύναμη σε μια καθορισμένη απόσταση. Αυτό συνήθως ορίζεται ως ένας κύκλος της δοκιμής (**Εικόνα 2.12**). Ανάλογα με την αντίσταση της επίστρωσης, άλλα αιχμηρά αντικείμενα (π.χ. μαχαίρια, μολύβια, πιρούνια κ.λπ.) μπορούν παρομοίως να έρθουν σε επαφή με την επιθυμητή επιφάνεια και έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της αντοχής ή της αντοχής στην τριβή (**Εικόνα 2.12**)(Milionis, Loth and Bayer, 2016; Ghasemlou *et al.*, 2019).

Η χημική σταθερότητα είναι ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στην αξιολόγηση της ανθεκτικότητας των υπερυδροφωβων επιφανειών. Αυτό σημαίνει ότι οι αναφερόμενες επικαλύψεις πρέπει να έχουν μακροχρόνια σταθερότητα όταν εκτίθενται σε διαβρωτικά υγρά, όπως όξινα, αλκαλικά και αλμυρά διαλύματα. Εξαιτίας αυτού του λόγου, οι χημικές δοκιμές αποτελούν μέρος της αξιολόγησης ανθεκτικότητας των υπερυδροφωβων επιφανειών.



Εικόνα 2.12 Σχηματική απεικόνιση κοινών μηχανικών διαγνωστικών δοκιμών για την αξιολόγηση ανθεκτικότητας υπερυδροφωβων επικαλύψεων, περιλαμβάνοντας τις (α) δοκιμές τριβής, (β) μολυβιού, (γ) με μαχαίρι και (δ) αποφλοιώσης ταινίας. (Ghasemlou *et al.*, 2019).

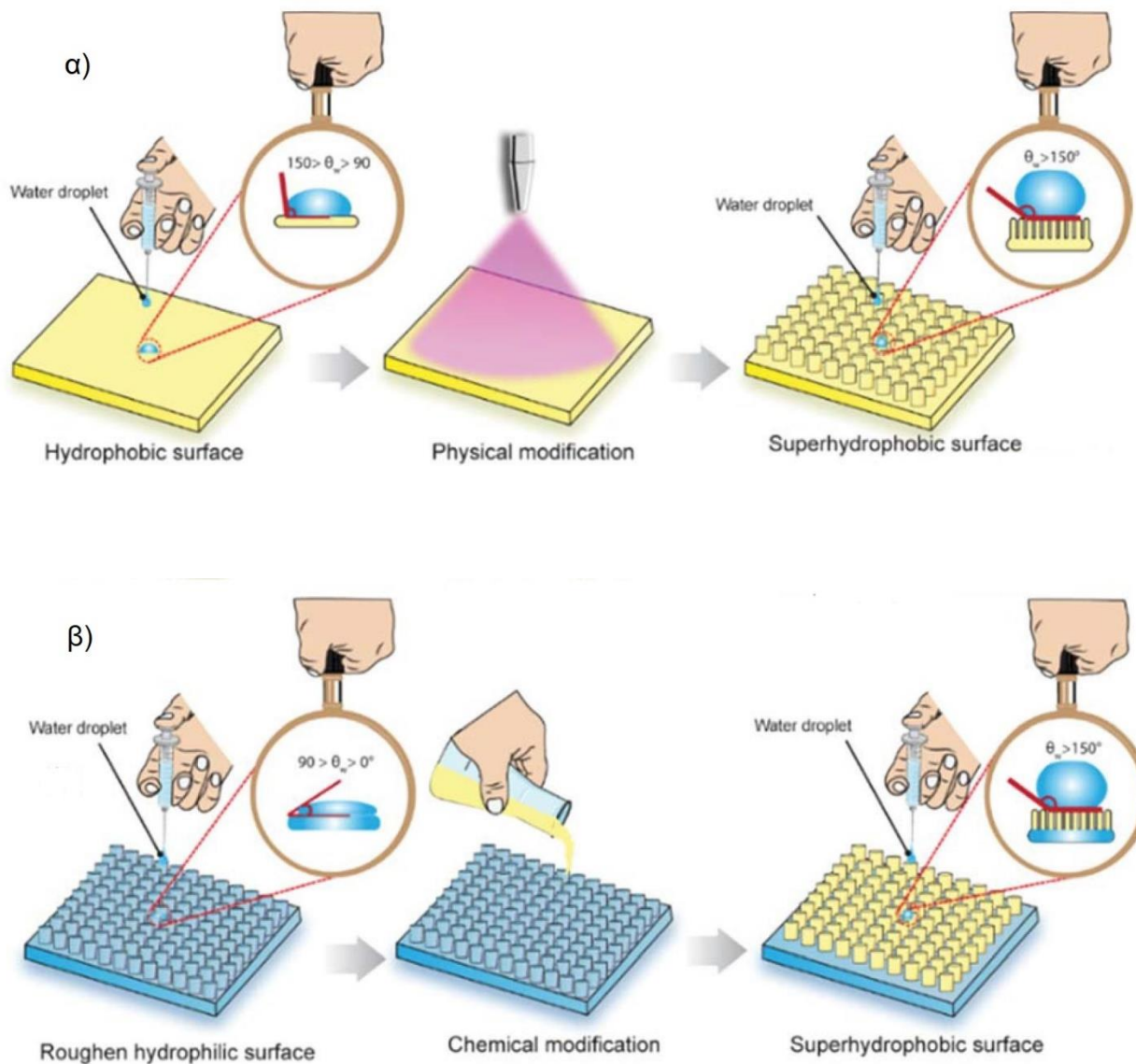
Στις χημικές δοκιμές, η επικάλυψη βυθίζεται για ορισμένο χρονικό διάστημα σε όξινα/αλκαλικά διαλύματα και διαλύματα αλάτων με μεγάλο εύρος επιπέδων pH και η υπερυδροφοβικότητα αξιολογείται μετά την επεξεργασία. Μια άλλη δοκιμή που αναφέρεται συχνά στην τρέχουσα βιβλιογραφία είναι η δοκιμή σταθερότητας υπερυδροφωβων επικαλύψεων έναντι του φωτός. Η φωτοαποικοδόμηση ουσιών χαμηλής επιφανειακής ενέργειας χρησιμοποιώντας υπεριώδη ακτινοβολία και ηλιακό φως είναι ένας συνήθης τρόπος για να προσδιοριστεί εάν η επίστρωση είναι επαρκώς φωτοανθεκτική. Υποτίθεται ότι όταν τα

υδρόφοβα συστατικά μιας επιφάνειας αποικοδομούνται/αποσυντίθενται, η απώλεια της υπερυδροφοβικότητας είναι επικείμενη (Ghasemlou *et al.*, 2019).

2.6 Μέθοδοι κατασκευής υπερυδρόφοβων επιφανειών

Στον τομέα της κατασκευής υπερυδρόφοβων επιφανειών, έχουν διερευνηθεί διάφορες μέθοδοι, με δύο κύριες προσεγγίσεις να αναδεικνύονται ως οι πιο εξέχουσες. Αυτές οι προσεγγίσεις έχουν υποστηριχθεί από εκτενείς μελέτες, υποδεικνύοντας την αποτελεσματικότητά τους στη δημιουργία μιας τεχνητής υπερυδρόφοβης επιφάνειας με γωνία επαφής νερού (WCA) άνω των 150° και γωνία ολίσθησης (SA) κάτω από 10°.

Η αρχική προσέγγιση επικεντρώνεται στη δημιουργία ιεραρχικών δομών μικρο-νανοκλίμακας σε μια επιφάνεια που είναι αρχικά υδρόφοβη (**Εικόνα 2.13α**). Στην πρώτη προσέγγιση, περίπλοκες δομές κατασκευάζονται σκόπιμα στην ήδη υδρόφοβη επιφάνεια, ενισχύοντας αποτελεσματικά τις υπερυδρόφοβες ιδιότητές της. Αυτή η μέθοδος εκμεταλλεύεται τις φυσικές ικανότητες αυτοκαθαρισμού ορισμένων φυσικών επιφανειών, όπως τα φύλλα λωτού, τα οποία διαθέτουν ιεραρχικές δομές τόσο σε μικροκλίμακες όσο και σε νανο κλίμακα. Η δεύτερη προσέγγιση περιλαμβάνει την τροποποίηση μιας τραχιάς επιφάνειας με την ενσωμάτωση υλικών με χαμηλή επιφανειακή ενέργεια (**Εικόνα 2.13β**). Σε αυτή την προσέγγιση η χρήση αυτών των υλικών έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της επιφανειακής τάσης και έτσι η προσκόλληση του νερού στην επιφάνεια γίνεται με μεγαλύτερη δυσκολία. Με την ενσωμάτωση τέτοιων υλικών σε μια τραχιά επιφάνεια, η προκύπτουσα σύνθετη επιφάνεια γίνεται εξαιρετικά υδατοαπωθητική και επιδεικνύει ανώτερες ιδιότητες αυτοκαθαρισμού.



Εικόνα 2.13 Απεικόνιση των δύο κοινά χρησιμοποιούμενων προσεγγίσεων για τη δημιουργία μιας υπερυδρόφοβης επιφάνειας: (α) Δημιουργία υπερυδρόφοβης επιφάνειας με χειρισμό της τραχύτητας και των επιφανειακών χαρακτηριστικών μιας υδρόφοβης επιφάνειας και (β) Δημιουργία μιας υπερυδρόφοβης επιφάνειας τροποποιώντας τη χημική σύνθεση μιας τραχιάς επιφάνειας με χαμηλή επιφανειακή ενέργεια. (Ghasemlou et al. 2019).

Άλλες διαδικασίες για την κατασκευή επιφανειών με υπερυδροφοβικές ιδιότητες που έχουν κύριο στόχο την ανάπτυξη μικροπροεξοχών με συγκεκριμένες διαστάσεις, αναλογίες και αποστάσεις, για να σχηματιστεί τραχύτητα νανοκλίμακας (Yilgoer, 2016) είναι η μέθοδος templating, Layer-by-layer, Electrospinning, επεξεργασία με χρήση πλάσματος, λιθογραφία, και η επίστρωση (Ghasemlou et al., 2019).

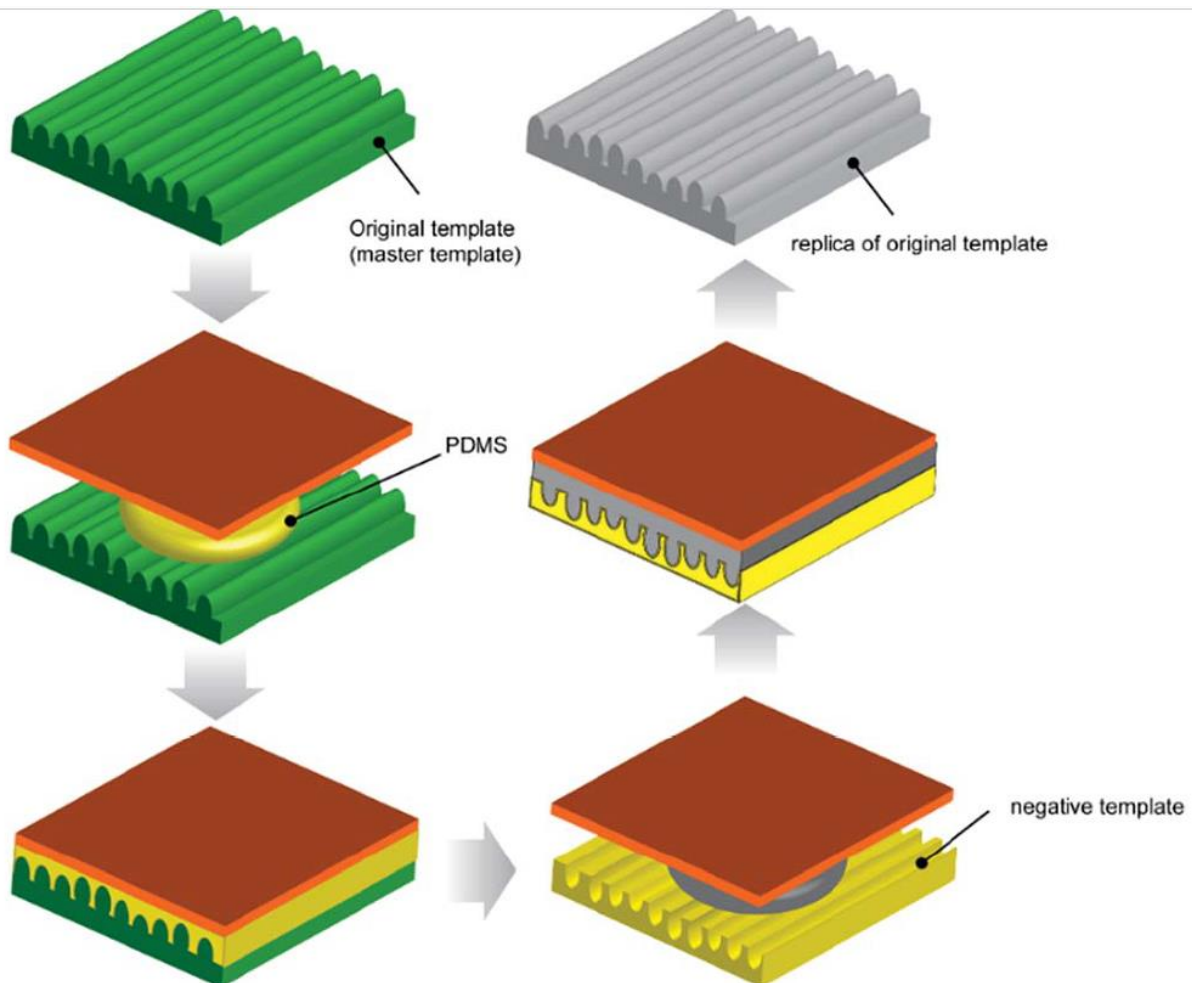
2.6.1 Μέθοδος μέσω Προτύπου (καλουπιού, Templating)

Η μέθοδος μέσω προτύπου είναι μια διαδικασία αναπαραγωγής της υφής της επιφάνειας ενός φυσικού (π.χ. μια φυσική βιοεπιφάνεια) ή συνθετικού προτύπου σε ένα υπόστρωμα χρησιμοποιώντας ένα αντίγραφο ή ένα αρνητικό πρότυπο. Η υφή της επιφάνειας του προτύπου που χρησιμοποιείται έχει συγκεκριμένες υπερυδροφοβικές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να μεταφερθούν στο υπόστρωμα μέσω της διαδικασίας templating. Για παράδειγμα, οι (Sun *et al.*, 2005) κατασκεύασαν με επιτυχία μια βιομιμητική υπερυδροφόβη επιφάνεια με γωνία επαφής για το νερό (WCA) πάνω από 150°, χρησιμοποιώντας ένα αντίγραφο του φύλλου του λωτού. Αυτή η μέθοδος λόγω της αναπαραγωγής επιφανειών με την επιθυμητή τοπογραφία και τραχύτητα έχει γίνει αρκετά διαδεδομένη καθιστώντας την ένα χρήσιμο εργαλείο για διάφορες εφαρμογές (Ghasemlou *et al.*, 2019).

Η διαδικασία δημιουργίας προτύπου περιλαμβάνει την επιλογή του κατάλληλου υλικού προτύπου, την επιλογή ενός υλικού αναπαραγωγής που μπορεί να αναπαραγάγει τα χαρακτηριστικά του προτύπου και η προετοιμασία του αντιγράφου ή του αρνητικού προτύπου. Η επιλογή των υλικών τόσο για το πρότυπο όσο και για το υλικό αναπαραγωγής είναι κρίσιμη για την επιτυχία της διαδικασίας. Για παράδειγμα, το υλικό του προτύπου θα πρέπει να έχει συγκεκριμένες ιδιότητες υπερδιαβρεξιμότητας που μπορούν να μεταφερθούν στο υπόστρωμα και το υλικό αναπαραγωγής θα πρέπει να μπορεί να αναπαραγάγει με ακρίβεια τα χαρακτηριστικά υπομικρών του προτύπου (Ghasemi and Niakousari, 2020) (Ghasemlou *et al.*, 2019). Το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό αναπαραγωγής λόγω της ικανότητάς του να αναπαραγάγει λεπτά χαρακτηριστικά και του χαμηλού κόστους του. Η διαδικασία αναπαραγωγής περιλαμβάνει την εφαρμογή του PDMS στην επιφάνεια του προτύπου και τη σκλήρυνση για να σχηματιστεί ένα αρνητικό πρότυπο. Το αρνητικό πρότυπο μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για την αναπαραγωγή των χαρακτηριστικών του προτύπου στο υπόστρωμα εφαρμόζοντας το υλικό αναπαραγωγής στο αρνητικό (Ghasemlou *et al.*, 2019). Στην **Εικόνα 2.14** φαίνεται η σχηματική απεικόνιση της μεθόδου.

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου templating είναι το χαμηλό κόστος και η απλότητά της. Μπορεί να εκτελεστεί χρησιμοποιώντας απλό εξοπλισμό και δεν απαιτεί ακριβά όργανα. Επιπλέον, η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αναπαραγωγή ενός ευρέος φάσματος

φυσικών και συνθετικών προτύπων, καθιστώντας την μια ευέλικτη προσέγγιση για την παραγωγή επιφανειών υπερδιαβρεξιμότητας (Bixler and Bhushan, 2012).



Εικόνα 2.14 Σχηματική απεικόνιση της τεχνικής μέσω καλουπιού για την παραγωγή υπερυδροφобων υλικών με επιφάνεια με μικρο/νανο-μοτίβο (Ghasemlou *et al.*, 2019).

2.6.2 Μέθοδος Στρώμα-Στρώμα (Layer-by-layer, LbL)

Η Layer-by-Layer (LbL) είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για την κατασκευή λεπτών μεμβρανών ή επικαλύψεων με την εναπόθεση εναλλακτικών στρωμάτων δύο ή περισσότερων υλικών σε ένα υπόστρωμα. Αυτά τα υλικά μπορούν να επιλεγούν για να προσδώσουν συγκεκριμένες επιφανειακές ιδιότητες, όπως η υπερυδροφοβικότητα, δηλαδή η ικανότητα μιας επιφάνειας να απωθεί το νερό. Οι υπερυδροφобες επιφάνειες έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω των πιθανών εφαρμογών τους σε αυτοκαθαριζόμενες, αντιρυπαντικές, αντιπαγωτικές και μικρορευστοποιητικές συσκευές. Για τη δημιουργία

υπερουδρόφοβων επικαλύψεων χρησιμοποιώντας τη συγκεκριμένη μεθοδολογία, απαιτούνται διαδοχικές επικαλύψεις θετικών και αρνητικών πολυϊόντων που έλκονται μεταξύ τους ηλεκτροστατικά για να σχηματίσουν ένα πολυστρωματικό δίκτυο στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτά χρησιμοποιούνται για να παρέχουν μια φορτισμένη επιφάνεια, η οποία επιτρέπει στα νανοσωματίδια να προσροφηθούν στην επιφάνεια με ελεγχόμενο τρόπο. Τα νανοσωματίδια παρέχουν την τραχύτητα που απαιτείται για την υπερυδροφοβικότητα. Το μέγεθος, το σχήμα και η χημική σύσταση των νανοσωματιδίων μπορούν να ποικίλουν για να ελεγχθεί η τραχύτητα και η υδροφοβικότητα της επικάλυψης. Εάν τα ανόργανα νανοσωματίδια εφαρμοστούν κατάλληλα, η συμπεριφορά υπερυδροφοβικότητας επιτυγχάνεται σωστά (Roach, Shirtcliffe and Newton, 2008). Το εύρος εφαρμογών της μεθοδολογίας είναι μεγάλο καθώς έχει χρησιμοποιηθεί και στη βιβλιογραφία (Liu, Sun and Pan, 2014) για την κατασκευή ελαστικής υπερυδρόφοβης μεμβράνης με τη διαδοχική επίστρωση στρωμάτων πολυνοτοπαμίνης και νανοσωματιδίων Ag στην επιφάνεια ενός σπόγγου.

Συνολικά, η μεθοδολογία LbL είναι μια ευέλικτη και αποτελεσματική τεχνική για τη δημιουργία υπερυδρόφοβων επικαλύψεων με ακριβή έλεγχο των ιδιοτήτων της επιφάνειας. Η τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία πολύπλοκων δομών με διαφορετικές χημικές και φυσικές ιδιότητες, καθιστώντας την χρήσιμη για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών σε τομείς όπως η επιστήμη των υλικών, η μηχανική και η βιοτεχνολογία.

2.6.3 Μέθοδος Ηλεκτροστατικής Ινοποίησης (Electrospinning)

Η διαδικασία ηλεκτροστατικής ινοποίησης είναι μια μεθοδολογία που χαρακτηρίζεται από απλότητα. Στην διαδικασία αυτή πραγματοποιείται η παραγωγή λεπτών ινών σε διαμέτρους που κυμαίνονται σε μεγέθη από νανόμετρα έως μικρόμετρα μέσω της εφαρμογής υψηλής τάσης σε διάλυμα ή τήγμα πολυμερούς, προκαλώντας το σχηματισμό ενός φορτισμένου πίδακα. Στη συνέχεια, αυτές οι ίνες συναρμολογούνται για να δημιουργήσουν ένα πορώδες φιλμ στον συλλέκτη της συσκευής. Το πάχος και η μορφολογία του φιλμ μπορούν να διαμορφωθούν κατάλληλα και να τροποποιηθούν σύμφωνα με τις ανάγκες μέσω των παραμέτρων της ηλεκτροϊνοποίησης, όπως η τάση, ο ρυθμός ροής και η απόσταση μεταξύ του κλωστήρα και του συλλέκτη. Επίσης, για τη δημιουργία υπερυδρόφοβων επιφανειών, οι ίνες κατασκευάζονται συνήθως από έναν συνδυασμό υδρόφοβου πολυμερούς και υλικού πλήρωσης, όπως πυρίτιο.

Το υλικό πλήρωσης συμβάλλει στη δημιουργία τραχύτητας στην επιφάνεια των ινών, γεγονός που ενισχύει τις υδροφώβες ιδιότητες. Επομένως, το δίκτυο ηλεκτροϊονοποίησης που αποτελείται από νανοΐνες και μικροσφαιρίδια μπορεί να δημιουργήσει μια τραχιά τοπογραφία επιφάνειας, η οποία είναι κρίσιμη για την επίτευξη υπερυδροφοβικότητας. Τα μικροσφαιρίδια μπορούν να λειτουργήσουν ως διαχωριστικά μεταξύ των ινών, αυξάνοντας την τραχύτητα της επιφάνειας και μειώνοντας την περιοχή επαφής μεταξύ της επιφάνειας και των σταγονιδίων νερού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα υψηλή γωνία επαφής και μικρή γωνία ολίσθησης, που είναι χαρακτηριστικά των υπερυδροφώβων επιφανειών (Feng and Jiang, 2006; Niu *et al.*, 2016; Ghasemi and Niakousari, 2020).

2.6.4 Μέθοδος επεξεργασίας με χρήση πλάσματος (Plasma treatment)

Η επεξεργασία με χρήση πλάσματος είναι η διαδικασία κατά την οποία η επιφάνεια ενός υλικού εκτίθεται σε αέριο πλάσμα χαμηλής πίεσης. Το πλάσμα αποτελείται από ένα μείγμα ιόντων, ελεύθερων ριζών, ηλεκτρονίων και άλλων ενεργών ειδών που μπορούν να τροποποιήσουν τη χημεία της επιφάνειας και τη δομή του υλικού. Η επεξεργασία αυτή δημιουργεί συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια του υλικού και επιφανειακή τραχύτητα λόγω της αλληλεπίδρασης με τα ενεργητικά σωματίδια (Otitoju, Ahmad and Ooi, 2017). Αρκετές μελέτες σχετικά με τη χρήση επεξεργασίας πλάσματος οξυγόνου για τη δημιουργία υπερυδροφώβων επιφανειών έχουν πραγματοποιηθεί για την παραγωγή υπερυδροφώβης ηλεκτροϊονοποιημένης μεμβράνης καθώς και για να τροποποιήσουν άλλες επιφάνειες, συμπεριλαμβανομένων μετάλλων, πολυμερών και κεραμικών, ώστε να αποκτήσουν υπερυδροφώβες ιδιότητες (Wei *et al.*, 2020). Συνολικά στα πλεονέκτημα της επεξεργασίας με χρήση πλάσματος είναι ότι αποτελεί μια γρήγορη και χαμηλού κόστους διαδικασία σε σύγκριση με άλλες τεχνικές τροποποίησης επιφάνειας και σημαντικό ακόμα αποτελεί το γεγονός ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς τη χρήση διαλυτών ή άλλων υγρών που μπορούν να αφήσουν υπολείμματα στην επιφάνεια.

2.6.5 Μέθοδος Χάραξης και Λιθογραφίας (Etching and lithography)

Η φυσική και χημική χάραξη είναι κοινώς χρησιμοποιούμενες τεχνικές για τη δημιουργία τραχύτητας στις επιφάνειες με σκοπό την υπερδιαβρεξιμότητα. Η επιλογή της μεθόδου χάραξης γίνεται με βάση τη χημική σύνθεση και τη φυσική δομή της επιφάνειας και περιλαμβάνει τη χρήση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, πλάσματος, οξέων, βάσεων ή οργανικών διαλυτών.

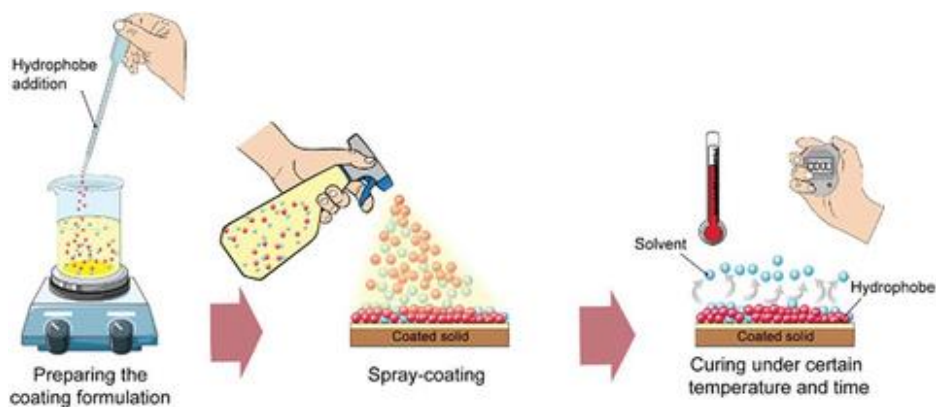
Ωστόσο, θεωρείται δύσκολο να ελεγχθεί με ακρίβεια η τοπογραφία της επιφάνειας κατά τη χάραξη (Yilgoer, 2016).

Αντίθετα, η μέθοδος της λιθογραφίας αποτελεί μια περισσότερο ελεγχόμενη μέθοδο για τη δημιουργία επιφανειακών μοτίβων. Η διαδικασία περιλαμβάνει την επικάλυψη του υποστρώματος με ένα φωτοανθεκτικό χημικό, όπου χαράσσεται με την χρήση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας για να μεταφέρει ένα γεωμετρικό σχέδιο από μια φωτομάσκα πάνω στο φωτοανθεκτικό. Οι περιοχές του φωτοανθεκτικού που εκτέθηκαν στην ακτινοβολία διαλύονται χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα ανάπτυξης, αφήνοντας πίσω μια επιφάνεια με το επιθυμητό σχέδιο (Acikgoz, Hempenius, Huskens, & Vancso, 2011) (Yilbas, Al-Sharafi, & Ali, 2019). Αυτή η μέθοδος επιτρέπει το σχεδιασμό επιφανειών με αυθαίρετες γεωμετρίες ή μοτίβα εμπνευσμένα από τη φύση και μπορεί να συνδυαστεί με άλλες τεχνικές για τη δημιουργία πιο περίπλοκων δομών. Η μέθοδος λιθογραφίας μπορεί να επιτύχει ανάλυση σε κλίμακα υπομικρομέτρου, καθιστώντας την ένα ισχυρό εργαλείο για τη δημιουργία υπερυδροφобων επιφανειών με ακριβή έλεγχο των ιδιοτήτων τους. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία μεγάλων περιοχών υπερυδροφобων επιφανειών.

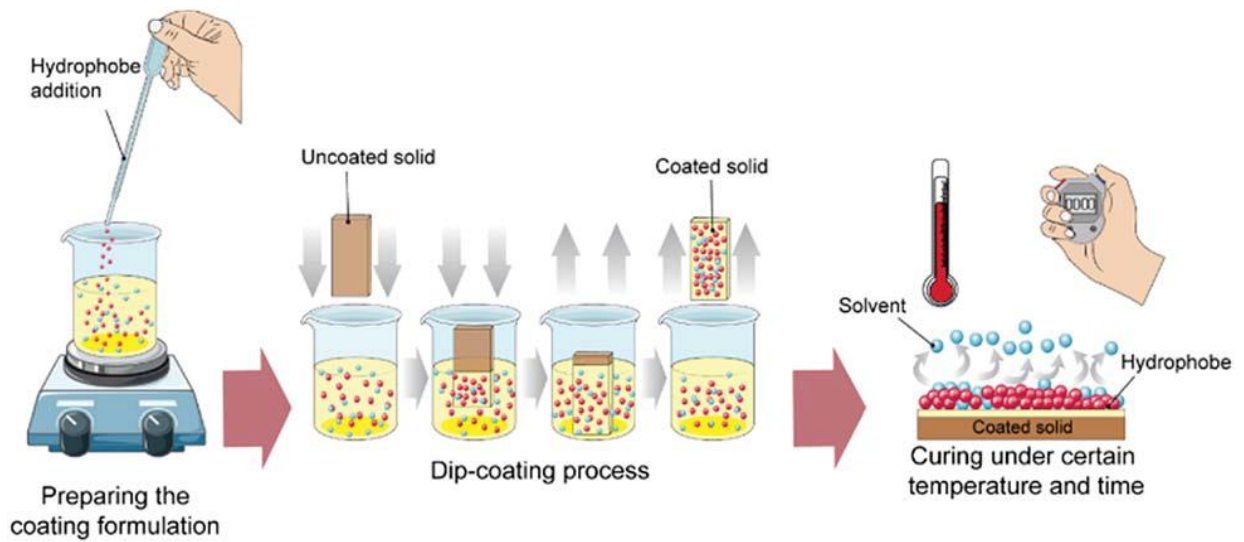
2.6.6 Μέθοδος Επικάλυψης (Coating)

Μια χαρακτηριστική και συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική για την κατασκευή επιφανειών με υπερυδροφοβικές ιδιότητες αποτελεί η επίστρωση με ψεκασμό, με εμβάπτιση και με περιστροφή. Στην πρώτη περίπτωση με ψεκασμό, πραγματοποιείται η εναπόθεση του υλικού επικάλυψης στο υπόστρωμα μέσω ψεκασμού. Μια τυπική διαδικασία ψεκασμού περιλαμβάνει την επιλογή και την προετοιμασία της επιφάνειας που θα πραγματοποιηθεί η επίστρωση. Στην προετοιμασία εντάσσεται η διαδικασία καθαρισμού της επιφάνειας ή η κατεργασία της για την δημιουργία τραχύτητας της επιφάνειας με την χρήση άλλης τεχνικής. Έπειτα γίνεται η επιλογή του κατάλληλου υλικού επικάλυψης καθώς και του διαλύτη. Τέλος γίνεται η διαδικασία του ψεκασμού όπου ο ψεκαστήρας ή ο νεφελοποιητής σχηματίζει λεπτά σωματίδια που εναποτίθενται στο υπόστρωμα με τη βοήθεια ενός φέροντος αερίου. Το μέγεθος των σωματιδίων είναι η πιο σημαντική παράμετρος για την επίτευξη των χαρακτηριστικών υπερ(-μη)-διαβροχής, το οποίο ρυθμίζεται ελέγχοντας την πίεση ψεκασμού και το ιξώδες του διαλύματος. Κατόπιν του ψεκασμού υπάρχει η διαδικασία όπου πραγματοποιείται η

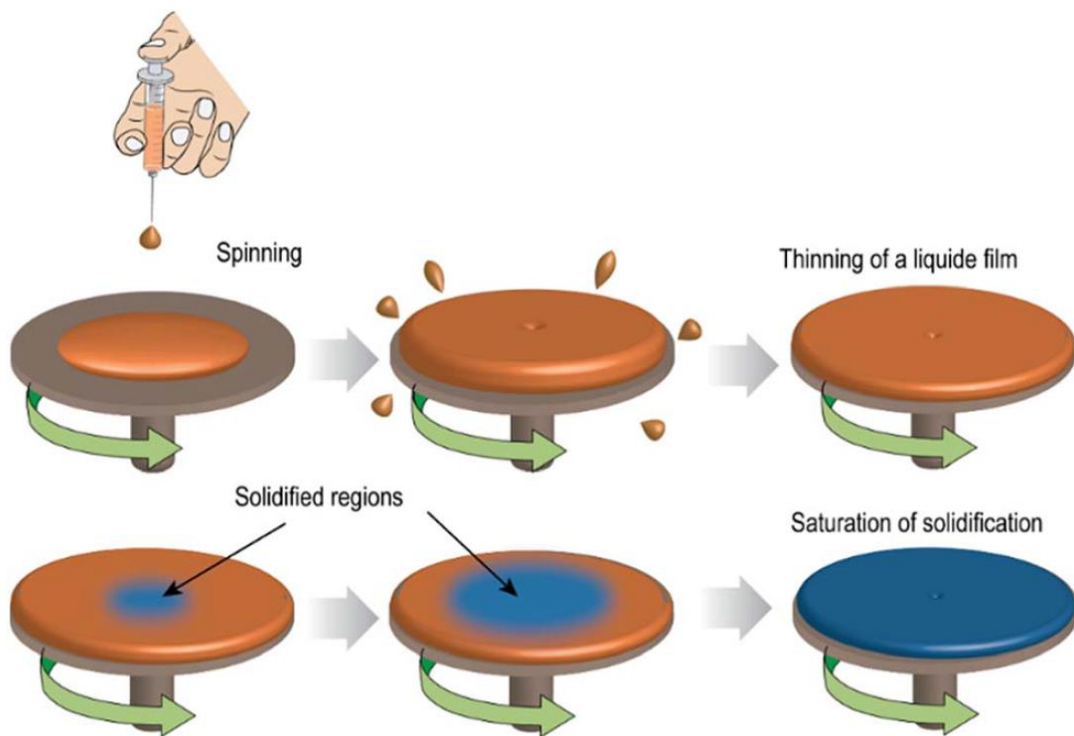
απομάκρυνση του διαλύτη και έπειτα η επιφάνεια υποβάλλεται και σε ενδεχόμενη περαιτέρω επεξεργασία. Στην **Εικόνα 2.15** παρουσιάζεται η διαδικασία επίστρωσης με ψεκάσμο. Αυτή η μέθοδος προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, συμπεριλαμβανομένης της ευκολίας εφαρμογής, της επεκτασιμότητας και της ικανότητας επίτευξης ομοιόμορφων επικαλύψεων σε πολύπλοκες γεωμετρίες. Ακόμα η επίστρωση με εμβάπτιση είναι εξίσου μια διαδικασία που χρησιμοποιείται λόγω της απλότητας της και του χαμηλού κόστους της. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει την βύθιση ενός υποστρώματος σε ένα διάλυμα επίστρωσης και στη συνέχεια την απόσυρσή του με ελεγχόμενη ταχύτητα. Ως εκ τούτου, ένα στρώμα υγρού θα επικαλυφθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος. Το ιξώδες του υγρού και η ταχύτητα απόσυρσης θέτουν υπό έλεγχο το πάχος του στρώματος. Στην **Εικόνα 2.16** παρουσιάζεται μια τυπική διαδικασία επίστρωσης με εμβάπτιση όπου περιλαμβάνει την προετοιμασία του διαλύματος επικάλυψης, την εμβάπτιση και την απόσυρση του υποστρώματος και την απομάκρυνση του διαλύτη από την επιφάνεια για να είναι έτοιμη η επιφάνεια προς χρήση ή περαιτέρω επεξεργασία για την τροποποίηση της τραχύτητας. Τέλος μια ακόμα χαρακτηριστική μέθοδο επίστρωσης είναι με περιδίνηση, όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 2.17**. Στην μέθοδο αυτή υπάρχουν τέσσερα διαδοχικά βήματα που ακολουθούνται. Αρχικά, γίνεται η εναπόθεση στον περιστρεφόμενο δίσκο, κατόπιν μια διαδικασία εξάτμισης λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα με την περιδίνηση, ακολουθούμενη από ξήρανση του στρώματος που έχει αποτεθεί. Το πάχος του στρώματος τίθεται υπό έλεγχο ρυθμίζοντας το ιξώδες του διαλύματος και την ταχύτητα περιστροφής (Ghasemlou *et al.*, 2019)(Ghasemi and Niakousari, 2020).



*Εικόνα 2.15 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας επικάλυψης με ψεκάσμο για την κατασκευή μιας υπερυδρόφοβης επίστρωσης (Ghasemlou *et al.*, 2019).*



Εικόνα 2.16 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας εμφάνισης επίστρωσης με σκοπό τη δημιουργία μιας υπερυδρόφοβης επικάλυψης πάνω σε ένα επιθυμητό υπόστρωμα (Ghasemlou et al., 2019).



Εικόνα 2.17 Σχηματική απεικόνιση μιας τυπικής διαδικασίας επίστρωσης με περιδίνηση (Ghasemlou et al., 2019).

2.7 Ιδιότητες και εφαρμογές υπερυδρόφοβων συστημάτων

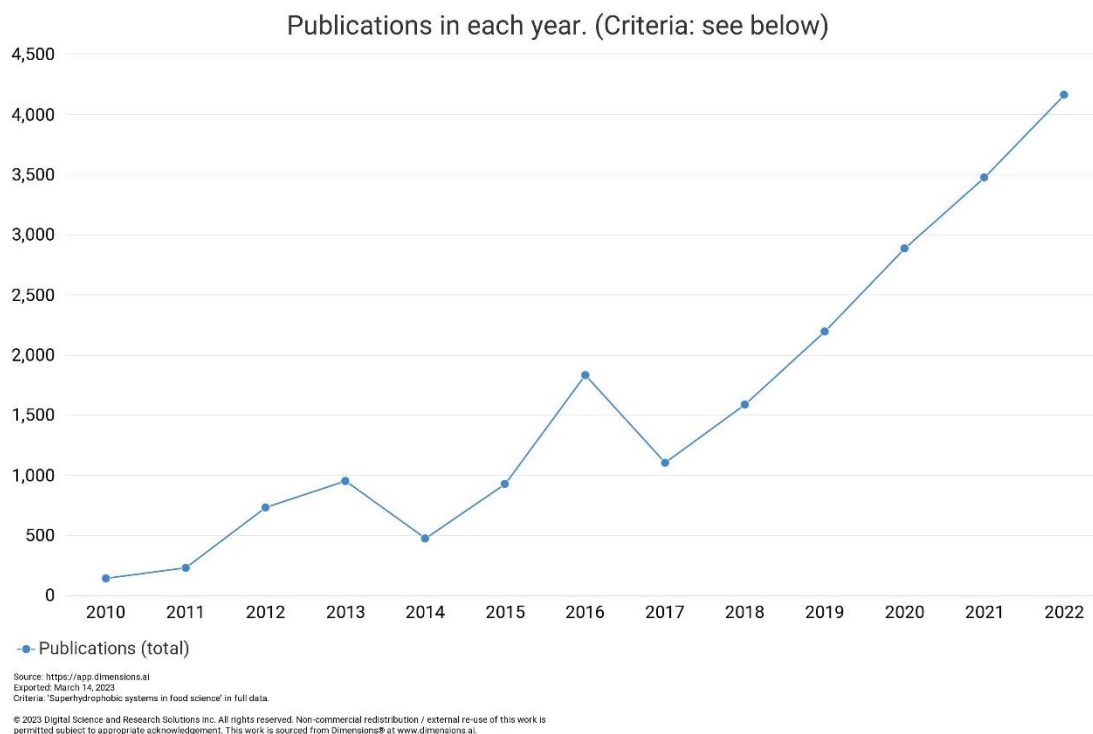
Οι υπερυδρόφοβες επιφάνειες αποτελούν αντικείμενο σημαντικού ερευνητικού ενδιαφέροντος λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους και των πιθανών εφαρμογών τους. Αυτές οι επιφάνειες έχουν αποδειχθεί ότι έχουν εξαιρετικές ιδιότητες όπως υδατοαπωθητικές, αυτοκαθαριζόμενες και αντιδιαβρωτικές. Παρά τις πολυάριθμες πρακτικές εφαρμογές των υπερυδρόφοβων συστημάτων, η έρευνα για την εφαρμογή τους στη βιομηχανία τροφίμων δεν έχει προχωρήσει σημαντικά.

Ένα βασικό ζήτημα με τις υπερυδρόφοβες επιφάνειες είναι η αντοχή τους. Η απόδοση τους δεν αρκεί να είναι εξαιρετική μονάχα σε εργαστηριακές συνθήκες αλλά και σε πραγματικές συνθήκες και εφαρμογές όπου η φθορά, η επιφανειακή μόλυνση και οι διάφοροι περιβαλλοντικοί παράγοντες αποτελούν ορισμένες φορές τροχοπέδη. Στη βιομηχανία τροφίμων οι επιφάνειες απολυμαίνονται και καθαρίζονται συνεχώς ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη επιβλαβών βακτηρίων, επομένως είναι απαραίτητη η αντοχή των επιφανειών σε τέτοιες συνθήκες. Μια ακόμη πρόκληση με τις υπερυδρόφοβες επιφάνειες στη βιομηχανία τροφίμων είναι ο πιθανός αντίκτυπός τους στην ασφάλεια των τροφίμων. Όπως προαναφέρθηκε είναι σημαντικό το υλικό των επιφανειών να είναι μη τοξικό και ασφαλές. Ακόμα, η χρήση των επιφανειών μπορεί να οδηγήσει στη συσσώρευση σταγονιδίων νερού στην επιφάνεια της συσκευασίας των τροφίμων, τα οποία θα μπορούσαν να αποτελέσουν πρόσφορο «έδαφος» αναπαραγωγής για βακτήρια. Επιπλέον, η παρουσία υπερυδρόφοβων επικαλύψεων σε επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα μπορεί να επηρεάσει την ικανότητα των καθαριστικών να απομακρύνουν αποτελεσματικά τους ρύπους και τα βακτήρια.

Παρά αυτές τις προκλήσεις, υπάρχουν πολλές πιθανές ευεργετικές εφαρμογές των υπερυδρόφοβων επιφανειών στη βιομηχανία τροφίμων. Για παράδειγμα, αυτές οι επιφάνειες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία αυτοκαθαριζόμενων και αντιδιαβρωτικών επικαλύψεων για εξοπλισμό επεξεργασίας τροφίμων, μειώνοντας την ανάγκη για τα χημικά καθαρισμού και βελτιώνοντας την αποτελεσματικότητα των εργασιών καθαρισμού. Οι υπερυδρόφοβες επικαλύψεις θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν για

τη δημιουργία υδατοαπωθητικών υλικών συσκευασίας τροφίμων, μειώνοντας την ανάγκη για πλαστικές μεμβράνες και δυνητικά επεκτείνοντας τη διάρκεια ζωής των ευπαθών τροφίμων.

Γενικά, η εφαρμογή υπερυδροφοβων επιφανειών στη βιομηχανία τροφίμων βρίσκεται ακόμη σε ένα αρχικό στάδιο το οποίο η έρευνα και η εφαρμογή του εξελίσσεται και αναπτύσσεται διαρκώς. Η συνεχής έρευνα και η ανάπτυξη σε αυτόν τον τομέα θα οδηγήσει σε νέους και καινοτόμους τρόπους βελτίωσης της ασφάλειας, της ποιότητας και της βιωσιμότητας των τροφίμων. Η ραγδαία ανάπτυξη στο συγκεκριμένο τομέα φαίνεται και στην **Εικόνα 2.18** όπου ο αριθμός των δημοσιεύσεων τα τελευταία χρόνια που περιλαμβάνουν την έκφραση “Superhydrophobic systems in food science” αυξάνεται σημαντικά και διαρκώς.



Εικόνα 2.18 Γράφημα με τον αριθμό δημοσιεύσεων συγκριτικά με το έτος έκδοσης που περιλαμβάνουν την έκφραση “Superhydrophobic systems in food science” (εξαγωγή γραφήματος μέσω <https://app.dimensions.ai/>).

3 Σπατάλη τροφίμων (Food waste)

3.1 Σπατάλη τροφίμων (Food waste): Επιπτώσεις και ζημιές

Η σπατάλη τροφίμων αποτελεί παγκόσμιο πρόβλημα με σημαντικές περιβαλλοντικές, οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις. Ο όρος Σπατάλη Τροφίμων (Food Waste) αναφέρεται στην απόρριψη τροφίμων που είναι κατάλληλα για κατανάλωση ή κατάλληλα για να προχωρήσουν στην αλυσίδα εφοδιασμού τροφίμων. Αυτό συμβαίνει κυρίως σε μεταγενέστερα στάδια της αλυσίδας εφοδιασμού τροφίμων, όπως το λιανικό εμπόριο και τους καταναλωτές. Ως εκ τούτου, οι αιτίες της σπατάλης τροφίμων συχνά σχετίζονται με την ανθρωπίνη συμπεριφορά (καταναλωτικές συνήθειες αγορών/φαγητού) αλλά μπορεί να γίνει και για άλλους λόγους όπως η αλλοίωση τροφίμων και η υπερπροσφορά λόγω των αγορών (FAO 2013).

Σύμφωνα με τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAO) υπολογίζεται ότι περίπου το ένα τρίτο του συνόλου των τροφίμων που παράγονται στον κόσμο σπαταλιέται. Αυτό ανέρχεται σε περίπου 1,3 δισεκατομμύρια τόνους τροφίμων κάθε χρόνο. Η σπατάλη τροφίμων εμφανίζεται σε κάθε στάδιο της αλυσίδας εφοδιασμού τροφίμων, από την παραγωγή και τη συγκομιδή έως την επεξεργασία, τη διανομή και την κατανάλωση (FAO 2013).

Στις αναπτυσσόμενες χώρες, η σπατάλη τροφίμων εμφανίζεται συχνά στα στάδια παραγωγής και μετά τη συγκομιδή, λόγω έλλειψης υποδομών και επενδύσεων στην αποθήκευση και τη μεταφορά. Στις ανεπτυγμένες χώρες, η σπατάλη τροφίμων τείνει να εμφανίζεται σε μεταγενέστερα στάδια της εφοδιαστικής αλυσίδας, όπως σε παντοπωλεία, εστιατόρια και στα νοικοκυριά (FAO 2013).

Οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των απορριμμάτων τροφίμων είναι σημαντικές και επιζήμιες. Η παραγωγή τροφίμων απαιτεί σημαντικές ποσότητες ενέργειας, νερού και άλλων πόρων, και όταν σπαταλούνται τρόφιμα, σπαταλούνται και αυτοί οι πόροι άδικα. Επιπλέον, τα απόβλητα τροφίμων που καταλήγουν σε χωματερές παράγουν μεθάνιο, ένα αέριο το οποίο συμβάλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Οι οικονομικές επιπτώσεις της σπατάλης τροφίμων περιλαμβάνουν την απώλεια πόρων και εσόδων για τους αγρότες και τους παραγωγούς τροφίμων, καθώς και υψηλότερο κόστος για

τους καταναλωτές λόγω του πληθωρισμού των τιμών των τροφίμων. Οι κοινωνικές επιπτώσεις περιλαμβάνουν την αυξημένη πίεση στα προγράμματα επισιτιστικής βοήθειας και την έλλειψη πρόσβασης σε επαρκή και θρεπτικά τρόφιμα για ορισμένους πληθυσμούς.

Η απόρριψη των βρώσιμων προϊόντων έχει ως αποτέλεσμα την οικονομική ζημιά για το κράτος, καθώς και τη σπατάλη των πόρων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους. Παραδείγματα αυτών των απορριμμάτων μπορεί να περιλαμβάνουν υπολείμματα φαγητού μέσα στη συσκευασία που δεν έχουν καταναλωθεί πλήρως. Σύμφωνα με μια έρευνα μπορεί να αντιπροσωπεύει έως και το 15% των απορριμμάτων τροφίμων (Seth and Jana, 2022).

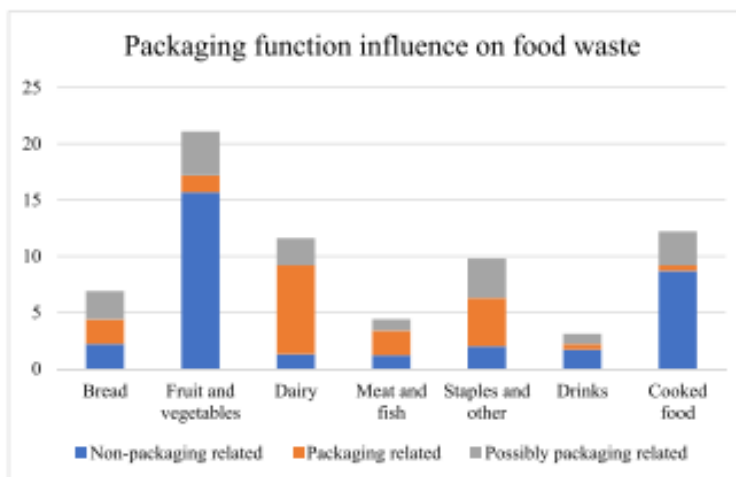
Οι τρόποι για την αντιμετώπιση του προβλήματος και την μείωση της σπατάλης τροφίμων συμπεριλαμβάνουν την αύξηση της αποδοτικότητας και της μείωσης των απωλειών στην παραγωγή και τις αλυσίδες εφοδιασμού τροφίμων, τη μείωση της υπερπαραγωγής στη βιομηχανία τροφίμων, την ενθάρρυνση πιο υπεύθυνων αγορών από τους καταναλωτές και την προώθηση πιο βιώσιμων καταναλωτικών προτύπων. Η συνολική μείωση της σπατάλης τροφίμων είναι ένα πολύπλευρο ζήτημα που απαιτεί τη συμμετοχή όλων των εμπλεκόμενων στην αλυσίδα εφοδιασμού τροφίμων, από τους αγρότες και τους παραγωγούς τροφίμων έως τους λιανοπωλητές και τους καταναλωτές.

3.2 Συσκευασίες τροφίμων και “Food waste”

Οι συσκευασίες τροφίμων διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη σπατάλη τροφίμων με διαφορετικούς τρόπους.

Η συσκευασία τροφίμων μπορεί να συμβάλει στην καταπολέμηση της σπατάλης τροφίμων όταν η συσκευασία είναι κατάλληλη ώστε ο καταναλωτής να μπορεί να αξιολογήσει και να εκτιμήσει με ακρίβεια την φρεσκότητα ενός προϊόντος. Συσκευασίες που δεν είναι διαφανείς ή που δεν δείχνουν καθαρά το προϊόν, μπορεί να δυσκολέψουν τους καταναλωτές να καταλάβουν εάν τα τρόφιμα είναι ακόμη φρέσκα ή κατάλληλα προς κατανάλωση. Αυτό μπορεί να οδηγήσει τους καταναλωτές να πετάξουν τα τρόφιμα που είναι ακόμα βρώσιμα, επειδή δεν είναι βέβαιοι για την ασφαλή κατανάλωση τους (Seth and Jana, 2022).

Ακόμα, οι συσκευασίες τροφίμων πρέπει να προστατεύουν το προϊόν από ενδεχόμενη αλλοίωση ή μόλυνση μέχρι την κατανάλωση του. Η μη κατάλληλη συσκευασία προϊόντων μπορεί να οδηγήσει σε σπατάλη τροφίμων κατά την αποθήκευση, τη μεταφορά και τη διανομή. Παράδειγμα είναι μια συσκευασία που δεν είναι σωστά σφραγισμένη ή που δεν προστατεύει τα τρόφιμα από τα στοιχεία μπορεί να οδηγήσει σε αλλοίωση ή μόλυνση του τροφίμου προτού φθάσει στον καταναλωτή και αυτό να οδηγήσει στην απώλεια του (Εικόνα 3.1) (Williams *et al.*, 2020)(Seth and Jana, 2022)(AMERIPEN 2018).



Εικόνα 3.1 Ποσότητες συνολικών αποβλήτων τροφίμων ανά κατηγορία τροφίμων που σχετίζονται με την συσκευασία (Williams *et al.*, 2020).

Μια άλλη πρόκληση που προκύπτει σχετικά με τις συσκευασίες τροφίμων είναι η δυσκολία ανακύκλωσής τους. Αυτό προκαλείται συχνά από τον ελλιπή καθαρισμό ή το ακατάλληλο πλύσιμο της συσκευασίας, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα υπολείμματα και οσμές που δυσχεραίνουν την ανακύκλωση. Δεδομένου αυτού, οι ερευνητές σε όλο τον κόσμο έχουν δώσει προσοχή στο πρόβλημα των αποβλήτων που προκαλούνται από τα υπολείμματα υγρών, όπως το γάλα, το μέλι και το γιαούρτι. Παρόλο που η έρευνα για τη μείωση των αποβλήτων μπορεί να είναι δαπανηρή, τα οφέλη και οι βελτιώσεις στην αποτελεσματικότητα της συσκευασίας αντισταθμίζουν το κόστος. Ως εκ τούτου, είναι άκρως επιθυμητή η προώθηση τεχνολογικών καινοτομιών όπως η χρήση υπερυδροφόβων επικαλύψεων που μπορούν να αποτρέψουν την προσκόλληση υγρών στη συσκευασία και θα συμβάλει ευεργετικά στην ευημερία τόσο των καταναλωτών όσο και του περιβάλλοντος.

Ένας ακόμα τρόπος όπου η συσκευασία των τροφίμων μπορεί να παίξει ρόλο στη μείωση της σπατάλης τροφίμων είναι επεκτείνοντας τη διάρκεια ζωής των προϊόντων διατροφής, μειώνοντας έτσι την αλλοίωση και τα απόβλητα κατά τη μεταφορά και την αποθήκευση. Μερικά παραδείγματα συσκευασίας που μπορούν να επιτύχουν αυτό περιλαμβάνουν τη συσκευασία κενού, τη συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας (Williams *et al.*, 2020)(AMERIPEN 2018).

Συνολικά, οι συσκευασίες τροφίμων μπορεί να έχουν θετικές και αρνητικές επιπτώσεις στα απορρίμματα τροφίμων και το κλειδί είναι να βρεθεί μια ισορροπία μεταξύ της προστασίας των τροφίμων και της μη συμβολής στην υπεραγορά ή στην αλλοίωση των τροφίμων. Νεότερες καινοτομίες, όπως οι βρώσιμες συσκευασίες ή αυτές που κατασκευάζονται από βιολογικής βάσης υλικά, μπορούν να βοηθήσουν στην ελαχιστοποίηση της σπατάλης τροφίμων προστατεύοντας παράλληλα το περιβάλλον (AMERIPEN 2018).

4 Υπερυδρόφοβες επικαλύψεις που εφαρμόζονται στις συσκευασίες τροφίμων

Οι υπερυδρόφοβες επικαλύψεις είναι ένας τύπος επίστρωσης που μπορεί να εφαρμοστεί σε υλικά συσκευασίας τροφίμων για να βοηθήσει στη μείωση της σπατάλης τροφίμων. Αυτές οι επικαλύψεις έχουν σχεδιαστεί για να απωθούν το νερό καθώς και άλλα υγρά, καθιστώντας τη συσκευασία πιο αποτελεσματική στο να διατηρεί τα τρόφιμα φρέσκα και για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα.

Ένας από τους κύριους τρόπους με τους οποίους οι υπερυδρόφοβες επικαλύψεις συμβάλλουν στη μείωση της σπατάλης τροφίμων είναι εμποδίζοντας την υγρασία να εισέλθει στη συσκευασία και να προκαλέσει αλλοίωση των τροφίμων. Η υγρασία είναι μία από τις κύριες αιτίες της αλλοίωσης των τροφίμων και κρατώντας την έξω, οι υπερυδρόφοβες επικαλύψεις μπορούν να βοηθήσουν στην παράταση της διάρκειας ζωής των προϊόντων. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα ευπαθή τρόφιμα, όπως τα φρούτα και τα λαχανικά, τα οποία είναι πολύ ευαίσθητα στην υγρασία και μπορούν να αλλοιωθούν γρήγορα εάν δεν προστατεύονται σωστά (Ruzi, Celik and Onses, 2022).

Ένας άλλος τρόπος με τον οποίο οι υπερυδρόφοβες επικαλύψεις καταπολεμούν την μείωση της σπατάλης τροφίμων είναι η βελτίωση της οπτικής εμφάνισης των προϊόντων διατροφής. Όταν τα τρόφιμα εκτίθενται σε υγρασία, μπορεί να αποχρωματιστούν, να αποκτήσουν λασπώδη υφή και να μην είναι ελκυστικά για τους καταναλωτές. Αποτρέποντας την είσοδο υγρασίας στη συσκευασία, οι υπερυδρόφοβες επικαλύψεις μπορούν να βοηθήσουν στο να διατηρηθεί το τρόφιμο φρέσκο και παράλληλα ελκυστικό για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα, γεγονός που μπορεί να συμβάλει στην αύξηση του ενδιαφέροντος των καταναλωτών και στη μείωση της ποσότητας των τροφίμων που απορρίπτονται (Wang *et al.*, 2021).

Επίσης μια άλλη εφαρμογή τους είναι στα προϊόντα με υψηλό ιξώδες για τα οποία απαιτούνται μηχανισμοί που να διευκολύνουν την κίνηση και κατανάλωση τους. Πιο συγκεκριμένα, αυτά τα τρόφιμα είναι πιο παχύρρευστα από άλλα τρόφιμα, γεγονός που καθιστά πιο δύσκολη την έκχυση τους από τις παραδοσιακές συσκευασίες. Για το λόγο αυτό, απαιτούνται εξειδικευμένες μέθοδοι διανομής, όπως αντλίες ή μπουκάλια συμπίεσης, οι οποίες

μπορεί να είναι πιο ακριβές και να δημιουργούν περισσότερα απόβλητα συσκευασίας. Ωστόσο, για την εξυπηρέτηση αυτού του σκοπού απαιτείται η χρήση πιο ακριβού εξοπλισμού αλλά και μεγαλύτερου μεγέθους των συσκευασιών με αποτέλεσμα να υπάρχει αύξηση στα κόστη παραγωγής, μεταφοράς και αποθήκευσης. Μια πιθανή λύση σε αυτό το ζήτημα είναι η εφαρμογή υπερυδροφόβων επικαλύψεων μέσα στις συσκευασίες τροφίμων που μπορούν να μειώσουν τα απόβλητα και το κόστος του προϊόντος, ενώ ικανοποιούν την επιθυμία του καταναλωτή να χρησιμοποιήσει όλο το προϊόν που αγόρασε (Seth and Jana, 2022).

Οι υπερυδροφόβες επικαλύψεις μπορούν επίσης να βοηθήσουν στη μείωση της ποσότητας του υλικού συσκευασίας που απαιτείται, καθώς τα υλικά συσκευασίας μπορεί να είναι πιο λεπτά και ελαφρύτερα. Αυτό είναι ωφέλιμο για το περιβάλλον, καθώς μειώνει την ποσότητα των πόρων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή συσκευασιών και τα απόβλητα που παράγονται όταν απορρίπτεται η συσκευασία. Επιπλέον, οι υπερυδροφόβες επικαλύψεις μπορούν να κατασκευαστούν από βιώσιμα και βιοαποδομήσιμα υλικά, τα οποία μπορούν να ελαχιστοποιήσουν τις επιπτώσεις στο περιβάλλον (Seth and Jana, 2022).

Συνολικά, οι υπερυδροφόβες επικαλύψεις προσφέρουν μια πολλά υποσχόμενη λύση για τη μείωση της σπατάλης τροφίμων, παρατείνοντας τη διάρκεια ζωής των προϊόντων διατροφής και διατηρώντας την οπτική τους εμφάνιση, ενώ είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι άλλοι παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το οξυγόνο, το φως και το pH παίζουν επίσης ρόλο στη συντήρηση των τροφίμων και ένας συνδυασμός διαφορετικών μεθόδων συντήρησης είναι συνήθως πιο αποτελεσματικός (Li *et al.*, 2021; Seth and Jana, 2022).

4.1 Ιδιότητες διαβροχής των υλικών

Οι ιδιότητες διαβροχής των υλικών παίζουν κρίσιμο ρόλο σε διάφορες εφαρμογές. Η συμπεριφορά της διαβροχής ενός υγρού σε μια στερεή επιφάνεια καθορίζεται και από την επιφανειακή τάση του υγρού. Οι μονάδες της διεπιφανειακής τάσης είναι millinewtons/μέτρο (mN/m) ή millijoules/τετραγωνικό μέτρο (mJ/m²). Το νερό έχει μεγάλη επιφανειακή τάση (72,8 mN/m στους 20°C), ενώ τα υγρά αλκάνια μικρή (π.χ. το n-εξάνιο 18,4 mN/m). Οι φθοριωμένοι υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται συνήθως ως επικάλυψη για να καταστήσουν μια

επιφάνεια υδρόφοβη έχουν πολύ μικρή επιφανειακή τάση. Για παράδειγμα η επιφανειακή ενέργεια του C₂₀F₄₂ είναι 6 mJ/m², η μικρότερη οιασδήποτε άλλης ουσίας. Στον **Πίνακα 1**, παρουσιάζεται η επιφανειακή τάση κοινών βρώσιμων υγρών στους 20°C. Παρατηρείται ότι η τιμή της ποικίλλει ευρέως και κυμαίνεται από 30,4 έως 72,8 mN/m. Η ιδιότητα διαβροχής των υγρών είναι ιδιαίτερα σημαντική στο πλαίσιο της συσκευασίας τροφίμων, όπου το υλικό συσκευασίας δεν πρέπει να αλληλεπιδρά με το προϊόν διατροφής. Από αυτή την άποψη, η χρήση υπερυδρόφοβων υλικών στις συσκευασίες τροφίμων έχει συγκεντρώσει σημαντική προσοχή. Επίσης τα υπερυδρόφοβα υλικά μέσω της απώθησης του νερού και των άλλων υγρών, μπορούν να βοηθήσουν στην πρόληψη της ανάπτυξης μικροοργανισμών και να παρατείνουν τη διάρκεια ζωής των προϊόντων διατροφής.

Πίνακας 1 Η επιφανειακή τάση κοινών υγρών και τροφίμων στους 20°C (Ruzi, Celik and Onses, 2022).

Υγρό	Επιφανειακή τάση (mN/m)
Νερό	72,8
Αιθανόλη	22
Μεθανόλη	23
Γλυκερόλη	64
Χλωροφόρμιο	27
Γάλα	42 – 52
Αποβουτυρωμένο Γάλα	52.7
Κρέμα (34% λιπαρά)	45.5
Ηλιέλαιο	33.5
Ελαιόλαδο	33
Έλαιο καρύδας	33.4
Σησαμέλαιο	35.4
Κρασί (10.8% αιθανόλη)	46.9
Κρασί (αραιωμένο 2.7% αιθανόλη)	60.9

4.2 Υλικά και μέθοδοι για την κατασκευή υπερυδρόφοβων επιφανειών για συσκευασίες τροφίμων

4.2.1 Διάφορα υποστρώματα

Βασική προϋπόθεση όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη ενότητα για την επίτευξη της υπερυδροφοβικότητας μιας επιφάνειας είναι η εμφάνιση της τραχύτητας της επιφάνειας και η χαμηλή επιφανειακή ενέργεια. Ο **Πίνακας 2** παρέχει μια ολοκληρωμένη επισκόπηση των διαφορετικών υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή υπερυδρόφοβων επιφανειών

τα οποία είναι φιλικά προς το περιβάλλον και σχετίζονται με τη συσκευασία τροφίμων. Επίσης παρουσιάζει τον τύπο των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της αντοχής τους. Αυτά τα υλικά περιλαμβάνουν φυσικούς κηρούς, άργιλο, λυσοζύμη, κυτταρίνη και τα παράγωγά της, συνθετικό PDMS και διμερές αλκυλοκετενίου. Κάθε υλικό έχει τα μοναδικά χαρακτηριστικά διαβροχής του, τα οποία αξιολογούνται χρησιμοποιώντας διάφορες δοκιμές όπως πρόσκρουση νερού, μηχανική αντοχή, αντιβιορρύπανση και βιωσιμότητα των κυττάρων, μεταξύ άλλων. Παράλληλα, ο **Πίνακας 2** αξιολογεί επίσης τη θερμική και χημική σταθερότητα, τη βιοαποδομησιμότητα και τη δοκιμή υπολειμμάτων τροφίμων για κάθε υλικό. Μερικά από τα υλικά, όπως τα φυσικά κεριά, έχουν εξαιρετική μηχανική αντοχή, ενώ άλλα, όπως η λυσοζύμη, επιδεικνύουν ισχυρές αντιβακτηριακές ιδιότητες. Συνδυάζοντας τις επιφανειακές ιδιότητες διαφορετικών υλικών, είναι δυνατό να δημιουργηθούν υπερυδρόφοβες επιφάνειες που είναι ανθεκτικές στο νερό, το λάδι και τα βακτήρια, καθιστώντας τις εξαιρετικά κατάλληλες για εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων.

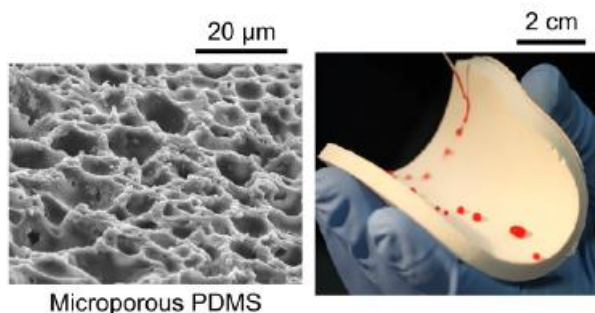
Πίνακας 2 Υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή υπερυδρόφωτων επιφανειών και τύποι δοκιμών αξιολόγησης της αντοχής τους (Ruzi, Celik and Onses, 2022).

Είδος υλικού	Υλικό	Ιδιότητες διαβρεξιμότητας	Δοκιμή	
Φυσικό	Κηροί	CA = 161°, SA = 4°	<ul style="list-style-type: none"> Επιβίωση κυττάρων Θερμική και χημική σταθερότητα 	
		CA = 165°, CAH = 2°	<ul style="list-style-type: none"> Επίδραση νερού Μηχανική αντοχή Βιοαποικοδόμηση 	
		CA = 153°, SA = 2°	<ul style="list-style-type: none"> Σταθερότητα στο νερό και μηχανική 	
		CA = 155.8°, SA = 1.5°	<ul style="list-style-type: none"> Μηχανική, θερμική, χημική σταθερότητα Δοκιμή υπολειμμάτων τροφίμων 	
		CA = 169°, SA = 3°	<ul style="list-style-type: none"> Χημική σταθερότητα Αντιβακτηριδιακός έλεγχος Δοκιμή επιδράσεως νερού Δοκιμή υπολειμμάτων τροφίμων Δοκιμή διαρροής 	
	Πηλός	CA = 151.4°	<ul style="list-style-type: none"> Δοκιμή διαπερατότητας αέρα και νερού Διαχωρισμός νερού-λαδιού 	
		CA = 153°	<ul style="list-style-type: none"> Μηχανική σταθερότητα 	
		CA > 170°, SA < 5°	<ul style="list-style-type: none"> Μηχανική τριβή Δοκιμή πλύσης 	
		CA > 160°, SA < 5°	<ul style="list-style-type: none"> Αντιρρυπαντική ιδιότητα Θερμική και χημική σταθερότητα Μηχανική αντοχή 	
	Λυσοζύμη	CA > 150°	<ul style="list-style-type: none"> Μηχανική αντοχή Αντιβακτηριδιακή συγκόλληση Δοκιμή υπολειμμάτων τροφίμων 	
		θ _{adv} = 155° θ _{rec} = 154°	<ul style="list-style-type: none"> Μηχανική αντοχή δοκιμή Αντιβακτηριδιακές ιδιότητες 	
	Κυτταρίνη και παράγωγα	CA > 166.7°	<ul style="list-style-type: none"> Δοκιμή με ταινία 	
		CA ≈ 160°, SA < 10°	<ul style="list-style-type: none"> Θερμική και μηχανική σταθερότητα 	
	Συνθετικό	PDMS	CA = 159°, SA = 5°	<ul style="list-style-type: none"> Έλεγχος Φθοράς Χημική και αντι-UV σταθερότητα Αντιρυπαντικές ιδιότητες
			CA = 159°, SA = 26°	<ul style="list-style-type: none"> Έκπλυση Έλεγχος φθοράς Χημική σταθερότητα Ιδιότητες αυτοεπούλωσης
			CA = 152.33°, SA = 8.25°	<ul style="list-style-type: none"> Δοκιμή υπολειμμάτων τροφίμων Μηχανική και χημική σταθερότητα
διμερές αλκυλοκετενίου		CA = 166°	<ul style="list-style-type: none"> Θερμική σταθερότητα 	
		CA = 150°, SA = 17°	<ul style="list-style-type: none"> Απορρόφηση νερού Απωθητικότητα νερού 	

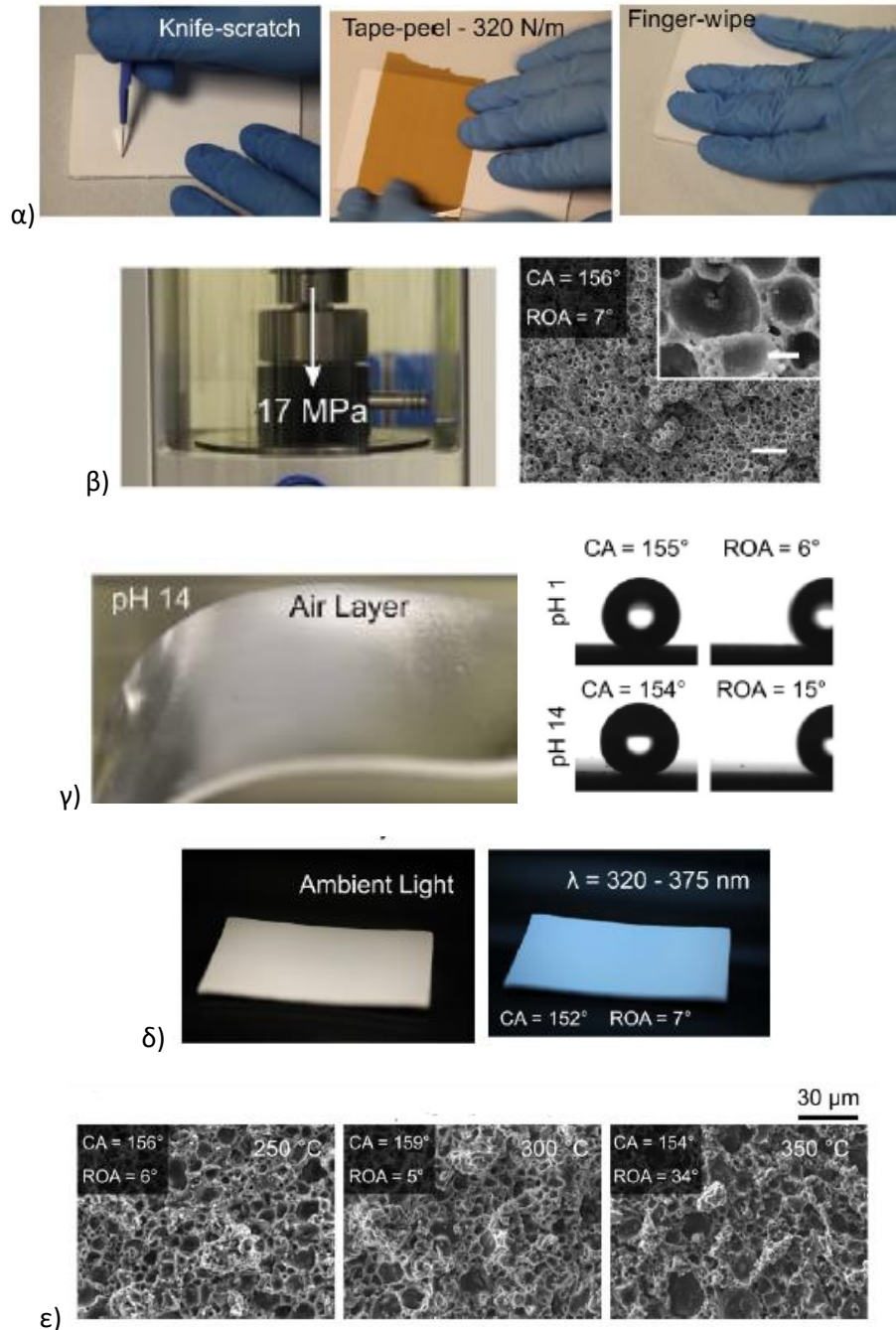
Τα κολλοειδή νανοσωματίδια είναι μια ενδιαφέρουσα κατηγορία υλικών που έχουν τύχει ιδιαίτερης προσοχής τα τελευταία χρόνια λόγω των μοναδικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Πρόκειται για σωματίδια με διαστάσεις που κυμαίνονται από 1-100 νανόμετρα και μπορούν να διασκορπιστούν σε ένα υγρό μέσο, σχηματίζοντας ένα κολλοειδές εναιώρημα. Τα κολλοειδή νανοσωματίδια έχουν αρκετές ιδιότητες που τα καθιστούν κατάλληλα για εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων με υπερυδροφικές ιδιότητες. Η υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο, η χαμηλή τοξικότητα και η σταθερότητα υπό διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες είναι ορισμένες από τις χαρακτηριστικές τους ιδιότητες. Τα νανοσωματίδια μπορούν να λειτουργήσουν με υδροφоба μόρια ή πολυμερή για να δημιουργήσουν την απαιτούμενη τραχιά δομή επιφάνειας που έχει την ικανότητα να απωθεί το νερό και άλλα υγρά. Η τραχύτητα της επιφάνειας μπορεί να καθοριστεί ρυθμίζοντας το μέγεθος και το σχήμα των νανοσωματιδίων, καθώς και την πυκνότητα και την κατανομή των λειτουργικών παραγόντων. Στις συσκευασίες τροφίμων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπερυδροφικές επικαλύψεις για να αποτρέψουν τη διείσδυση νερού και άλλων υγρών στη συσκευασία, γεγονός που μπορεί να βοηθήσει στην παράταση της διάρκειας ζωής των προϊόντων διατροφής. Αυτές οι επικαλύψεις μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την πρόληψη της μικροβιακής ανάπτυξης και μόλυνσης, κάτι που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα στη βιομηχανία τροφίμων.

Ο πιο απλός τρόπος να προσδοθούν υπερυδροφοβικές ιδιότητες σε μία επιφάνεια είναι μέσω ανάμιξης κολλοειδών νανοσωματιδίων με μόρια χαμηλής επιφανειακής ενέργειας και εναπόθεση στην επιφάνεια με απλή διαδικασία όπως με επίστρωση με ψεκασμό ή εμβάπτιση (Sahoo *et al.*, 2018; Hooda *et al.*, 2020; Bai *et al.*, 2021). Καθοριστικός παράγοντας για την κατάλληλη κολλοειδή διασπορά αποτελεί ο διαλύτης. Το εναιώρημα αποτελείται στην πλειονότητα από τον διαλύτη, οποίος κατόπιν της εναπόθεσης εξατμίζεται. Επομένως, ένα σημαντικό ζήτημα που λαμβάνεται υπόψη είναι η μείωση της χρήσης διαλυτών ή η αντικατάσταση με φθηνούς, αβλαβείς και φιλικούς προς το περιβάλλον διαλύτες (Tian *et al.*, 2019). Ο καλύτερος διαλύτης που μπορεί να χρησιμοποιηθεί με αυτά τα κριτήρια είναι το νερό. Όμως, έχει το μειονέκτημα ότι τα μόρια χαμηλής επιφανειακής ενέργειας, είναι γενικά

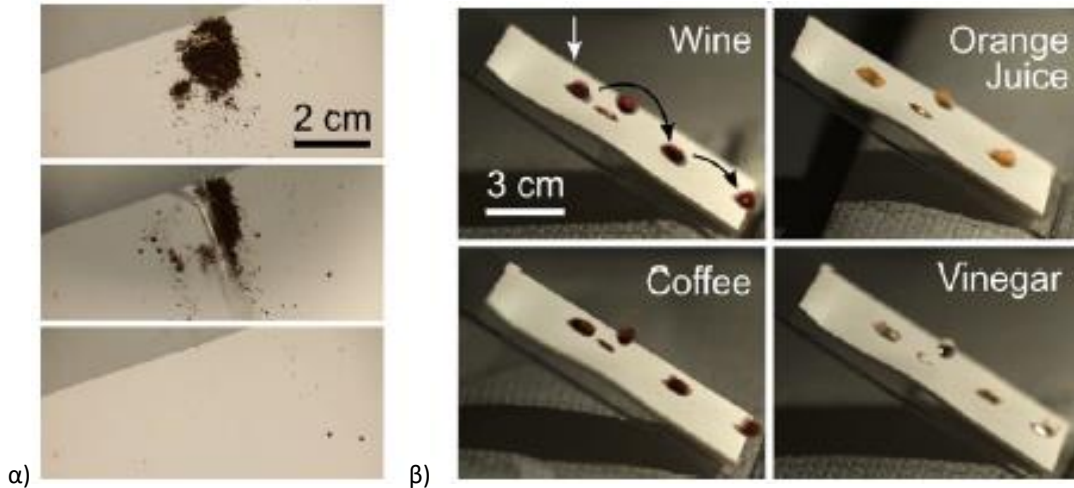
υδρόφοβα και δεν διασπείρονται καλά σε αυτό το μέσο και για αυτό γίνονται διάφορες προσπάθειες ώστε να αναπτυχθούν διαδικασίες και πρωτόκολλα για την διασπορά αυτών των μορίων στο νερό. Συγκεκριμένα, οι Davis et al. 2018 παρασκεύασαν ένα λευκό κρεμώδες γαλάκτωμα νερού σε πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS). Το νερό περιείχε σε διασπορά υδρόφιλα νανοσωματίδια SiO_2 τα οποία χρησιμεύαν ως καλούπι. Μετά από σκλήρυνση του PDMS και εξάτμιση του νερού παρήχθη ένας υπερυδρόφοβος μονόλιθος με μικρο/νανουφή (**Εικόνα 4.1**) (Davis et al., 2018). Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του υπερυδρόφοβου υλικού αποτελεί μια αρκετά φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος, καθώς δεν περιέχει φθόριο και πτητικές οργανικές ενώσεις. Οι μονόλιθοι διατήρησαν τις αντιδιαβρεκτικές τους ιδιότητες ακόμα και μετά από σημαντική επιφανειακή φθορά από σκληρή μηχανική επεξεργασία και έκθεση στο περιβάλλον (**Εικόνα 4.2**) και επέδειξαν πολλές χρήσιμες ιδιότητες για πρακτικές εφαρμογές, όπως αυτοκαθαρισμό, απώθηση λεκέδων (**Εικόνα 4.3 α**) και απώθηση άλλων υγρών όπως κρασί, καφές και χυμός πορτοκαλιού (**Εικόνα 4.3 β**).



Εικόνα 4.1 Η εικόνα με σάρωση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) του σκληρυνμένου μονόλιθου όπου απεικονίζεται η μικροουφή που προσδίδεται με την μέθοδο που ακολουθήθηκε. Τα βαμμένα κόκκινα, για αντίθεση σταγονίδια νερού εμφάνισαν υψηλή κινητικότητα στην επιφάνεια του μονόλιθου (Davis et al., 2018).



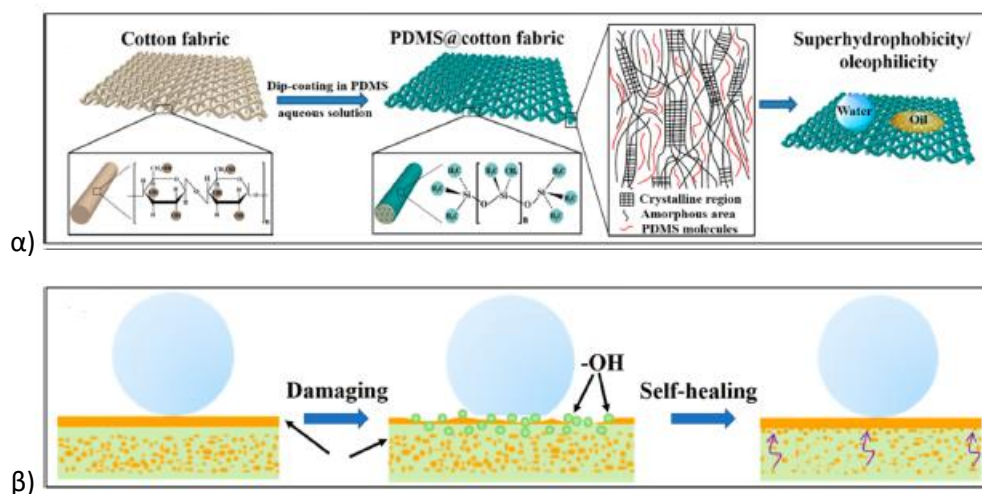
Εικόνα 4.2 Δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στους μονόλιθους με μικρο/νανουφή. α) Δοκιμές γρατσουνίσματος με μαχαίρι, αποκόλλησης ταινίας και σκουπίσματος δακτύλου για προσομοίωση πρακτικών συνθηκών χειρισμού. β) Δοκιμή συμπίεσης (17 MPa) της με μικροουφή επιφάνειας και με διαβρεξιμότητα χωρίς να μεταβάλλεται. γ) Φωτογραφία ενός υπερυδρόφобου μονόλιθου που βυθίζεται σε πολύ βασικό διάλυμα, με το αέριο στρώμα ακόμα ορατό. Διαβρεξιμότητα μετά τη βύθιση σε εξαιρετικά διαβρωτικά διαλύματα. δ) Φωτογραφίες δειγμάτων υπό φυσικό και υπεριώδες φως. ε) Εικόνες SEM δειγμάτων μετά από έκθεση σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Η διαβρεξιμότητα παρέμεινε αμετάβλητη κατά τη θέρμανση στους 300 °C και τα σταγονίδια εξακολουθούσαν να κινούνται μετά τη θέρμανση στους 350 °C (Davis et al., 2018).



Εικόνα 4.3 Εφαρμογές υπερυδρόφοβων μονόλιθων με μικρο/νανοουφή: α) Ιδιότητες αυτοκαθαρισμού όπου αποδείχθηκε καθώς τα διερχόμενα σταγονίδια νερού μπορούσαν εύκολα να απομακρύνουν τη ρυπογόνα σκόνη που απλώθηκε πάνω στο μονόλιθο. β) Εκτός από το νερό, άλλα υγρά που συναντώνται συχνά απωθήθηκαν όπως το κόκκινο κρασί, ο καφές, ο χυμός πορτοκαλιού και το ξύδι (Davis *et al.*, 2018).

Πιο πρόσφατα, το πρόβλημα της διασποράς του PDMS στο νερό, αντιμετώπισαν και οι ερευνητικές ομάδες (C. Zhang *et al.*, 2020; Ge *et al.*, 2020) οι οποίες μέσω της επεξεργασίας πλάσματος του PDMS στον αέρα, προκάλεσαν την παραγωγή ομάδων -OH, οι οποίες και διευκόλυναν τη διασπορά του PDMS στο νερό. Παράλληλα και μέσω της χρήσης υπερήχων και ήπιας θέρμανσης (40°C), η διασπορά του PDMS σε νερό οδήγησε σε ένα σταθερό και ημιδιαφανές γαλάκτωμα με μέσο μέγεθος σωματιδίων 719 nm. Κατόπιν πραγματοποιήθηκε εμβάπτιση και επικάλυψη βαμβακερού υφάσματος με το γαλάκτωμα, ξήρανση (1 ώρα στους 80°C) και τα αποτελέσματα του επικαλυμμένου υφάσματος ήταν γωνία επαφής νερού 159° και γωνία ολίσθησης 26° (Εικόνα 4.4α). Σημαντικό για το συγκεκριμένο επικαλυμμένο ύφασμα είναι η ικανότητα αυτοθεραπείας καθώς βλάβες που προκαλούνται από μηχανική τριβή ή ξέπλυμα μπορούν να αντιστραφούν με ανόπτηση του κατεστραμμένου υφάσματος στους 80°C για 30 λεπτά ή απλώς αφήνοντάς το να επουλωθεί σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες. Η αυτοθεραπεία πραγματοποιείται καθώς σύμφωνα και με τους συγγραφείς το επεξεργασμένο με πλάσμα υδατοδιαλυτό PDMS διείδυει στην άμορφη περιοχή των ινών κυτταρίνης και διαχέεται στην επιφάνεια για να αναπληρώσει το κατεστραμμένο ή αφαιρεθέν PDMS και συμβάλλει στον προσανατολισμό των υδρόφοβων ομάδων -CH₃ για μείωση της επιφανειακής ενέργειας (Εικόνα 4.4β). Αυτή η ιδιότητα μπορεί να είναι χρήσιμη και σε άλλες εφαρμογές των

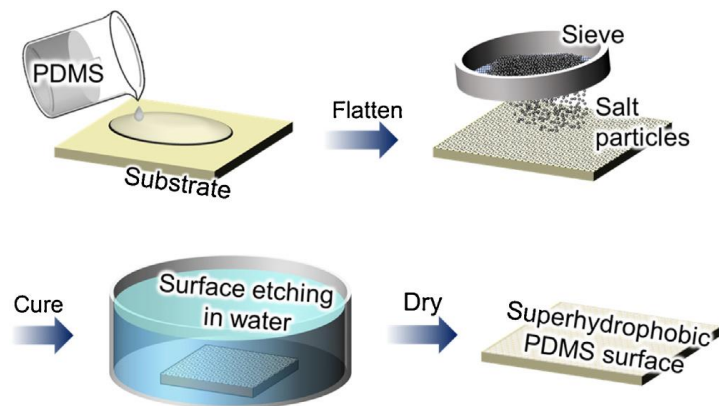
επιφανειών αυτών όπως το διαχωρισμό λαδιού και νερού. Η συγκεκριμένη μελέτη αποτελεί καθοριστική και πρωτοπόρα στην κατασκευή φιλικών προς το περιβάλλον υπερυδροφобων επιφανειών για εφαρμογή με μία πραγματική προσέγγιση, παρόλο που η επεξεργασία με χρήση πλάσματος είναι ένα στάδιο που συνεπάγεται αύξησή του συνολικού κόστους και ίσως να αποτελέσει εμπόδιο για την παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα.



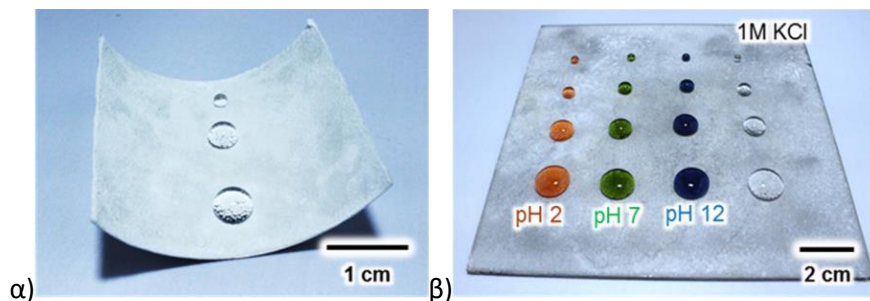
Εικόνα 4.4 α) Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας κατασκευής υπερυδροφобου υφάσματος PDMS με βαμβακερό ύφασμα β) Μηχανισμός λειτουργίας της διαδικασίας αυτοθεραπείας με απελευθέρωση παραγόντων χαμηλής επιφανειακής ενέργειας (C. Zhang *et al.*, 2020).

Αναφορές για υπερυδροφобες επιφάνειες με βάση το PDMS έχουν γίνει και παλαιότερα από άλλους ερευνητές (Choi *et al.*, 2017). Οι ερευνητές αυτοί ανέπτυξαν έναν σχετικά απλό τρόπο παρασκευής υπερυδροφобων επιφανειών και οικονομικότερο συγκριτικά με τον προηγούμενο. Η επιφάνεια που παρασκευάστηκε με βάση το PDMS έδειξε αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα και συγκεκριμένα γωνία επαφής 151° και γωνία ολίσθησης 6° . Συνοπτικά η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε συμπεριλάμβανε αρχικά το άπλωμα μικρού μεγέθους σωματιδίων αλατιού σε μια επιφάνεια PDMS πριν από τη σκλήρυνση, οδηγώντας σε μια επιφάνεια με τραχιά υφή κατά τη σκλήρυνση. Τα σωματίδια άλατος διαλύθηκαν με εμβάπτιση του σκληρυμένου PDMS στο νερό, υποβοηθούμενο από υπερήχους (Εικόνα 4.5). Στα πλεονεκτήματα της επιφάνειας συγκαταλέγεται και η ιδιότητα αυτοκαθαρισμού (Εικόνα 4.7). Περαιτέρω πλεονέκτημα της συγκεκριμένης επιφάνειας αποτελεί η διατήρηση της υπερυδροφобίας και σε καμπυλόγραμμο υπόστρωμα (Εικόνα 4.6α), η καλή αντοχή σε διαλύματα οξέος/αλκάλειος χωρίς να παρουσιάζει καμία διάβρωση, γεγονός που

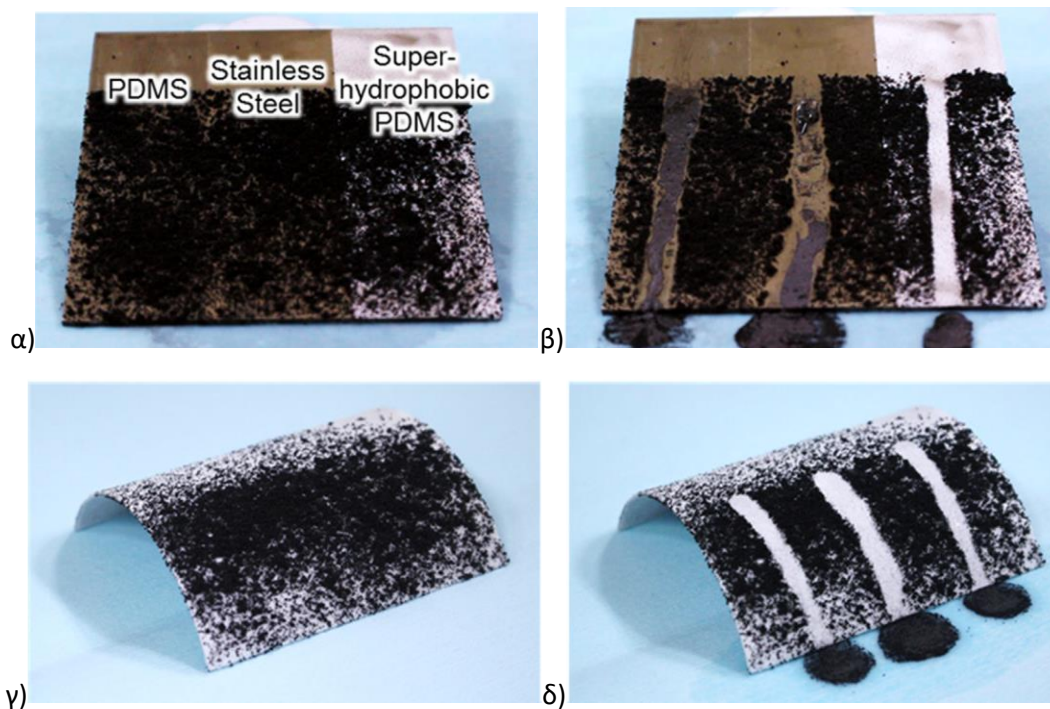
επιβεβαιώθηκε αφού βυθίστηκε σε όξινο/βασικό διάλυμα για 12 ώρες και όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 4.6β** όπου οι υπερυδροφοβικές ιδιότητες διατηρούνταν και σε διαφορετικά pH. Ωστόσο, μειονέκτημα αποτελεί η ασθενής αντίστασή του έναντι της γραμμικής τριβής και της κρούσης σταγονιδίων νερού. Σε άλλη μελέτη (Cai *et al.*, 2018) δοκιμάστηκαν εμπορικά διαθέσιμα PDMS και κηροί παραφίνης σε γαλάκτωμα σε νερό που περιείχε νανοσωματίδια SiO₂ για να προσδώσουν υδατοαπωθητικότητα σε πολυεστερικό ύφασμα και να επιτευχθεί γωνία επαφής με το νερό 145° και γωνία ολίσθησης 1,5°. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν μια απλή τεχνική εμβάπτισης και είναι πλήρως φιλική προς το περιβάλλον και οικονομικά αποδοτική. Οι υπερυδροφόβες επικαλύψεις που κατασκευάστηκαν παρουσίαζαν αντοχή τουλάχιστον για τέσσερις κύκλους πλυσίματος στο πλυντήριο. Ακόμα, εξαιτίας της ευελιξίας της μεθόδου υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής υπερυδροφόβων επιφανειών σε διαφορετικά υποστρώματα, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 4.8** όπου είχε πραγματοποιηθεί σε σφουγγάρι.



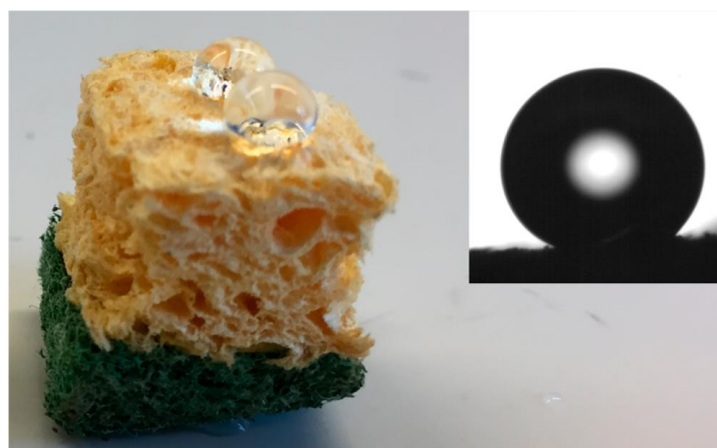
Εικόνα 4.5 Σχηματικό διάγραμμα για την κατασκευή υπερυδροφόβης επιφάνειας PDMS με τη βοήθεια διαδικασίας χάραξης υποβοηθούμενης από τη διάλυση άλατος (Choi *et al.*, 2017).



Εικόνα 4.6 Εφαρμογή της παρούσας προσέγγισης κατασκευής σε (α) τρισδιάστατο καμπυλόγραμμα υπόστρωμα και (β) υπόστρωμα μεγάλης επιφάνειας που δείχνει την πρακτική χρήση του και τις υπερυδροφοβικές ιδιότητες σε διαφορετικό pH (Choi *et al.*, 2017).



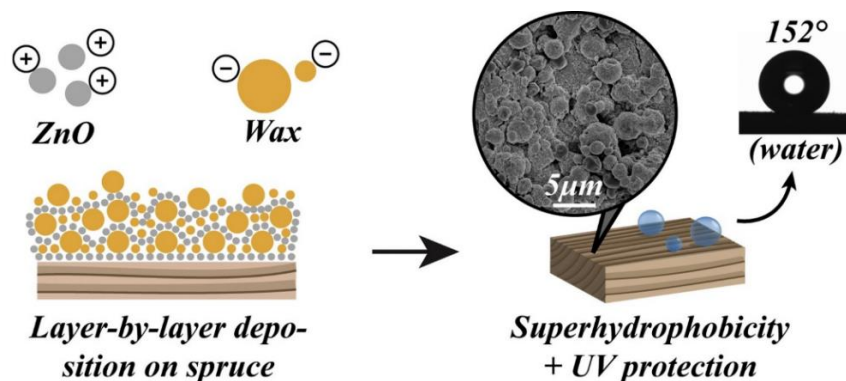
Εικόνα 4.7 Εικόνες από τα αποτελέσματα των ιδιοτήτων αυτοκαθαρισμού των κατασκευασμένων επιφανειών σε επίπεδα καθώς και σε υποστρώματα με καμπύλη. Οι νανοσκόρες άνθρακα στην υπερυδρόφοβη επιφάνεια ξεπλένονται από την επιφάνεια με την κυλιόμενη σταγόνα νερού (Choi et al., 2017).



Εικόνα 4.8 Εικόνες σταγονιδίων νερού που εναποτέθηκαν σε ένα σφουγγάρι επεξεργασμένο με επικάλυψη PDMS (1,5 wt %)/σωματίδιο πυριτίου (0,75 wt %)/PDMS (1,5 wt %). Το ένθετο επάνω δεξιά δείχνει μια μεγεθυμένη εικόνα μιας σταγόνας νερού (10 μ L) που εναποτέθηκε στην επεξεργασμένη επιφάνεια του σφουγγαριού (Cai et al., 2018).

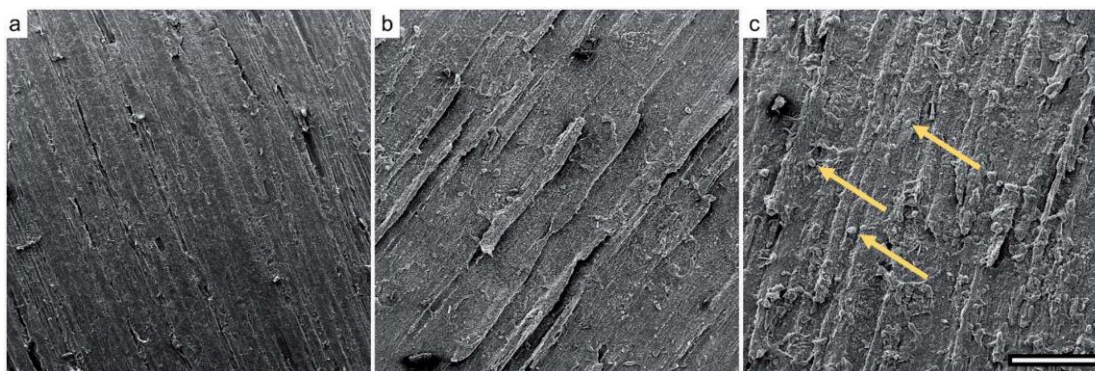
Εκτός από το PDMS, εμπορικά διαθέσιμη πολυολεφίνη σε υδατική διασπορά έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή επικαλύψεων με υπερυδροφοβικές ιδιότητες. Από το 2013, υπάρχουν αναφορές (Schutzius *et al.*, 2013) για την παρασκευή τέτοιας χαρακτηριστικής επιφάνειας από την ανάμιξη σταθεροποιημένου με αμμώνιο υδατικού διαλύματος αποφλοιωμένων νανοπλακιδίων γραφίτη με πολυολεφίνη. Το αιώρημα ψεκάστηκε σε διάφορες επιφάνειες όπως αλουμίνιο, χαρτί και γυαλί. Μετά την ξήρανση, η επικαλυμμένη επιφάνεια εμφάνισε υπερυδροφοβικές ιδιότητες με γωνία επαφής 154° και υστέρηση γωνίας επαφής 9° . Η σταθερότητα της διασποράς με βάση το νερό, σύμφωνα και με τους συγγραφείς, μπορεί να αποδοθεί στην ηλεκτροστατική απώθηση φορτισμένων σωματιδίων. Στα πλεονεκτήματα της επιφάνειας είναι η καλή σταθερότητα έναντι ήπιας τριβής, καθώς και η ήπια χημική σταθερότητα έναντι όξινων/αλκαλικών διαλυμάτων.

Οι Lozhechnikova, Bellanger, Michen, Burgert και Osterberg (2017) παρασκεύασαν διασπορά του κεριού καρναούμπα σε νερό με χρήση υπερήχων και σε θερμοκρασία κοντά στο σημείο τήξης του κεριού. Έπειτα πραγματοποίησαν ταχεία ψύξη σε παγόλουτρο και διήθηση μέσω ενός λεπτού φίλτρου και τελικά η διασπορά ήταν σταθερή για ένα εύλογο χρονικό διάστημα (περίπου 3 εβδομάδες) λόγω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Για την επίτευξη τραχύτητας σε νανοκλίμακα της επιφάνειας χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά διαθέσιμα νανοσωματίδια ZnO. Οι συγγραφείς εμβάπτισαν ξύλο διαδοχικά στο αιώρημα των νανοσωματιδίων ZnO και στη συνέχεια στη διασπορά κεριού carnauba, και έπειτα ξήρανση (**Εικόνα 4.9**). Η διαδικασία επίστρωσης στρώμα-στρώμα επαναλήφθηκε και τελικά η επικαλυμμένη ξύλινη επιφάνεια εμφάνισε γωνία επαφής με το νερό 155° και γωνία ολίσθησης 24° .



Εικόνα 4.9 Σχηματικό διάγραμμα για την κατασκευή υπερυδροφобης επιφάνειας. Στο πρώτο ένθετο φαίνεται μέσω SEM η υφή της επιφάνειας και στο δεύτερο ένθετο μια σταγόνα νερού με την γωνία που σχηματίζει (Lozhechnikova et al., 2017).

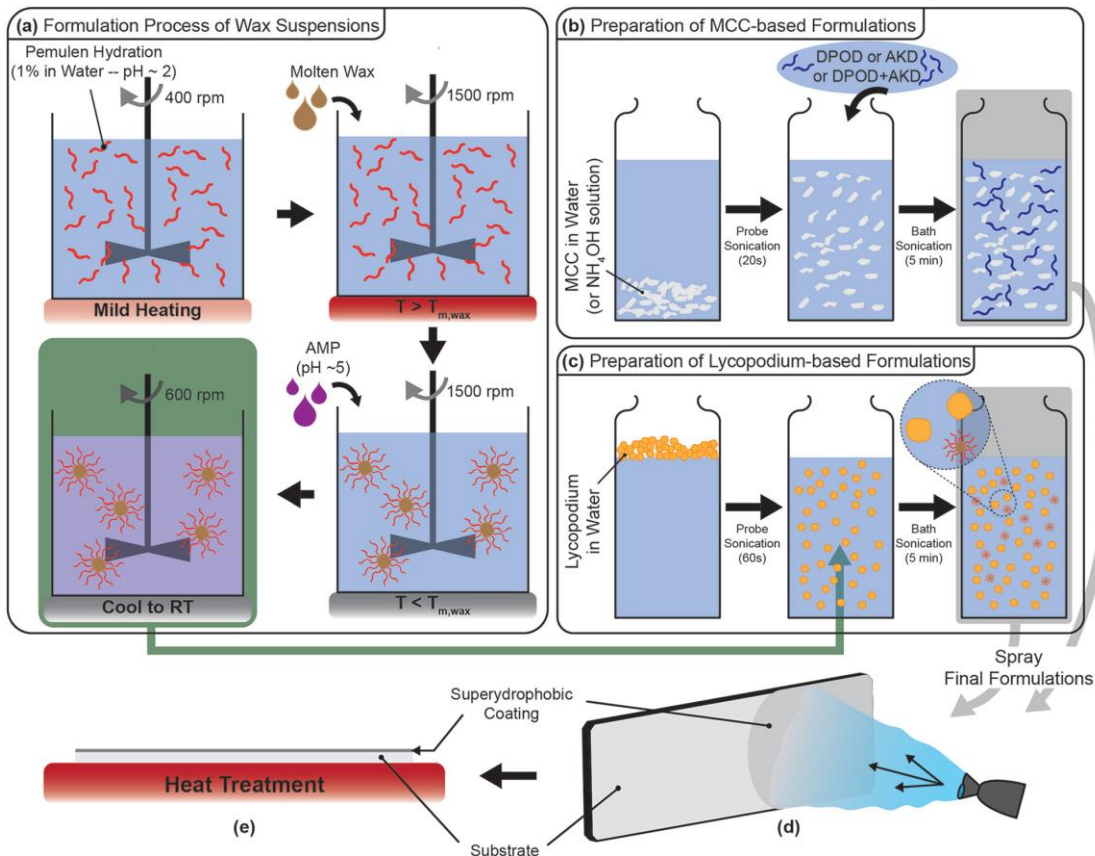
Οι (Arminger et al., 2019) χρησιμοποίησαν παρόμοιες διαδικασίες για την διασπορά διμερούς αλκυλοκετενίου σε νερό και παρασκεύασαν υπερυδροφобη επιφάνεια ξύλου με επικάλυψη με ψεκάσμο. Όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 4.10** μέσω του SEM οι αλλαγές στην τραχύτητα της επιφάνειας κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ψεκάσμου είναι εμφανείς. Η ταχεία ψύξη του λιωμένου κεριού και του μείγματος νερού κρίθηκε καθοριστικός παράγοντας και απαραίτητη για τη λήψη μιας διασποράς που είναι σταθερή για μία εβδομάδα.



Εικόνα 4.10 Εικόνες SEM λειασμένου ξύλου (α) ξύλου ψεκασμένου 4 φορές (β) και 10 φορές (γ) με την υπερυδροφобη επιφάνεια. Η ράβδος κλίμακας αντιστοιχεί σε 500 μm (Arminger et al., 2019).

Τα ιδανικά υλικά και διεργασίες για την απόκτηση υπερυδροφобίας σε επιφάνειες θα πρέπει να είναι υλικά που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές και να περιλαμβάνουν ήπιες διαδικασίες. Οι Morrissette et al. (2018) πέτυχαν υπερυδροφобικές ιδιότητες με τη χρήση υλικών φυτικής προέλευσης, διαθέσιμων στο εμπόριο και με διαλύτη το νερό. Συγκεκριμένα χρησιμοποίησαν κεριό καρναούμπα ή κεριό μέλισσας ως υδροφобο παράγοντα και σπόρους

λυκοπόδιου για να προκαλέσουν τραχύτητα. Η αναπαράσταση της διαδικασίας που ακολουθήθηκε φαίνεται και στην **Εικόνα 4.11**. Οι συγκεκριμένες επικαλύψεις μπορούν να ψεκαστούν και μετά την εφαρμογή και το στέγνωμα, η επιφάνεια εμφανίζει γωνία επαφής νερού 160° και υστέρηση γωνίας επαφής 7° . Ένα ακόμα πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι απαιτούν μόνο μέτρια ανόπτηση για να λιώσουν τα κεριά και να καλύψουν την επιφάνεια του λυκοπόδιου για να προσδώσουν υπερυδροφοβικές ιδιότητες.



Εικόνα 4.11 α) Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των εναιωρημάτων κεριού καρναούμπα και κεριού μέλισσας. Τα εναιωρήματα κεριού καρναούμπα (CWS) και κεριού μέλισσας (BWS) (πλαίσιο με πράσινη σκίαση του (α)) χρησιμοποιούνται στη συνέχεια σε σκευάσματα επίστρωσης με βάση το λυκοπόδο (γ). β, γ) Βήματα για τη δημιουργία (β) σκευασμάτων επικάλυψης με βάση το MCC και (γ) με βάση το λυκοπόδιο. Σε αυτό το σημείο, προστίθεται υλικό πλήρωσης σε νερό και υποβάλλεται σε επεξεργασία με υπερήχους. Οι τελικές συνθέσεις (που εμφανίζονται γκρι-σκιασμένες στα (β) και (γ)) στη συνέχεια εφαρμόζονται σε ένα υπόστρωμα μέσω ψεκασμού (δ) και υποβάλλονται σε θερμική επεξεργασία (ε). Μετά τη θερμική επεξεργασία, αυτές οι φυτικές επικαλύψεις αποκτούν υδρόφοβες ιδιότητες (Morrisette et al., 2018).

Εκτός από το νερό και οργανικοί διαλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διασπορά μορίων χαμηλής επιφανειακής ενέργειας και νανοσωματιδίων και την παρασκευή υπερυδροφοβικών επιστρώσεων, οι οποίες είναι αρκετά οικονομικές και με αρκετά αξιόλογες εμπορικές δυνατότητες καθώς η εφαρμογή τους μπορεί να πραγματοποιηθεί σε αρκετά είδη υλικών (Park *et al.*, 2020; Celik *et al.*, 2021).

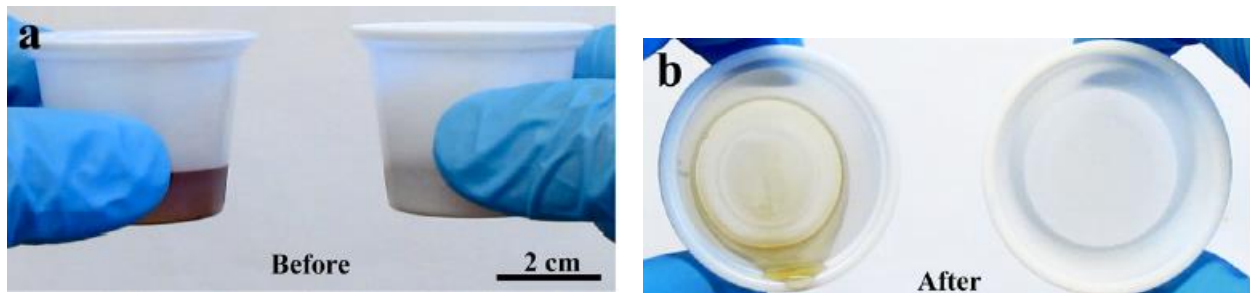
Οι φυτικοί κηροί είναι υλικά χρήσιμα για αυτές τις εφαρμογές καθώς είναι φυσικά υλικά χαμηλής επιφανειακής ενέργειας. Το κεριά καρναούμπα και το κεριά μέλισσας παρουσιάζουν δυσκολία στη διασπορά σε νερό και για αυτό οι επιστήμονες της ερευνητικής κοινότητας προσπάθησαν να λύσουν το συγκεκριμένο ζήτημα με διάφορους τρόπους όπως παρουσιάστηκε προηγουμένως ωστόσο αυτό το πρόβλημα έχει υπερκεραστεί με τους οργανικούς διαλύτες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μελέτη του Wang *et al.* (2016) όπου με την χρήση και τη διασπορά σε ακετόνη αυτών των φυτικών κεριών παρασκευάστηκε μια επίστρωση με υπερυδροφοβικές ιδιότητες. Γυάλινες πλάκες μετά τον ψεκασμό τους με τη διασπορά εμφάνισαν υπερυδροφοβικότητα για υγρά με επιφανειακή τάση μεγαλύτερη από 45 mN/m και αποτελεσματικό σε αρκετά κοινά υγρά προϊόντα (**Εικόνα 4.12**). Η χρήση αυτής επικάλυψης για την μείωση των υπολειμμάτων υγρών τροφίμων επιβεβαιώθηκε και περαιτέρω καθώς η πλήρης απομάκρυνση μελιού και σιροπιού από ένα επικαλυμμένο κύπελο πολυστυρένιου έγινε επιτυχώς (**Εικόνα 4.13**). Μελετήθηκε επίσης η τοξικότητα και η κυτταρική βιωσιμότητα για τις υπερυδροφόβες επικαλύψεις και βρέθηκε ότι το κεριά καρναούμπα δεν επηρεάζει την κυτταρική βιωσιμότητα για συγκεντρώσεις μέχρι 0,5 g/ml.

Σε μία άλλη μελέτη (Zhang *et al.*, 2019) πραγματοποιήθηκε η παρασκευή βρώσιμης υπερυδροφόβης επικάλυψης από κεριά μέλισσας και λιγνίνη κόκκων καφέ. Η λιγνίνη παρελήφθη με την ακόλουθη μέθοδο. Αρχικά αλεσμένοι κόκκοι καφέ εκχυλίστηκαν με νερό 95°C ώστε να απομακρυνθούν τα υδατοδιαλυτά συστατικά τους, κατόπιν εκχυλίστηκαν με αιθανόλη και το εκχύλισμα οξυνίστηκε με διάλυμα HCl μέχρι τελικού pH=1, οπότε καταβυθίστηκε η λιγνίνη ως μαύρο ίζημα. Στη συνέχεια η λιγνίνη και το κεριά μέλισσας αναμίχθηκαν και θερμάνθηκαν στους 80°C ώστε να λιώσει το κεριά και να καλύψει την επιφάνεια της λιγνίνης. Ακολούθως ακετόνη και εξάνιο προστέθηκαν στο στερεό και το αιώρημα μετά από ένα κύκλο θέρμανσης και ψύξης ψεκάστηκε πάνω σε γυαλί (**Εικόνα 4.14**). Η συγκεκριμένη επικάλυψη εμφάνιζε υπερυδροφόβες

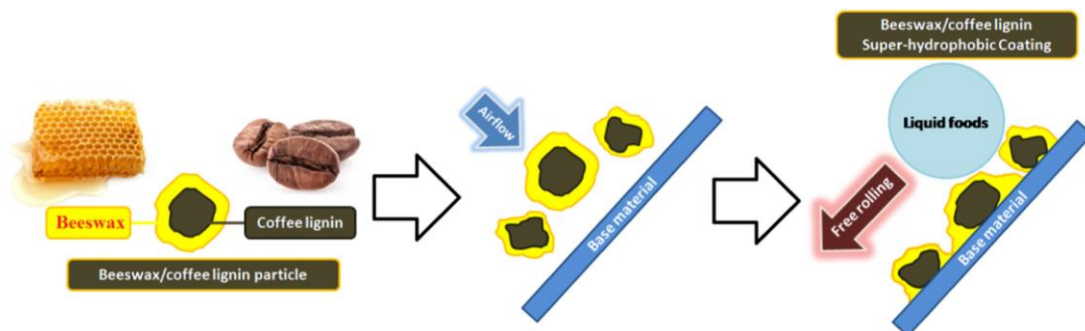
ιδιότητες για υγρά τρόφιμα (γάλα, τσάι, κόλα) (Εικόνα 4.15) καθώς και εξαιρετική θερμική σταθερότητα, περισσότερη από την σταθερότητα του κεριού μέλισσας, η οποία οφείλεται στη λιγνίνη. Η χρήση αυτής επικάλυψης για την μείωση των υπολειμμάτων υγρών τροφίμων επιβεβαιώθηκε εξίσου με την πλήρη απομάκρυνση μελιού από ένα επικαλυμμένο κύπελο (Εικόνα 4.16).



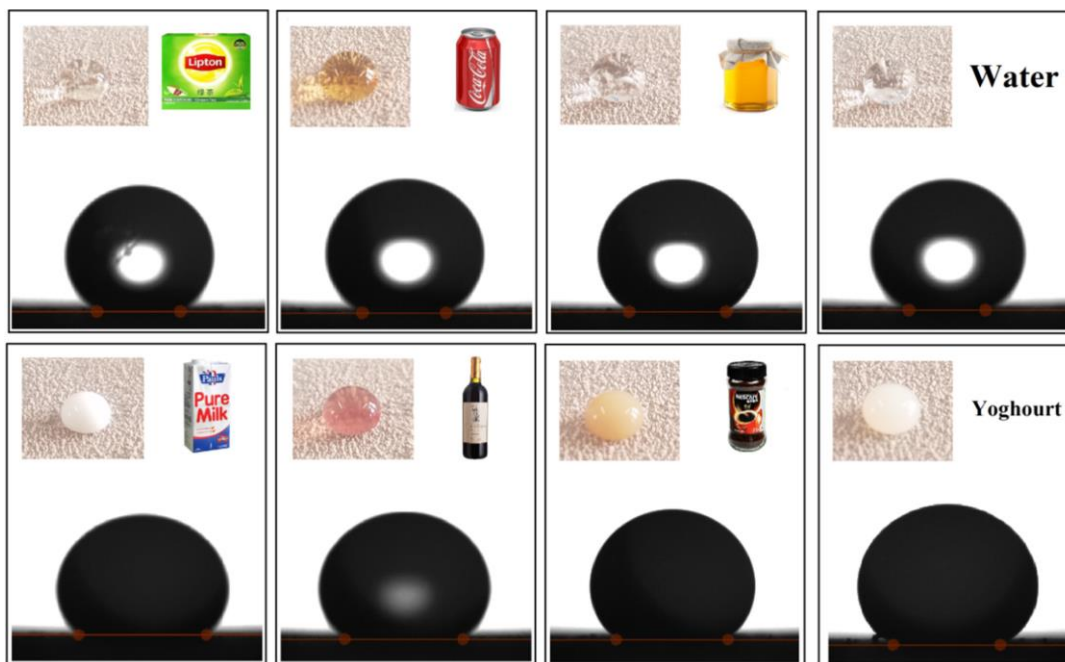
Εικόνα 4.12 Κοινά υγρά προϊόντα τοποθετημένα πάνω σε μια γυάλινη διαφάνεια με επικάλυψη κεριού καρναούμπα (από αριστερά προς τα δεξιά: κάτω σειρά, κέτσαπ και νερό, μεσαία σειρά, πράσινο τσάι Lipton και Gatorade, επάνω σειρά, Coca-Cola και σιρόπι) (Wang et al., 2016).



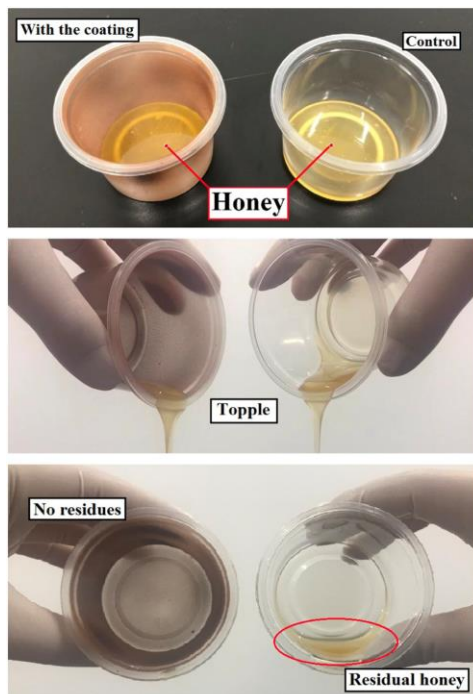
Εικόνα 4.13 (α) Εικόνα υγρού σε κύπελλο χωρίς επίστρωση (αριστερά) και κύπελλο με επικάλυψη με κεριό καρναούμπα (δεξιά). (β) Υπολείμματα μετά την έκχυση του υγρού (Wang et al., 2016).



Εικόνα 4.14 Διαδικασία κατασκευής βρώσιμης υπερυδρόφοβης επίστρωσης (Zhang et al., 2019).

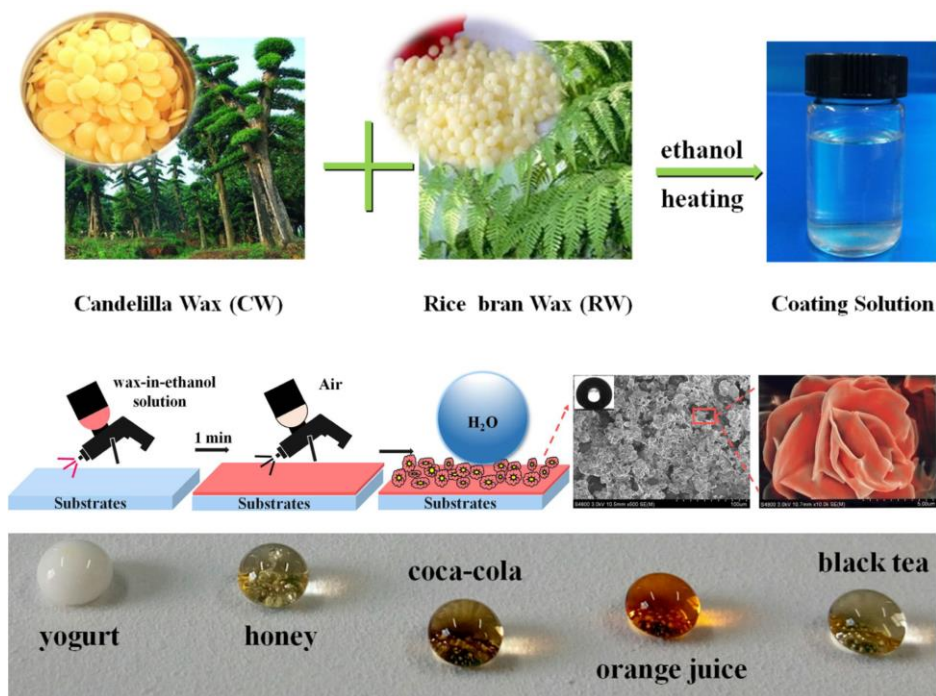


Εικόνα 4.15 Γωνία επαφής με το νερό της υπερυδρόφοβης επικάλυψης με τα διάφορα υγρά τρόφιμα του εμπορίου, (α) Τσάι, (β) Coca-Cola, (γ) μέλι, (δ) νερό, (ε) γάλα, (στ) κρασί, (γ) καφέ, και (η) γιαούρτι (Zhang et al., 2019).

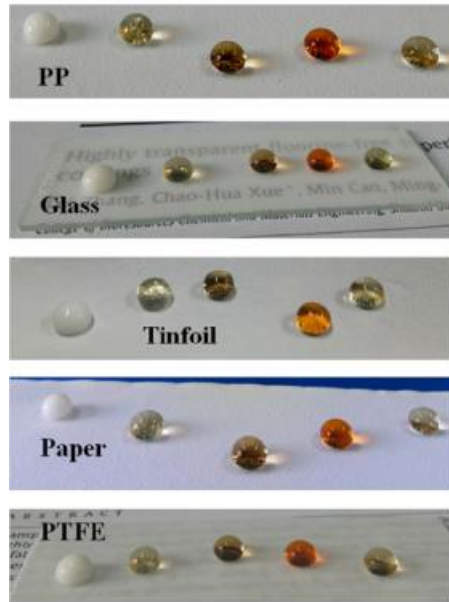


Εικόνα 4.16 Φωτογραφίες μελιού σε απλό ένα κύπελλο (δεξιά) και ένα κύπελλο με υπερυδρόφοβη επίστρωση πριν από την έκχυση (αριστερά, επάνω), κατά την έκχυση (μέση) και μετά την έκχυση (κάτω) (Zhang et al., 2019).

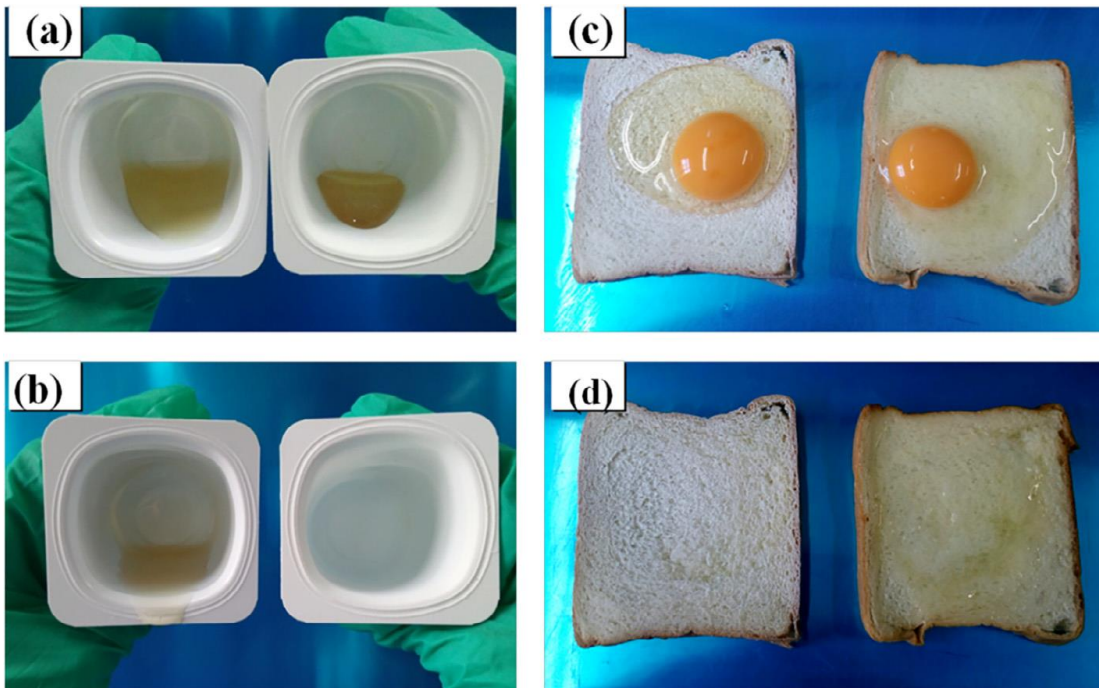
Ένα ακόμα κεριό φυτικής προέλευσης που έχει χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία για παρόμοιους σκοπούς είναι το κεριό candelilla και κεριό από πίτουρο ρυζιού (Liu *et al.*, 2019). Η διασπορά τους πραγματοποιήθηκε σε θερμή (85°C) αιθανόλη, έναν διαλύτη που είναι φιλικότερος προς το περιβάλλον συγκριτικά με άλλους οργανικούς διαλύτες καθώς η παρασκευή του είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί και από φυτά. Μετά τη διασπορά έγινε η επίστρωση με ψεκασμό σε υπόστρωμα πολυπροπυλενίου (PP) και κατόπιν ταχείας ξήρανσης η επιφάνεια παρουσίαζε με νερό CA 156° και SA 2° καθώς και εξαιρετική απωθητικότητα έναντι των κοινών υγρών τροφίμων (**Εικόνα 4.17**) καθώς και σε διαφόρων ειδών επιφάνειες (**Εικόνα 4.18**). Επίσης, στα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης εφαρμογής εντάσσεται η ανθεκτικότητα του υποστρώματος πολυπροπυλενίου καθώς και ότι οι υπερυδροφοβικές ιδιότητες διατηρήθηκαν ακόμα και έπειτα από 1200 κύκλους διπλώματος. Η μείωση των υπολειμμάτων υγρών τροφίμων επιβεβαιώθηκε εξίσου όπως με τις προηγούμενες μελέτες με την πλήρη απομάκρυνση μελιού από ένα επικαλυμμένο κύπελο όπως επίσης και από την επικάλυψη σε μία φέτα ψωμί όπου εναποτέθηκε ένα ωμό αυγό και η φέτα ψωμιού παρέμεινε στεγνή χωρίς να το έχει απορροφήσει (**Εικόνα 4.19**).



Εικόνα 4.17 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παρασκευής του διαλύματος και της επεξεργασίας της επίστρωσης (Liu *et al.*, 2019).

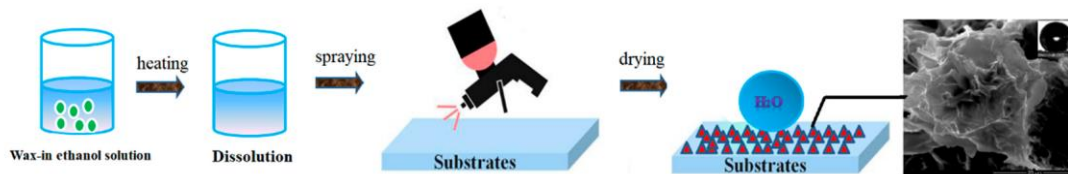


Εικόνα 4.18 Φωτογραφίες από γιαούρτι, μέλι, κόκα κόλα, χυμό και σταγονίδια μαύρου τσαγιού σε επικαλυμμένα υποστρώματα συσκευασίας PP, γυαλιού, αλουμινόχαρτου, χαρτιού και PTFE (κάθε σταγόνα έχει όγκο περίπου 40 μL) (Liu et al., 2019).



Εικόνα 4.19 Φωτογραφίες μελιού σε ένα μη επικαλυμμένο κύπελλο ((α) δεξιά) και σε ένα υπερυδρόφοβο κύπελλο με επικάλυψη ((α) αριστερά) (α) πριν και (b) μετά την ανατροπή του μελιού. Κολλώδη ωμά αυγά σε ένα μη επικαλυμμένο ((c) αριστερό) ψωμί και σε ένα επικαλυμμένο υπερυδρόφοβο ψωμί ((c) δεξιά). Στη φωτογραφία (c) είναι πριν από την ανατροπή των ωμών αυγών, ενώ στη (d) είναι μετά την ανατροπή (Liu et al., 2019).

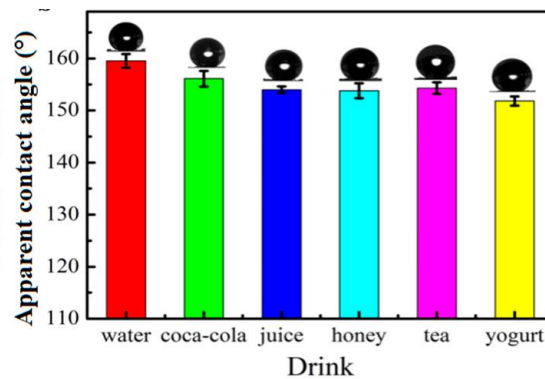
Το κεριό σόγιας αποτελεί επίσης ένα φυτικό κεριό που έχει αξιοποιηθεί από τους ερευνητές (Shen *et al.*, 2020). Η υπερυδροφώβη επικάλυψη επιτεύχθηκε με διασπορά σε αιθανόλη και η επικαλυμμένη επιφάνεια παρουσίαζε εξαιρετικές υπερυδροφώβικες ιδιότητες σε νερό (CA 159° και SA 7°) (Εικόνα 4.20) και η επικάλυψη σε ένα χάρτινο ποτήρι ήταν ικανή να εξαλείψει υπολείμματα υγρών τροφών (σιρόπι, μέλι). Περαιτέρω πλεονεκτήματα της επικάλυψης αποτελεί η αποτελεσματικότητα του και σε διαφορετικές επιφάνειες (Εικόνα 4.21), η καλή αντοχή της, η οποία επιβεβαιώθηκε με διάφορα τεστ όπως δοκιμή τριβής με γυαλόχαρτο.



Εικόνα 4.20 Απεικόνιση για την προετοιμασία της υπερυδροφώβης επιφάνειας (Shen *et al.*, 2020).



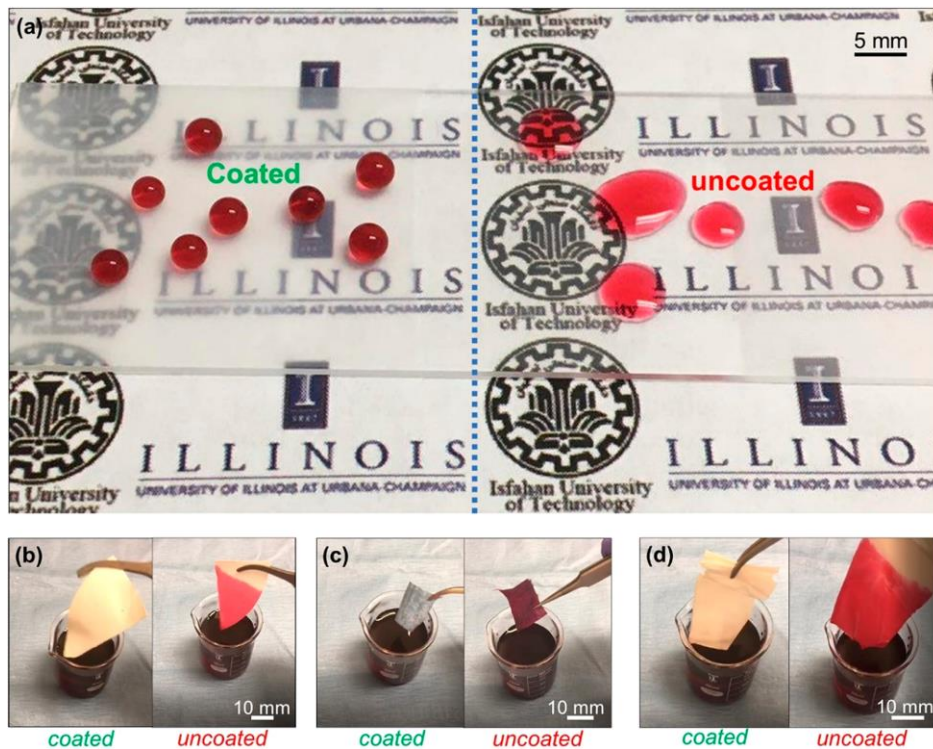
α)



β)

Εικόνα 4.21 (α) Φωτογραφίες που παρουσιάζονται τα εξής: Coca Cola, μαύρο τσάι, γιαούρτι, μέλι και σταγονίδια νερού σε διάφορα επικαλυμμένα υλικά, και (β) οι φαινόμενες γωνίες επαφής και οι γωνίες ολίσθησης των διαφορετικών υγρών τροφίμων σε επικαλυμμένο γυαλί (Shen *et al.*, 2020).

Μια ενδιαφέρουσα επιλογή υλικού που έχει χρησιμοποιηθεί στη βιβλιογραφία είναι η άργιλος, ένα φυσικό υλικό και άφθονο. Στην έρευνα των (Razavi *et al.*, 2019) χρησιμοποιήθηκε σεπιόλιθος, ένυδρο μεταλλικό πυριτικό μαγνήσιο, που επεξεργάστηκε με φυτικής προέλευσης οξύ, όπως το κινναμικό οξύ ή το μυριστικό οξύ, για να προσδοθεί υδροφοβικότητα στον φυσικά υδρόφιλο άργιλο. Έπειτα για την διασπορά του χρησιμοποιήθηκε ένα εμπορικά διαθέσιμο διάλυμα πολυμερούς φθοροακυλίου και η επικάλυψη της επιφάνειας αυτής είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί σε ένα μεγάλο εύρους υποστρώματα όπως αλουμίνιο, χαρτί και γυαλί (Εικόνα 4.22) με εμβάπτιση με αποτέλεσμα να παρουσιάζει υπερυδροφοβία σε νερό με CA 160° και CAH 5°. Επιπλέον δυνατότητες της επικάλυψης ήταν η χαμηλή προσκόλληση των βακτηρίων *Staphylococcus epidermidis* και *E. Coli* σε επίπεδο 9% και 3%, αντίστοιχα.



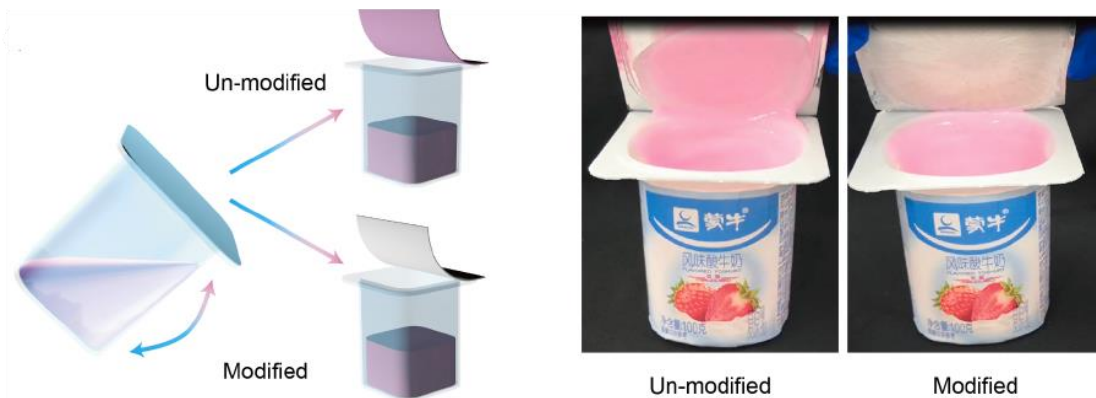
Εικόνα 4.22 Επίστρωση της υπερυδρόφοβης επιφάνειας τροποποιημένου σεπιόλιθου σε διάφορες επιφάνειες όπως (α) γυάλινες διαφάνειες, (β) διηθητικό χαρτί, (γ) απορροφητικά μαντηλάκια και (δ) χαρτομάντηλο Kleenex. Το νερό βάφτηκε με κόκκινη χρωστική τροφίμων για λόγους οπτικοποίησης (Razavi *et al.*, 2019).

Άλλα υλικά που πληρούν τις προϋποθέσεις για την κατασκευή υπερυδρόφοβων επιστρώσεων είναι και τα γεωργικά απόβλητα. Σε πρόσφατες έρευνες (Naderizadeh *et al.*, 2020) χρησιμοποιήθηκε μια βιορητίνη (πολυφουρφουρλική αλκοόλη) αναμεμιγμένη με ένα

εμπορικά διαθέσιμο φθοροακρυλικό συμπολυμερές και υδρόφοβα νανοσωματίδια SiO₂ μεγέθους 7 με 40 nm. Η διασπορά επιτεύχθηκε με χρήση ακετόνης και η επίστρωση έγινε μέσω ψεκασμού σε υλικά όπως αλουμίνιο και σε γυαλί. Η επικάλυψη παρουσίαζε εξαιρετική θερμική σταθερότητα και σε υψηλές θερμοκρασίες (200°C) καθώς και καλή απόδοση κατά της πρόσφυσης βακτηρίων όπως E. Coli και Staphylococcus.

Οι Wang et al (2020) παρασκεύασαν μεμβράνη από πηκτίνη και κουτίνη (υλικά από υπολείμματα ντομάτας) και την κατέστησαν υπερυδροφοβική ψεκάζοντάς την με αιώρημα κεριού μέλισσας σε αιθανόλη (Wang, Huang and Guo, 2020). Η μεμβράνη είχε καλή αντιρρυπαντική δράση έναντι πολλών υγρών τροφίμων καθώς και εξαιρετική ιδιότητα φραγμού των υδρατμών και του οξυγόνου, επιτρέποντας τη χρήση της μεμβράνης ως περιτύλιγμα μήλου για να καθυστερήσει την αμαύρωση.

Η ερευνητική ομάδα των (Li et al., 2021) παρασκεύασε μιας βρώσιμη υπερυδρόφοβη επικάλυψη η οποία προέκυψε από την αντίδραση λυσοζύμης αυγού με κυστεΐνη, η οποία οδήγησε το ένζυμο σε μία μεταβαλλόμενη φάση στην οποία εμφανίζει τραχιά υφή νανο/μικροκλίμακας. Στη συνέχεια, έγινε επικάλυψη με περιστροφική επίστρωση με κερύ κερναούμπα σε διασπορά σε θερμό εξάνιο. Η υπερυδρόφοβη επίστρωση μπορεί να εφαρμοστεί σχεδόν σε οποιοδήποτε υλικό χρησιμοποιώντας επίστρωση με ψεκασμό και με εμβάπτιση. Στην **Εικόνα 4.23** φαίνεται η επίδραση της υπερυδρόφοβης επιφάνειας σε αλουμινένιο κάλυμμα γιαουρτιού. Επιπρόσθετα, η ίδια ερευνητική ομάδα είχε δημοσιεύσει μια εργασία (Li et al., 2018) με μία ακόμα βρώσιμη υπερυδρόφοβη μεμβράνη. Η βρώσιμη μεμβράνη παρασκευάστηκε με χύτευση υδατικού αιωρήματος Arabic gum, ζελατίνης και γλυκερίνης και ξήρανση. Ακολούθως η επιφάνεια της μεμβράνης ψεκάστηκε με αιώρημα κεριού μέλισσας. Στα πλεονεκτήματα της επικάλυψης εντάσσεται το γεγονός ότι το βρώσιμο φιλμ παρουσίασε καλές υπερυδροφοβικές ιδιότητες σε νερό (CA 158° και SA 7°), ήταν εύκαμπτο, δεν εμφανίστηκαν ενδείξεις κυτταροτοξικότητας σε διάφορα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν και ήταν εξαιρετικά απωθητικό έναντι των κοινών υγρών τροφίμων.



Εικόνα 4.23 Υπολείμματα γιαουρτιού σε τροποποιημένο και μη τροποποιημένο καπάκι μετά την ανακίνηση του κουτιού του (Για λόγους οπτικοποίησης το γιαούρτι έχει βάφτεί με ροδαμίνη) (Li *et al.*, 2021).

4.2.2 Μεταλλικά υποστρώματα

Το αλουμίνιο είναι από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μεταλλικά υλικά σε εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων. Επίσης ο ανοξείδωτος χάλυβας χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορες διεργασίες στη βιομηχανία παραγωγής τροφίμων. Εξοπλισμός όπως κόφτες, συσκευές κοπής κιμά, δεξαμενές και εναλλάκτες θερμότητας κατασκευάζονται συνήθως από ανοξείδωτο χάλυβα. Αυτό οφείλεται στην ανθεκτικότητα και την αντοχή αυτών των υλικών, τα οποία είναι απαραίτητα για τις υψηλές απαιτήσεις των περιβαλλόντων επεξεργασίας τροφίμων. Οι κυριότερες μέθοδοι για την κατασκευή επιφανειών με ανώμαλη υφή σε μέταλλα είναι η λιθογραφία μέσω λέιζερ και η ηλεκτρο/χημική χάραξη. Κατόπιν μέσω της επικάλυψης με υδρόφοβα υλικά, τα μέταλλα θα αποκτήσουν υπερυδρόφοβες ιδιότητες (Long *et al.*, 2015; Gong *et al.*, 2016; Tripathy *et al.*, 2017; Zheng *et al.*, 2021).

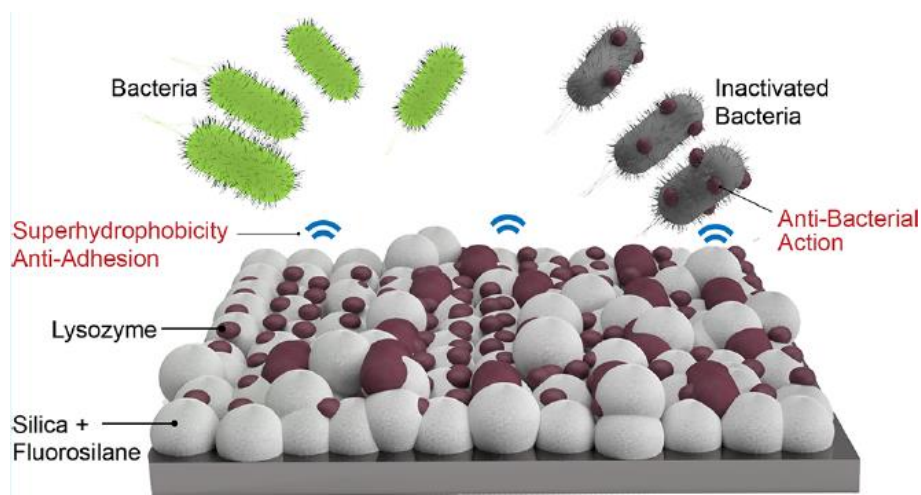
Οι (Pan *et al.*, 2019) κατασκεύασαν υπερυδρόφοβη επιφάνεια ανοξείδωτου χάλυβα. Για τη δημιουργία ανώμαλης υφής ο χάλυβας επεξεργάστηκε με picosecond λέιζερ και κατόπιν με διάλυμα στεατικού οξέος. Τα αποτελέσματα έδειξαν καλές υπερυδροφοβικές ιδιότητες σε νερό (CA 163° και SA 0,5°) και ισχυρή αντίσταση προσκόλλησης των βακτηρίων *E. coli* και *S. Aureus*.

Για μείωση των αποθέσεων στην επιφάνεια ανοξείδωτου χάλυβα σε εναλλάκτη θερμότητας που χρησιμοποιείται στη γαλακτοβιομηχανία, οι (Barish and Goddard, 2013) εναπόθεσαν στην επιφάνεια ένα στρώμα φωσφορικού νικελίου και πέτυχαν να της προσδώσουν υδροφοβικότητα και να μειώσουν τις αποθέσεις κατά 97%. Οι Yoon *et al.* (Yoon *et*

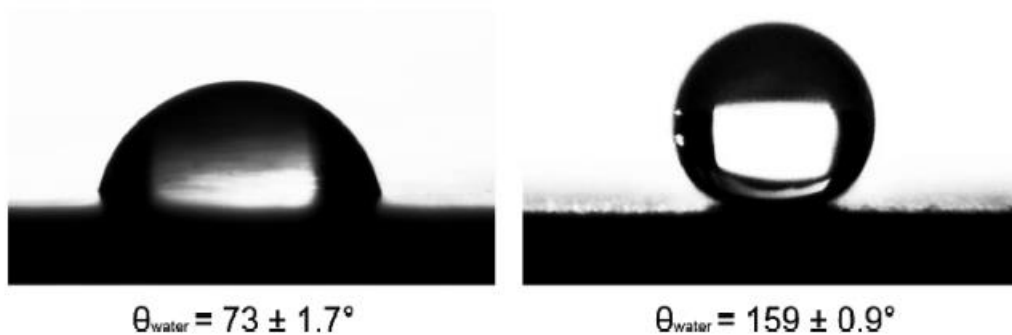
al., 2014) παρουσίασαν μια διαφορετική μέθοδο για τον ανοξειδωτο χάλυβα. Συγκεκριμένα, πέτυχαν την υπερυδροφοβικότητα του ανοξειδωτου χάλυβα με επίστρωση με περιστροφή με αιώρημα νανοσωματιδίων TiO_2 , μετά με επίστρωση με ψεκασμό με διάλυμα νανοσωλήνων άνθρακα, μετά με επίστρωση περιστροφής με διασπορά μικροσωματιδίων PTFE (πολυτετραφθοροαιθυλένιο) και θέρμανση στους 360°C για 1 ώρα. Κατόπιν αυτής της διαδικασίας ο ανοξειδωτος χάλυβας εμφάνισε CA 155° σε νερό και ισχυρή αντίσταση στη προσκόλληση βακτηρίων όπως το *E. Coli*.

Εκτός από τον ανοξειδωτο χάλυβα και το αλουμίνιο λόγω της εκτενούς χρήσης του έχει χρησιμοποιηθεί από ερευνητές με σκοπό να του προσδώσουν υπερυδροφοβικές ιδιότητες. Χρησιμοποιώντας μια συστηματική προσέγγιση, οι Liu *et al.* προσέδωσαν υπερυδροφοβικότητα σε υποστρώματα αλουμινίου χρησιμοποιώντας πολλές διαφορετικές μεθόδους (Oh *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2021a). Στην πιο πρόσφατη μελέτη τους, οι συγγραφείς εναπόθεσαν νανοδιαμάντια (μεγέθους 0–500 nm) σε πλάκα αλουμινίου και κατόπιν με πυροσυσσωμάτωση στους 650°C κατάφεραν να εγχυθούν τα νανοδιαμάντια στο αλουμίνιο. Στη συνέχεια έγινε επικάλυψη με ένα συγκολλητικό στρώμα (L-DOPA), ακολουθούμενη από επικάλυψη με ένα υδρόφοβο στρώμα βυθίζοντάς την πλάκα αλουμινίου σε διάλυμα τριχλωροφθοροακυλσιλανίου. Η αντικολλητική υπερυδρόφοβη πλάκα αλουμινίου που παρασκευάστηκε ήταν μηχανικά πολύ ανθεκτική, διατηρώντας την υπερυδροφοβία και την αντικολλητική ιδιότητα ακόμα και μετά από 10.000 κύκλους γρατσούνισματος. Σημαντικό πλεονέκτημα της παραχθείσας επιφάνειας αποτελεί επίσης η ισχυρή αντιβακτηριδιακή δράση της επίστρωσης αφού η επιφάνεια έδειξε εξαιρετική αντοχή στα βακτήρια *E. coli* και *S. aureus*, μειώνοντας τη βακτηριακή προσκόλληση κατά $> 99\%$ σε σύγκριση με το γυμνό αλουμίνιο. Παρόμοια μελέτη σε πλάκα αλουμινίου είχε δημοσιευτεί και ένα χρόνο νωρίτερα από την ίδια ερευνητική ομάδα (Liu *et al.*, 2020) όπου χρησιμοποιώντας μια αντίστοιχη προσέγγιση πυροσυσσωμάτωσης σε υψηλή θερμοκρασία, προσέδωσαν υπερυδροφοβία στο αλουμίνιο μέσω διαδοχικής εναπόθεσης νανοσωματιδίων SiO_2 (200–300 nm), λυσοζύμης και φθοροσιλανίου (Liu *et al.*, 2020). Στην **Εικόνα 4.24** παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση της επιφάνειας που κατασκευάστηκε καθώς και στην **Εικόνα 4.25** η γωνία επαφής που εμφανίζει η επιφάνεια συγκριτικά με την επιφάνεια του αλουμινίου.

Άλλοι μελετητές (Agbe *et al.*, 2020) προσέδωσαν υπερυδροφοβικότητα σε αλουμίνιο χαράσσοντας την επιφάνεια με χρήση διαλύματος HCl και κατόπιν εμβαπτίζοντάς την σε αιθανολικό διάλυμα οκτυλ-τριαθοξυ-σιλανίου το οποίο περιείχε επίσης αντιμικροβιακά κατιόντα τεταρτογαγούς αμμωνίου. Μετά από ξήρανση η επιφάνεια είχε γωνία επαφής με το νερό 153° και διέθετε αντιβακτηριακές ιδιότητες έναντι των βακτηρίων *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* και *E. Coli*. Παράλληλα, οι ίδιοι συγγραφείς (Agbe, Sarkar and Chen, 2020) παρασκεύασαν μια παρόμοια υπερυδρόφοβη επιφάνεια αλουμινίου με επίστρωση πολυσιλοξανίου που περιείχε και ιόντα Ag. Η επίστρωση ήταν ικανή να μειώσει την προσκόλληση τόσο των θετικών κατά Gram (*Staphylococcus aureus*) όσο και των αρνητικών κατά Gram (*Pseudomonas aeruginosa* και *E. coli*) βακτηρίων κατά τουλάχιστον 99%.



Εικόνα 4.24 Σχηματική αναπαράσταση της επεξεργασμένης επιφάνειας αλουμινίου (Liu *et al.*, 2020).



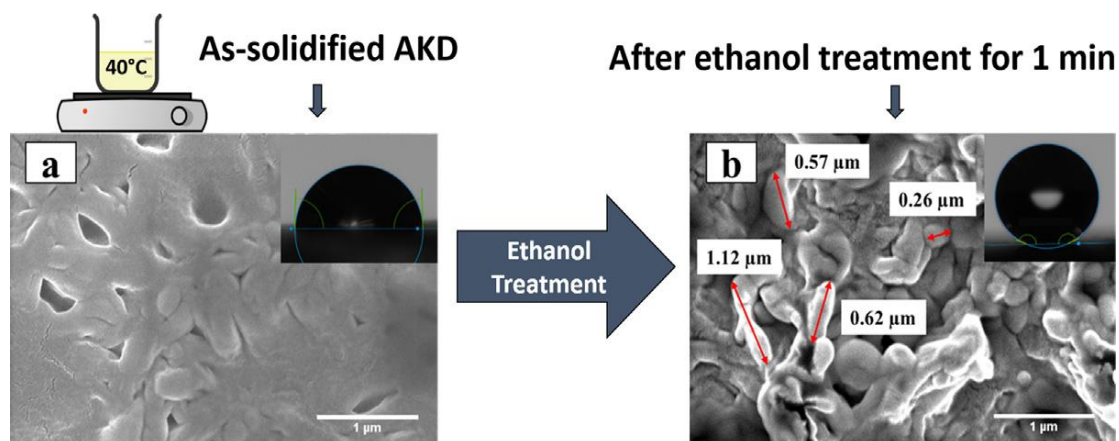
Εικόνα 4.25 Γωνία επαφής νερού σε αλουμίνιο (αριστερά) και στην επεξεργασμένη επιφάνεια αλουμινίου (Liu *et al.*, 2020).

4.2.3 Κυτταρινικά υποστρώματα

Σε αυτή την κατηγορία υλικών θα παρουσιαστούν οι πρώτες ύλες που προέρχονται από φυτά, όπου το κύριο συστατικό είναι η κυτταρίνη, και τροποποιημένα και εξευγενισμένα υλικά, όπως κρυσταλλική νανοκυτταρίνη και εστέρες κυτταρίνης. Η κύρια χρήση των υλικών αυτών είναι στην κατασκευή χαρτιού, χαρτονιού και διαφόρων περιτυλίξεων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις συσκευασίες τροφίμων. Οι προκλήσεις που αντιμετωπίζονται σχετικά με αυτά τα υλικά αφορούν τη βελτίωση της απόδοσης των υλικών συσκευασίας με βάση τη κυτταρίνη. Συγκεκριμένα, η κυτταρίνη και τα παράγωγα υλικά έχουν χαμηλή αντίσταση στη διαπέραση υδρατμών και τη διαβρεξιμότητα. Συνεπώς τα υλικά με βάση την κυτταρίνη είναι εγγενώς ευαίσθητα στο αέριο και υγρό νερό επειδή το υγρό νερό μπορεί να αντικαταστήσει τους δεσμούς υδρογόνου στις κυτταρινικές επιφάνειες με αποτέλεσμα την απώλεια αντοχής και σχήματος (Cataldi, Profazer and Bayer, 2019). Η ευαισθησία στην υγρασία είναι ένα σημαντικό ζήτημα καθώς σε υψηλή υγρασία ή όταν το φιλμ με βάση τη κυτταρίνη είναι υγρό, η μηχανική σταθερότητα ή οι ιδιότητες φραγμού χάνονται. Η υδροφιλικότητα είναι ένα εμπόδιο στην ομοιογενή διασπορά της κυτταρίνης στη μάζα ενός άλλου πολυμερούς όταν χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό μέσο. Ως εκ τούτου, τα υλικά με βάση την κυτταρίνη γενικά απαιτούν υδρόφοβη/υπερυδρόφοβη επεξεργασία για να αυξηθεί η ιδιότητα φραγμού νερού και η σταθερότητα έναντι της βύθισης στο νερό. Η απόκτηση της υδροφοβικότητας των υλικών συσκευασίας με βάση τη κυτταρίνη είναι δυσεπίλυτη αλλά πρόκειται για οικονομικά αποδοτική. Σημαντικό αποτελεί το γεγονός πως ήδη αρκετές εταιρείες έχουν σημειώσει επιτυχία στην κατασκευή νανοσύνθετων συσκευασιών τροφίμων με βάση την κυτταρίνη με χαρακτηριστικό παράδειγμα εταιρείες όπως Stora Enso, Södra (Durapulp®), Carlsberg και VTT. Η χρήση βιώσιμων και ανανεώσιμων υλικών κυτταρίνης στις συσκευασίες θα μειώσει αποτελεσματικά τη δημιουργία υπολειμμάτων αποβλήτων ως περιβαλλοντική ανησυχία (Qasim *et al.*, 2021). Παρόλο που υπάρχουν πολλές αναφορές μετάδοσης υπερυδροφοβικότητας στο χαρτί και σε συναφή (Balu, Breedveld and Hess, 2008; Hu *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2014) μόνο ορισμένα εξ αυτών διερεύνησαν εφαρμογές που σχετίζονται με τη συσκευασία τροφίμων.

Οι (Esmaeili, Mir and Mohammadi, 2020) προσέδωσαν υπερυδροφοβία στο χαρτί χρησιμοποιώντας διμερές αλκυλοκετενίου, ένα συνθετικό κερί που χρησιμοποιείται ήδη

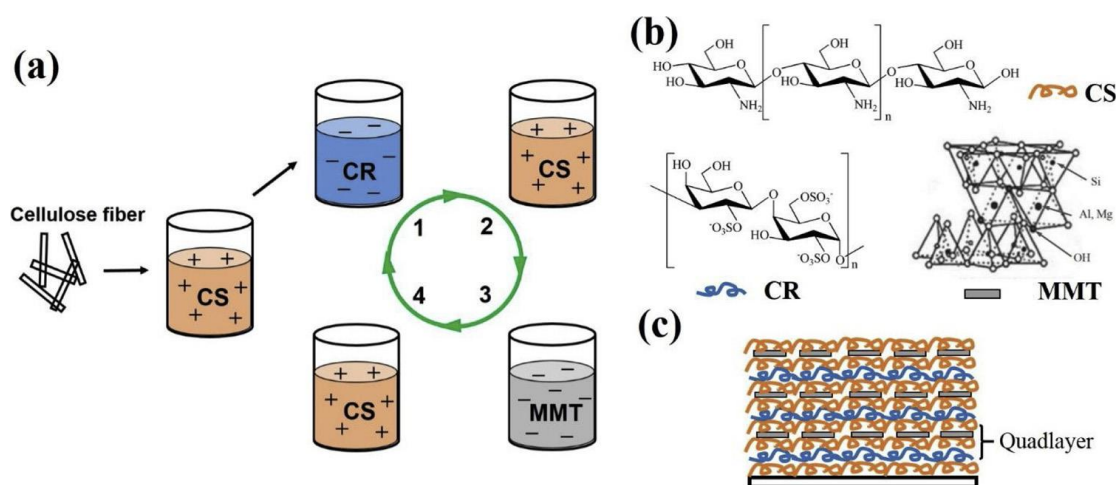
ευρέως στη βιομηχανία χαρτιού. Η διαδικασία χρήσης ευρέως διαθέσιμων υλικών, τήξης τους σε ήπιες θερμοκρασίες (40°C), ακολουθούμενη από εμβάπτιση χαρτιού στο λιωμένο κερί και χάραξη με οικολογικό διαλύτη αιθανόλης, είναι ιδιαίτερα κατάλληλη και έχει μεγάλες δυνατότητες να υιοθετηθεί από τη βιομηχανία σε μεγάλο βαθμό. Στην **Εικόνα 4.26** παρουσιάζονται οι εικόνες SEM των επικαλύψεων χωρίς τροποποιήσεις και κατόπιν της επεξεργασίας με αιθανόλη καθώς και η σταγόνα νερού στο εκάστοτε δείγμα. Σύμφωνα με την εικόνα SEM του μη επεξεργασμένου δείγματος, που φαίνεται, η επιφάνεια είναι πολύ λεία και δεν έχει σχηματιστεί σχεδόν καμία εξαιρετική δομή με υφή. Η ομαλή μορφολογία που παρουσιάζει ευνοεί τη χαμηλή υδροφοβικότητα της επιφάνειας λόγω της έλλειψης επαρκούς αριθμού θυλάκων αέρα στην επιφάνεια. Αντίθετα, στην εικόνα SEM του δείγματος που έχει υποστεί επεξεργασία με αιθανόλη περιέχει μια περίεργη μπλεγμένη μικρο/νανο δομή. Συγκρίνοντας τα σταγονίδια νερού στα ένθετα, είναι προφανές ότι η επεξεργασία με αιθανόλη έχει αυξήσει δραστικά τη γωνία επαφής.



Εικόνα 4.26 Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας με τις εικόνες SEM επικαλύψεων που παρασκευάστηκαν (α) χωρίς τροποποιήσεις μετά τη στερεοποίηση και (β) η στερεά επικάλυψη υποβλήθηκε σε επεξεργασία με αιθανόλη. Ένθετα: σταγόνα νερού στο δείγμα (Esmaeili, Mir and Mohammadi, 2020).

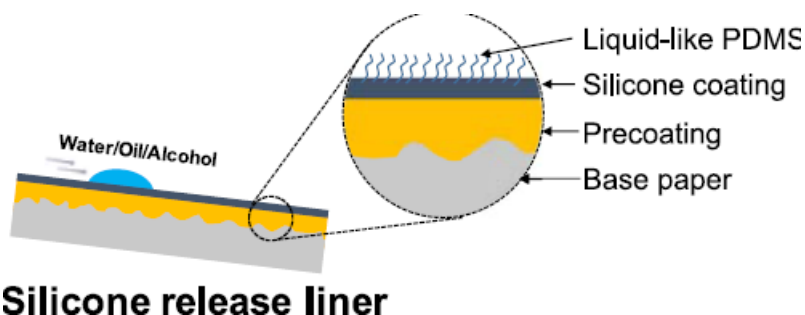
Για εφαρμογές υπερυδρόφοβων υλικών κυτταρίνης στη συσκευασία τροφίμων, οι Li et al. (H. Li et al., 2019) χρησιμοποίησαν μια προσέγγιση επίστρωσης στρώμα-στρώμα. Ξεκίνησαν με ίνες κυτταρίνης που εμβάπτισαν διαδοχικά σε διάλυμα οξικού οξέος, διάλυμα καρραγενάνης, διάλυμα χιτοζάνης, αιώρημα αργίλου, διάλυμα χιτοζάνης. Από τις ίνες κυτταρίνης έφτιαξαν

φύλλα χαρτιού, τα εμβάπτισαν σε αιώρημα κηρού καρνάουμπα και τα ξήραναν. Η σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παρουσιάζεται στην **Εικόνα 4.27**. Το κατασκευασμένο χαρτί εμφάνισε υπερυδροφοβία με νερό CA 151,4° και καλή ιδιότητα φραγμού αέρα και υγρασίας, ενώ διατηρούσε παρόμοια αντοχή σε εφελκυσμό σε σύγκριση με το αρχικό χαρτί. Επιπλέον, μια σακούλα κατασκευάστηκε από υπερυδρόφοβο χαρτί και χρησιμοποιήθηκε για την αποθήκευση φραουλών, όπου τα αποτελέσματα υποδεικνύουν καλή ικανότητα διατήρησης υγρασίας και όξινου περιεχομένου των επικαλύψεων.



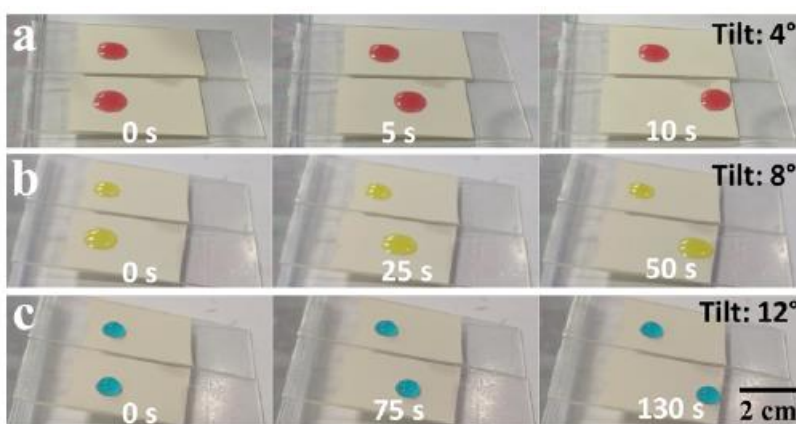
Εικόνα 4.27 Απεικόνιση (α) διεργασίας επίστρωσης στρώσης, (β) υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και (γ) πολυστρωματικών δομών κατασκευασμένα από τετράστρωμα CR/CS/MMT/CS (H. Li et al., 2019).

Σε μια άλλη μελέτη, οι Zhao et al. (Zhao, Khandoker and Golovin, 2020) παρασκεύασαν παμφοβικό χαρτί (omniphobic paper) χρησιμοποιώντας εμπορικά χαρτιά με πρώτη επεξεργασία πλάσματος οξυγόνου, ακολουθούμενη από εναπόθεση σε φάση ατμών 1,3-διχλωρο-τετραμεθυλ δισιλοξανίου. Πιστεύεται ότι η σιλοξάνη ενώνεται χημικά στην επιφάνεια του χαρτιού και εμφανίζει μια δομή που μοιάζει με «βούρτσα πολυμερούς», επομένως παρουσιάζει αμελητέα αντίσταση στην κίνηση υγρών (**Εικόνα 4.28**). Το τροποποιημένο χαρτί είναι παμφοβικό καθώς είναι απωθητικό ακόμη και για υγρά με χαμηλή επιφανειακή τάση, όπως το ελαιόλαδο, το δεκαεξάνιο και η αιθανόλη (**Εικόνα 4.29**). Το τροποποιημένο χαρτί επέδειξε εξαιρετική υδατοαπωθητικότητα, καθώς και υψηλή αντοχή στο λίπος και είναι θερμικά σταθερό έως και 200°C.



Silicone release liner

Εικόνα 4.28 Σχηματική αναπαράσταση της επεξεργασμένης επιφάνειας (Zhao, Khandoker and Golovin, 2020).



Εικόνα 4.29 Οπτικές εικόνες που δείχνουν την ολίσθηση (α) δεκαεξανίου (κόκκινο), (β) ελαιόλαδο (κίτρινο) και (γ) νερό (μπλε) σε μη επεξεργασμένο (πάνω μέρος) και Εμβολιασμένο με PDMS (κάτω) (Zhao, Khandoker and Golovin, 2020).

Μια διαφορετική προσέγγιση ακολούθησαν οι I. Torun και M. S. Onses (Torun and Onses, 2017). Εναπόθεσαν υδρόφοβα νανοσωματίδια SiO_2 σε χαρτί, το οποίο μετά την ξήρανση του διαλύτη παρουσίασε υπερυδροφοβία προς υγρά με επιφανειακή τάση μεγαλύτερη από 45 mN/m. Το επικαλυμμένο χαρτί παρουσίασε καλή ανθεκτικότητα σε σύγκριση με επικαλυμμένες επίπεδες επιφάνειες, τις οποίες οι συγγραφείς απέδωσαν στην τραχιά δομή του χαρτιού όπου οι μικροϊνες κυτταρίνης προστατεύουν τα νανοσωματίδια. Επιπλέον, οι συγγραφείς επέδειξαν αυτοκαθαρισμό της επιφάνειας ενάντια σε κέτσαπ και χρησιμοποίησαν το υπερυδρόφοβο χαρτί για να τυλίξουν στήθος κοτόπουλου, το οποίο στη συνέχεια τοποθετήθηκε στην κατάψυξη για μια βδομάδα. Μετά την αφαίρεση από την κατάψυξη δεν κόλλησε στο κρέας του κοτόπουλου (Εικόνα 4.30).



Εικόνα 4.30 Ικανότητα αυτοκαθαρισμού και αντιπαγοποίησης των επικαλύψεων σε χάρτινα υποστρώματα. α) Μια σκόνη γραφίτη χύνεται πάνω από το επικαλυμμένο (πάνω) και μη επικαλυμμένο (κάτω) υπόστρωμα χαρτιού. Κάθε στήλη αντιστοιχεί σε εικόνες που λαμβάνονται μετά από επεξεργασία με 0, 200, 400, 600 και 800 σταγονίδια νερού. β) Στιγμιότυπα που απεικονίζουν την αυτοκαθαριστική ικανότητα της κέτσαπ πάνω από επικαλυμμένο χαρτί, το οποίο είναι κάθετα τοποθετημένο. γ) Εικόνες από ένα στήθος κοτόπουλου τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο κομμάτια επικαλυμμένου (δεξιά) και χωρίς επικάλυψη (αριστερά) χαρτί μετά από αποθήκευση σε κατάψυξη για μια εβδομάδα. Οι κάτω εικόνες τραβήχτηκαν μετά την αφαίρεση του χαρτιού από το στήθος κοτόπουλου (Torun and Onses, 2017).

5 Αντιβακτηριακές και αντιρρυπαντικές ιδιότητες υπερυδρόφοβων επικαλύψεων

5.1 Επιμόλυνση τροφίμων: Επιπτώσεις

Η συνεχής αύξηση του πληθυσμού οδηγεί σε διαρκή αύξηση της ζήτησης και της κατανάλωσης τροφίμων. Το ζήτημα των τροφιμογενών ασθενειών που σχετίζονται με την επεξεργασία μεγάλων ποσοτήτων τροφίμων σε διάφορα στάδια παραγωγής, ταξινόμησης, επεξεργασίας και συσκευασίας, αυξάνεται επίσης. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ) εκτιμάται ότι η κατανάλωση μολυσμένων τροφίμων προκαλεί περίπου 600 εκατομμύρια περιπτώσεις τροφιμογενών ασθενειών και 420.000 θανάτους ετησίως (WHO, 2020). Επιπλέον, τα Κέντρα Ελέγχου και Πρόληψης Νοσημάτων των Ηνωμένων Πολιτειών (CDC) εκτιμούν ότι κάθε χρόνο περίπου 48 εκατομμύρια άνθρωποι πάσχουν από τροφιμογενείς ασθένειες, με 128.000 από αυτούς νοσηλευόμενους και 3.000 θανάτους από τροφιμογενείς ασθένειες (CDC, 2018). Χρησιμοποιώντας δεδομένα από το 2000 έως το 2008, έχει αναφερθεί ότι 31 κύρια μικροβιακά παθογόνα ευθύνονται ετησίως για έως και 9,4 εκατομμύρια ασθένειες, με αποτέλεσμα 55.961 νοσηλίες και 1351 θανάτους στις Ηνωμένες Πολιτείες (Scallan et al., 2011). Επιπλέον, υπολογίστηκε ότι το 2010, περισσότεροι από 23 εκατομμύρια άνθρωποι αρρώστησαν από την κατανάλωση μολυσμένων τροφίμων στην Ευρωπαϊκή Περιφέρεια του ΠΟΥ με αποτέλεσμα περίπου 4654 θανάτους (WHO, 2017).

Τα δεδομένα δείχνουν ότι ένα σημαντικό μέρος των τροφιμογενών ασθενειών και θανάτων οφείλεται σε βακτηριακές μολύνσεις, ενώ το σχετικό ποσοστό τροφιμογενών ασθενειών που αποδίδονται σε βακτήρια μπορεί να διαφέρει από περιοχή σε περιοχή. Σύμφωνα με τον ΠΟΥ, παγκοσμίως περίπου το 60% των τροφιμογενών ασθενειών και περίπου το 65% των τροφιμογενών θανάτων αποδίδονται σε παθογόνα βακτήρια (Havelaar et al., 2015). Ορισμένα από τα πιο κοινά παθογόνα βακτήρια που προκαλούν τροφιμογενείς ασθένειες είναι τα *Campylobacter* spp., *Salmonella* spp., *Escherichia coli*, *Clostridium perfringens*, *Shigella* spp. και *Staphylococcus aureus* (Gormley et al., 2011; Scallan et al., 2011; Van Cauwercq et al., 2017). Οι επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα που είναι μολυσμένες από παθογόνα βακτήρια από ήδη μολυσμένα τρόφιμα και το νερό με το οποίο έχουν έρθει σε επαφή, καθώς

και εκείνες που έχουν μολυνθεί μέσω επαφής με άλλες εξωτερικές πηγές παθογόνων, έχουν αναγνωριστεί ως ένας από τους σημαντικούς παράγοντες που οδηγούν σε τροφιμογενείς ασθένειες (Aviat *et al.*, 2020) (CDC, 2017; Laughman, 2018; UK Food Standards Agency, 2017; USDA, 2013, 2016).

Σύμφωνα με μια πρόσφατη μελέτη, η διασταυρούμενη μόλυνση με μικροβιολογικούς κινδύνους μπορεί να είναι η αιτία έως και 28,6% όλων των περιστατικών απώλειας ασφάλειας τροφίμων (Soon, Brazier and Wallace, 2020). Η διασταυρούμενη μόλυνση μπορεί να συμβεί σε πολλά σημεία της αλυσίδας παραγωγής τροφίμων από το χωράφι έως τον καταναλωτή. Μπορεί να συμβεί κατά την παραγωγή τροφίμων, την ταξινόμηση, τη διαλογή, την επεξεργασία, τη συσκευασία και τη μεταφορά (CDC, 2017; Laughman, 2018). Για παράδειγμα, η επαφή μεταξύ των καλλιεργειών και του εξοπλισμού συγκομιδής και των εργαλείων, συμπεριλαμβανομένων, ενδεικτικά, των μαχαιριών, των επαναχρησιμοποιήσιμων γαντιών των εργαζομένων και των δοχείων όπως κάδοι, κουτιά και κάδοι μπορεί να συμβάλει σε διασταυρούμενη μόλυνση (Matthews, 2013). Επιπλέον, οι εργασίες επεξεργασίας των καλλιεργειών όπως το πλύσιμο/απολύμανση, η κοπή και η συσκευασία/αποθήκευση είναι γνωστό ότι παρέχουν ευκαιρίες διασταυρούμενης μόλυνσης (Ryu and Beuchat, 2005; Buchholz *et al.*, 2012; Axelsson *et al.*, 2013). Η διασταυρούμενη μόλυνση παθογόνων βακτηρίων μεταξύ φυτικών καλλιεργειών έχει αποδειχθεί ότι συμβαίνει σε μεταφορικούς ιμάντες και επιφάνειες πάγκων από ανοξείδωτο χάλυβα (Kusumaningrum *et al.*, 2003; Ryu and Beuchat, 2005; Axelsson *et al.*, 2013). Επιπλέον, κατά τη μεταφορά εμπορευμάτων τροφίμων, επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα, όπως επαναχρησιμοποιήσιμα δοχεία, εσωτερικές επιφάνειες φορτηγών και επενδύσεις υποστρωμάτων έχουν υποδειχθεί ως παράγοντες κινδύνου που οδηγούν σε βακτηριακή μόλυνση (Dallaire *et al.*, 2006; Kim and Harrison, 2008; Ackerley, Sertkaya and Lange, 2010; Boersig and Cliver, 2010; Ding *et al.*, 2013; Zeng *et al.*, 2014; Faour-Klingbeil *et al.*, 2016).

Πιο συγκεκριμένα στις μονάδες παραγωγής και επεξεργασίας κόκκινου κρέατος, πουλερικών και θαλασσινών έχουν μελετηθεί διάφορες επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα και έχουν βρεθεί μολυσμένες. Τέτοιες επιφάνειες είναι οι μεταφορικοί ιμάντες, οι πλάκες ζυγαριάς, οι δίσκοι, οι παλέτες, τα τραπέζια, οι σανίδες κοπής, τα μαχαίρια και οι κάδοι συγκράτησης οι οποίες παρουσίαζαν το υψηλότερο μικροβιακό φορτίο (Hutchison *et al.*, 2007).

Σε ορισμένες περιπτώσεις σφαγείων βοοειδών έχει διαπιστωθεί ότι η διασταυρούμενη μόλυνση μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω των μαχαιριών, πριονιών, προστατευτικών ενδυμάτων και των δίσκων κοπής (Byrne *et al.*, 2000; Elder *et al.*, 2000; Barkocy-Gallagher *et al.*, 2001; Dourou *et al.*, 2011) Επίσης, έχει ανιχνευθεί *E. coli* (Tutenel *et al.*, 2003), *S. aureus* και *Listeria* spp. (Gowda *et al.*, 2017) στον αναφερθέντα εξοπλισμό. Οι επιφάνειες σε τέτοιου είδους σφαγεία ήταν συνήθως μολυσμένες με *Salmonella enterica*, *Pseudomonas fluorescens*, *E. coli* και *Enterococcus faecalis* (Bakhtiary *et al.*, 2016). Παρόμοιες περιπτώσεις μόλυνσης των επιφανειών έχουν παρατηρηθεί και σε σφαγεία και εγκαταστάσεις επεξεργασίας πουλερικών και θαλασσινών (Chytiri *et al.*, 2004; Chau *et al.*, 2017; Rouger, Tresse and Zagorec, 2017). Στη βιομηχανία πουλερικών οι σανίδες κοπής έχουν εμπλακεί ως πιθανές πηγές διασταυρούμενης μόλυνσης (Gudbjörnsdóttir *et al.*, 2004) και τα *Campylobacter* spp. και η *Salmonella* αποτελούν την πλειοψηφία των βακτηριακών παθογόνων μολυσματικών παραγόντων που εντοπίστηκαν στα σφαγεία πουλερικών (Rouger, Tresse and Zagorec, 2017). Ομοίως, οι σανίδες κοπής, τα κουτιά ψαριών, οι χώροι αποθήκευσης, τα ράφια, τα τραπέζια και τα μαχαίρια είναι συνήθεις τύποι επιφανειών επαφής με θαλασσινά που σχετίζονται με παθογόνα βακτήρια (Herrera *et al.*, 2006)(Kim *et al.*, 2012)(Sudheesh *et al.*, 2013). Τα κύρια παθογόνα που απαντώνται στα θαλασσινά είναι *Listeria monocytogenes*, *Vibrio* spp., *S. aureus* και *Salmonella* (Zarei, Maktabi and Ghorbanpour, 2012) και έχουν απομονωθεί από τον εξοπλισμό σε εμπορικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας ψαριών (Gudbjörnsdóttir *et al.*, 2004; Pang *et al.*, 2019).

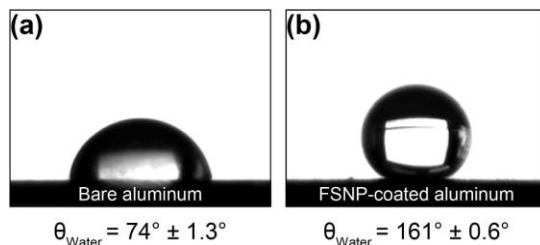
Στη γαλακτοβιομηχανία, βιομεμβράνες παθογόνων βακτηρίων έχουν απομονωθεί από τις γραμμές επεξεργασίας γάλακτος και τις δεξαμενές παστερίωσης των εμπορικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας γαλακτοκομικών προϊόντων (D'Amico, Groves and Donnelly, 2008)(Sharma and Anand, 2002). Η ύπαρξη *E. coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *E. faecalis* και *Bacillus cereus* έχει επιβεβαιωθεί σε σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα στη γραμμή επεξεργασίας γάλακτος (Cherif-Antar *et al.*, 2016), καθώς και *Listeria monocytogenes* και *Listeria innocua* (Waak, Tham and Danielsson-Tham, 2002) καθώς και *Citrobacter* spp., *Enterobacter* spp., *Escherichia* spp. και *Klebsiella* spp. (Jayarao and Wang, 1999) σε δεξαμενές.

5.2 Εφαρμογές υπερυδροφοβων επικαλύψεων με Αντιβακτηριδιακές και αντιρρυπαντικές ιδιότητες

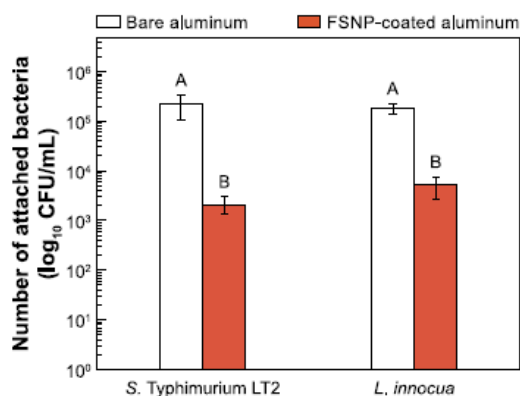
Με σκοπό την ελαχιστοποίηση του προβλήματος και την ενίσχυση της ασφάλειας των τροφίμων, έχει πραγματοποιηθεί εκτεταμένη έρευνα στην εφαρμογή και την αποτελεσματικότητα των υλικών με υπερυδροφοβικές ιδιότητες. Σύμφωνα και με την βιβλιογραφία, η χρήση αυτών των επιφανειών αποτρέπει ή μειώνει την προσκόλληση μικροοργανισμών σε επιφάνειες επαφής με τρόφιμα, όπως εξοπλισμό ή σκεύη. Παράλληλα, συμβάλλει στην επίλυση του προβλήματος μέσω της απομάκρυνσης από τις επιφάνειες ημιστερεών τροφών, όπως το ασπράδι αυγού, τα ζυμαρικά ή το γιαούρτι, τα οποία είναι επιρρεπή στον πολλαπλασιασμό μικροοργανισμών (Ghasemi and Niakousari, 2020). Επιπροσθέτως, σημαντικό εύρημα αποτελεί το γεγονός ότι η δομή μικροκλίμακας των επιφανειών προκαλεί τη μείωση του αριθμού των μολυσματικών κυττάρων συμβάλλοντας στη νέκρωση των βακτηριδιακών κυττάρων. Ωστόσο, οι υπερυδροφοβες επικαλύψεις που εφαρμόζονται στις συσκευασίες των τροφίμων δεν μπορούν να μειώσουν το προϋπάρχον μικροβιακό φορτίο στα τρόφιμα, μπορούν μόνο να αποτρέψουν ή να μειώσουν την προσκόλληση μικροοργανισμών (X. Li *et al.*, 2019).

Αξιοσημείωτη είναι η μελέτη των (Oh *et al.*, 2019) κατά την οποία έγινε τροποποίηση επιφάνειας αλουμινίου επικαλύπτοντάς την με φθοριωμένα νανοσωματίδια οξειδίου του πυριτίου (fluorinated silica nanoparticle FSNP). Η επιλογή των σωματίδιων πυριτίου έγινε επειδή υλικά με βάση το πυρίτιο έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλά τρόφιμα (όπως υλικά συσκευασίας τροφίμων), λόγω της χημικής αδράνειας τους, της βιοσυμβατότητας, της χαμηλής τοξικότητας και του σχετικά χαμηλού κόστους τους. Η υπερυδροφοβικότητα της επιφάνειας μπορεί να παρατηρηθεί στην **Εικόνα 5.1**, όπου φαίνεται η μετάβαση από μια υδρόφιλη σε μία υπερυδροφοβή κατάσταση με την χρήση της κατάλληλης επίστρωσης. Οι αντιβακτηριακές και αντιρρυπαντικές ιδιότητες των επικαλύψεων διερευνήθηκαν χρησιμοποιώντας τεχνικές μικροβιακής απαρίθμησης και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και *Salmonella Typhimurium* LT2 και *Listeria innocua* ως αντιπροσωπευτικά παθογόνα βακτήρια. Τόσο τα αποτελέσματα της απαρίθμησης (**Εικόνα 5.2**) όσο και τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (**Εικόνα 5.3, Εικόνα 5.4**) έδειξαν ότι οι υπερυδροφοβες τροποποιημένες επιφάνειες αλουμινίου αναστέλλουν έντονα τη βακτηριακή προσκόλληση σε σύγκριση με τις

γυμνές επιφάνειες αλουμινίου. Ακόμη και μετά από 7 ημέρες έκθεσης στα εναιωρήματα *S. Typhimurium* LT2 και *L. innocua*, η προσκόλληση βακτηρίων ήταν σημαντικά μικρότερη στις επικαλυμμένες επιφάνειες αλουμινίου, υποδεικνύοντας ότι οι επιφάνειες αλουμινίου με νανοϋφή έχουν την ικανότητα να απωθούν τα βακτήρια από τις επιφάνειες του υλικού αποτελεσματικά δεδομένου ότι ο πληθυσμός των προσκολλημένων σ' αυτές βακτηρίων μειώθηκε κατά 99,0% σε σύγκριση με αυτόν στην επιφάνεια ελέγχου. Ελέγχθηκε επίσης η πρόσφυση λάσπης στις επικαλύψεις χρησιμοποιώντας λάσπες ποικίλου ιξώδους. Αφού διατηρήθηκαν τα επιφανειακά δείγματα στη λάσπη στη συνέχεια αφαιρέθηκαν και ποσοτικοποιήθηκε η πρόσφυση της λάσπης. Διαπιστώθηκε ότι η κάλυψη λάσπης στις επιφάνειες αλουμινίου με επικάλυψη FSNP ήταν πολύ χαμηλή (1,2–3,3%), ακόμη και σε υψηλά ιξώδη λάσπης. Από την άλλη πλευρά, η λάσπη που απέμεινε στις γυμνές επιφάνειες αλουμινίου ήταν πολύ μεγαλύτερη, στο εύρος 33,3–94,1% ανάλογα με το ιξώδες της λάσπης.

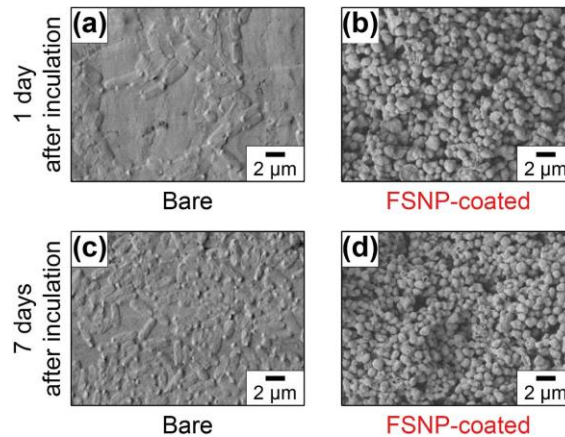


Εικόνα 5.1 Η στατική γωνία επαφής των σταγονιδίων νερού στις (α) γυμνές και (β) επιφάνειες αλουμινίου με επίστρωση FSNP που μελετήθηκαν (Oh et al., 2019).



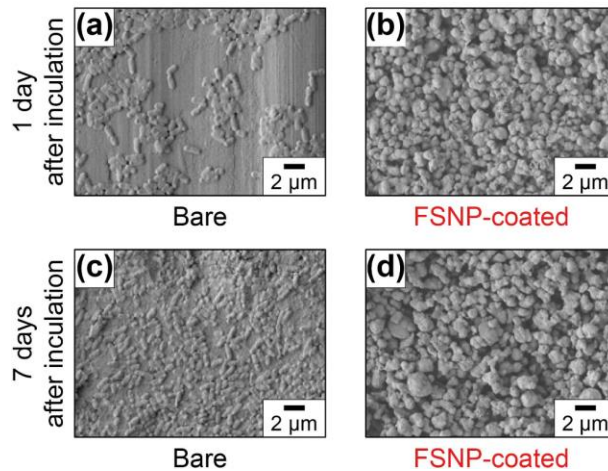
Εικόνα 5.2 Γράφημα που παρουσιάζει τον αριθμό των συνδεδεμένων κατά Gram αρνητικών *S. Typhimurium* LT2 και θετικών κατά Gram *L. innocua* στις γυμνές και επικαλυμμένες με FSNP επιφάνειες αλουμινίου μετά από 24 ώρες έκθεσης στο βακτηριακό εναιώρημα. Τα γράμματα A και B υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική διαφορά (p -value < 0,05) μεταξύ των μέσων (Oh et al., 2019).

**Attachment of *S. Typhimurium* LT2
to aluminum surfaces**



Εικόνα 5.3 Μικρογραφίες SEM υψηλής ανάλυσης του προσαρτημένου *S. Typhimurium* LT2 στις γυμνές και επικαλυμμένες με FSNP επιφάνειες αλουμινίου μετά από (α), (β) 1 ημέρα και (γ), (δ) 7 ημέρες έκθεσης στο βακτηριακό εναιώρημα (Oh *et al.*, 2019).

**Attachment of *L. innocua*
to aluminum surfaces**



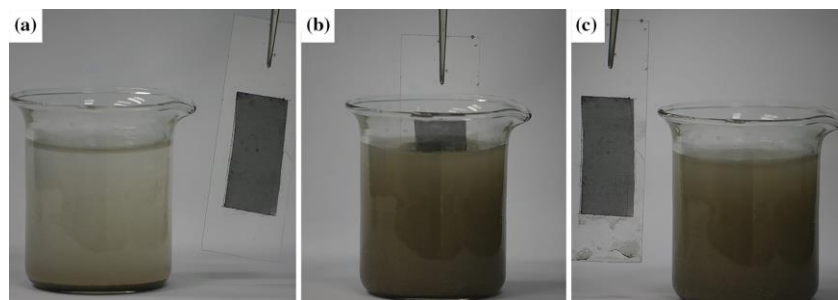
Εικόνα 5.4 Μικρογραφίες SEM υψηλής ανάλυσης του συνδεδεμένου *L. innocua* στις γυμνές και επικαλυμμένες με FSNP επιφάνειες αλουμινίου μετά από (α), (β) 1 ημέρα και (γ), (δ) 7 ημέρες έκθεσης στο βακτηριακό εναιώρημα (Oh *et al.*, 2019).

Η μειωμένη βακτηριακή προσκόλληση μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τη μετάβαση διαβροχής από το μοντέλο Wenzel στο μοντέλο Cassie-Baxter (δηλαδή, υπάρχουν θύλακες αέρα μεταξύ υγρού και στερεού,) λόγω των υπερυδροφόβων χαρακτηριστικών της επιστρώσης. Η μετάβαση στο καθεστώς Cassie-Baxter συνεπάγεται ότι οι θύλακες αέρα σχηματίζονται όταν το νερό έρχεται σε επαφή με τις επικαλυμμένες επιφάνειες αλουμινίου, μειώνοντας έτσι την πραγματική επιφάνεια επαφής μεταξύ του αιωρήματος των βακτηρίων και

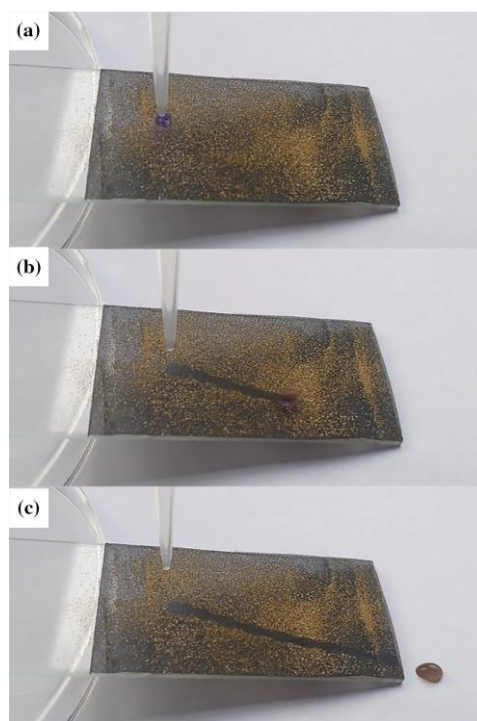
της επικαλυμμένης επιφάνειας αλουμινίου. Το παρατηρούμενο φαινόμενο μπορεί επίσης να εξηγηθεί λόγω της υπερυδροφοβής συμπεριφοράς των ομάδων φθορίου.

Εκτός από τις αντιβακτηριακές ιδιότητες, που οφείλονται στην μειωμένη πρόσφυση των βακτηρίων στις επιφάνειες, υπάρχουν στη βιβλιογραφία αναφορές για τις εξαιρετικές αντιρρυπαντικές ιδιότητες τέτοιων επιφανειών (Xu *et al.*, 2019). Αυτές οι ιδιότητες είναι εξαιρετικά χρήσιμες για επιφάνειες που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα και για τον υγειονομικό σχεδιασμό του εξοπλισμού επεξεργασίας τροφίμων συμβάλλοντας στη μείωση των επακόλουθων σεναρίων διασταυρούμενης μόλυνσης και μετάδοσης παθογόνων και τροφιμογενών ασθενειών.

Οι Xu *et al.* (2019) τροποποίησαν την επιφανειακή διαβρεξιμότητα πλέγματος χαλκού εμβαπτίζοντάς το σε διάλυμα AgNO_3 για 2 λεπτά και κατόπιν για 1 ώρα σε διάλυμα στεατικού οξέος, οπότε σχηματίστηκε στη επιφάνεια μεταλλικός Ag και Cu_2O , η δε επικάλυψη με στεατικό οξύ μείωσε την επιφανειακή ενέργεια. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η κατασκευασμένη υπερυδροφοβή επιφάνεια παρουσίαζε υπερυδροφοβικές ιδιότητες σε διαλύματα με ένα μεγάλο εύρος pH και είχε εξαιρετικές αντιρρυπαντικές και αυτοκαθαριζόμενες ιδιότητες όπως ένα φύλλο λωτού. Στην **Εικόνα 5.5** η υπερυδροφοβή επιφάνεια βυθίστηκε σε βρώμικο νερό μολυσμένο με τσιμέντο και στη συνέχεια εξήχθη από το βρώμικο νερό. Η επιφάνεια διατηρήθηκε καθαρή και απαλλαγμένη από ρυπογόνα υγρά. Επίσης η διαδικασία για τις ιδιότητες αυτοκαθαρισμού φαίνονται στην **Εικόνα 5.6**. Λόγω της τραχιάς δομής και της χαμηλής επιφανειακής ενέργειας, τα σταγονίδια νερού κυλούν προς τα κάτω ενώ παράλληλα αφαιρούν την άμμο. Παρατηρείται ότι η μολυσμένη υπερυδροφοβή επιφάνεια μετατρέπεται σε καθαρή σταδιακά κατά τη διαδικασία αυτοκαθαρισμού και είναι παρόμοια με την διαδικασία που συμβαίνει στον λωτό. Επειδή το μέγεθος των σταγονιδίων νερού είναι πολύ μεγαλύτερο από τη μικρο/νανοδομή στην υπερυδροφοβή επιφάνεια, η σταγόνα νερού που πέφτει στην υπερυδροφοβή επιφάνεια μπορεί να έρθει σε επαφή με τη δομή νανοκλίμακας μόνο υπό την επίδραση του θύλακα αέρα. Όταν η γωνία κλίσης της επιφάνειας είναι μεγαλύτερη από την γωνία επαφής με το νερό, τα σταγονίδια αρχίζουν να γλιστρούν και απομακρύνουν τους ρύπους.



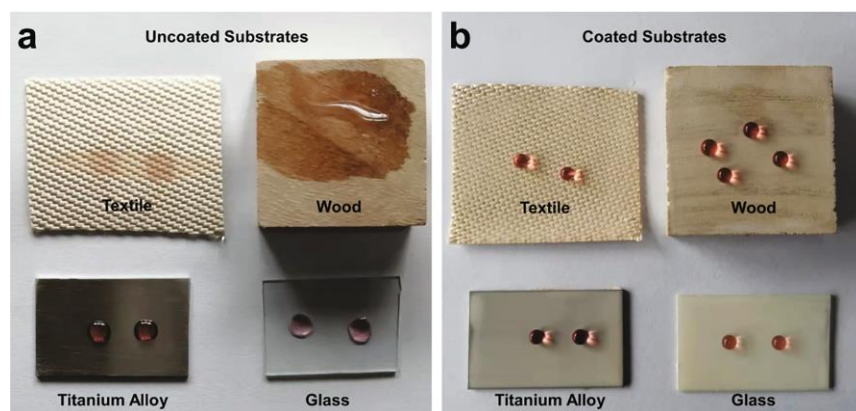
Εικόνα 5.5 Διαδικασία για τις αντιρρυπαντικές ιδιότητες της υπερυδρόφοβης επιφάνειας (Xu *et al.*, 2019).



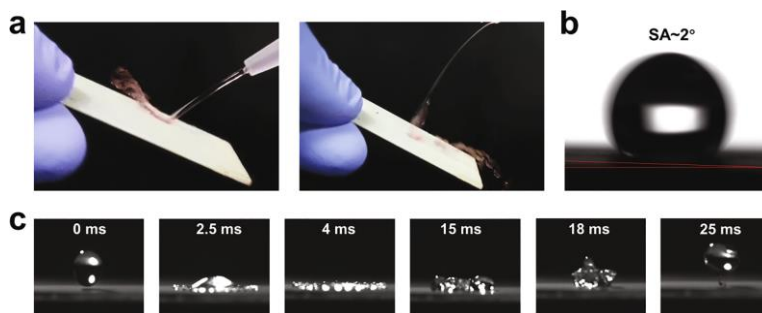
Εικόνα 5.6 Η διαδικασία αυτοκαθαρισμού της υπερυδρόφοβης επιφάνειας (Xu *et al.*, 2019).

Σε μια πρόσφατη μελέτη (Zhao, Xu and Hu, 2022) αναπτύχθηκε μια χημικά και μηχανικά σταθερή, σκληρυνόμενη σε θερμοκρασία δωματίου, υπερυδρόφοβη επίστρωση χωρίς φθόριο με εξαιρετική αντιβακτηριακή και αντιρρυπαντική δράση. Μέσω της χρήσης νανοσωματιδίων $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ κατασκευάστηκε μια δομή με υψηλό βαθμό τραχύτητας. Η $\text{NH}_2\text{-PDMS}$ (aminated polydimethyl siloxane) χρησιμοποιήθηκε για τη μείωση της επιφανειακής ενέργειας και η εποξειδική ρητίνη και η βακτηριοκτόνος τρικλοζάνη προστέθηκαν για τη βελτίωση της μηχανικής αντοχής και τη διασφάλιση βακτηριοκτόνων ιδιοτήτων, αντίστοιχα. Στην συγκεκριμένη επιφάνεια σταγονίδια νερού που εκτοξεύεται προς την επιφάνεια θα αναπηδήσουν και θα κυλήσουν μακριά. Το σύστημα κάμερας υψηλής ταχύτητας

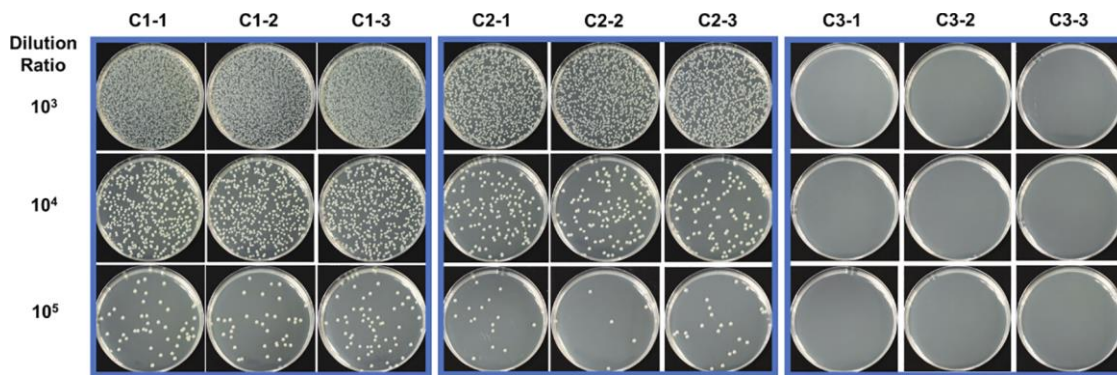
χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή της διαδικασίας πτώσης και αναπήδησης σταγονιδίων νερού όπως φαίνεται στο **Εικόνα 5.8**. Η υπερυδροφοβία της επιφάνειας κάνει τα διάσπαρτα σταγονίδια νερού να συγκεντρώνονται ξανά. Επιπλέον, η επιφάνεια παρουσίασε γωνίες επαφής πάνω από 150°, ανάλογα με την περιεκτικότητα σε νανοσωματίδια και σε διαφορετικού τύπου επιφάνειες (**Εικόνα 5.7**) καθώς η υπερυδροφόβη επικάλυψη που περιείχε και τρικλοζάνη είναι κατάλληλη για μια ποικιλία υποστρωμάτων, όπως ύφασμα, ξύλο, γυαλί και κράμα τιτανίου, σε υλικά δηλαδή που χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε συσκευασίες τροφίμων. Επιπλέον, παρουσίασε εξαιρετικά αποτελέσματα αυτοκαθαρισμού (**Εικόνα 5.10**) και αντιβακτηριαδικά λόγω της αποφυγής επικάλυψης και μικροβιολογικής μόλυνσης της επιφάνειας, αποτρέποντας την προσρόφηση πρωτεϊνών και υψηλή ανασταλτική αποτελεσματικότητα (99,98%) έναντι των βακτηρίων *Escherichia coli* (**Εικόνα 5.9**).



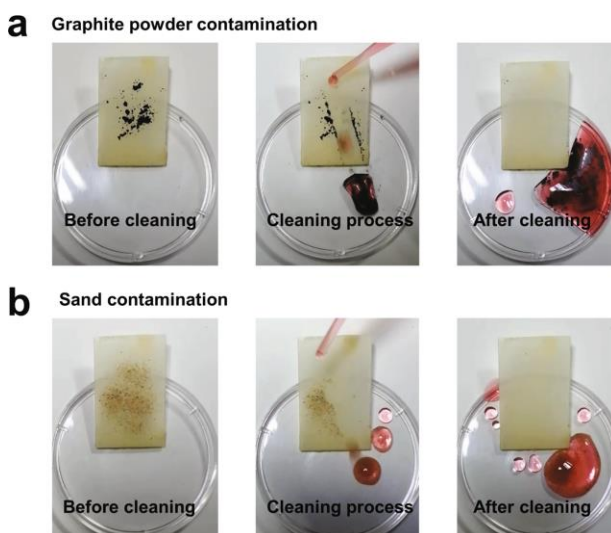
Εικόνα 5.7 Σταγονίδια νερού σε διαφορετικό υπόστρωμα μη επικαλυμμένο (α) και επικαλυμμένο με υπερυδροφόβη επικάλυψη που περιείχε και τρικλοζάνη (β) (Zhao, Xu and Hu, 2022).



Εικόνα 5.8 Ψεκασμός νερού στην επιφάνεια με υπερυδροφόβη επικάλυψη που περιείχε και τρικλοζάνη (α), αποτέλεσμα δοκιμής γωνίας ολίσθησης υπερυδροφόβης (β), διαδικασία πτώσης και αναπήδησης σταγονιδίων νερού που φωτογραφήθηκαν από σύστημα κάμερας υψηλής ταχύτητας (γ) (Zhao, Xu and Hu, 2022).



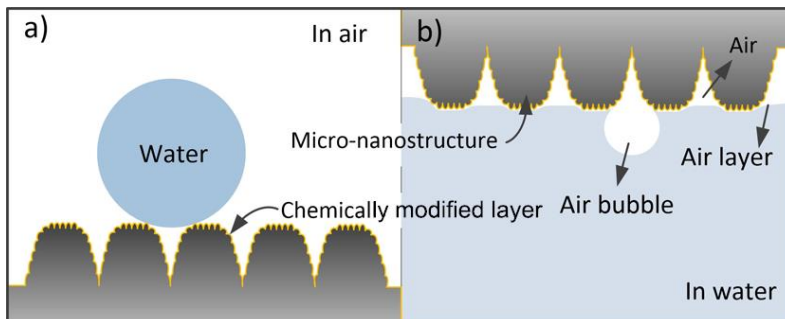
Εικόνα 5.9 Κατανομή αποικιών *Escherichia coli* σε μέσα καλλιέργειας διαφορετικών δειγμάτων. C1: Ti, C2: Ti/SH-Coating και C3: Ti/SH-Coating-Triclosan (Zhao, Xu and Hu, 2022).



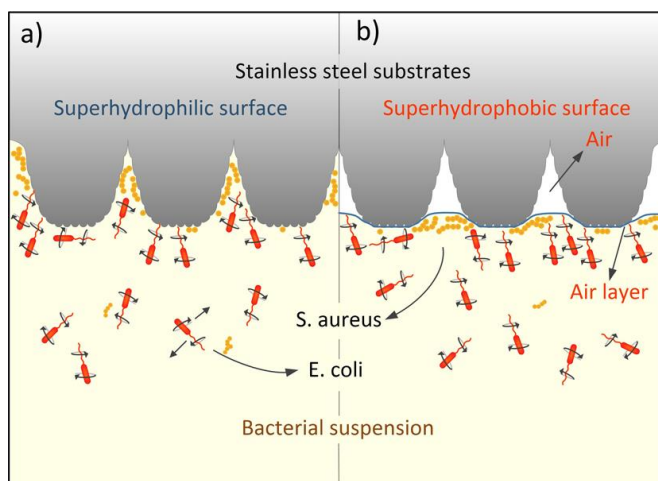
Εικόνα 5.10 Διαδικασίες αυτοκαθαρισμού υπερυδρόφωτων επιστρώσεων μετά από μόλυνση από σκόνη γραφίτη (α) και άμμο (β) (Zhao, Xu and Hu, 2022).

Πρόσφατα μια άλλη ερευνητική ομάδα (Pan *et al.*, 2019) κατασκεύασε υπερυδρόφοβο ανοξείδωτο χάλυβα κατεργάζοντάς τον με ένα σύστημα picosecond λέιζερ ώστε να δημιουργηθεί η πολύ τραχεία επιφάνεια και κατόπιν εμβαπτίζοντάς τον σε διάλυμα στεατικού οξέος για τη μείωση της επιφανειακής ενέργειας. Η υπερυδρόφοβη επιφάνεια μετά την κατεργασία απέκτησε γωνίες επαφής με το νερό 163° , ενώ ήταν ιδιαίτερα ανθεκτική στην προσκόλληση αρνητικών και θετικών κατά Gram βακτηρίων. Η υπερυδροφοβικότητα της επιφάνειας στον αέρα και η υπεραεροφιλικότητα κάτω από το νερό μπορούν να εξηγηθούν με το μοντέλο Cassie και παρουσιάζονται σχηματικά στην **Εικόνα 5.11**. Σε πειράματα που έγιναν δεν παρατηρήθηκε προσκόλληση των *E. coli* και *S. aureus* στις επιφάνειες. Στην **Εικόνα 5.12** παρουσιάζεται το διάγραμμα μηχανισμού προσκόλλησης βακτηρίων υπό (α) υπερυδρόφιλες

και (β) υπερυδροφικές συνθήκες. Οι υπερυδροφικές επιφάνειες από ανοξείδωτο χάλυβα με υφή λείζερ θα έχουν πρακτικές εφαρμογές σε πολλαπλούς τομείς μεταξύ άλλων και δοχεία τροφίμων.



Εικόνα 5.11 Απεικόνιση μηχανισμών υπερυδροφικών δειγμάτων (α) στον αέρα και (β) στο νερό (Pan et al., 2019).

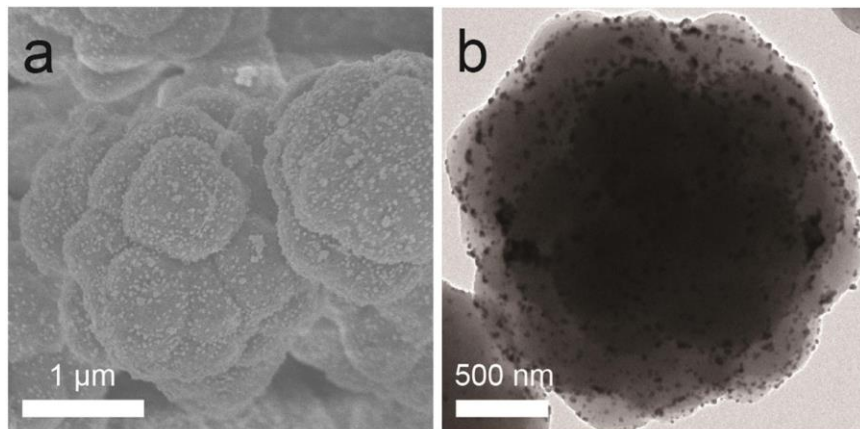


Εικόνα 5.12 Διάγραμμα μηχανισμού προσκόλλησης βακτηρίων σε (α) υπερυδροφικές και (β) υπερυδροφικές επιφάνειες (Pan et al., 2019).

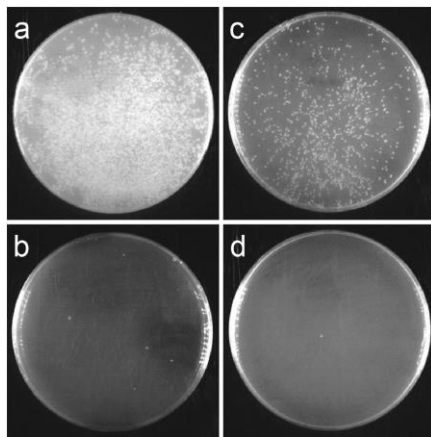
Στη μελέτη των (Liu et al., 2021b) υποστρώματα αλουμίνιου απέκτησαν υπερυδροφοβικότητα μετά από κατεργασία με τη χρήση πλάσματος. Οι δημιουργηθείσες επιφάνειες είχαν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες και αντοχή στα βακτήρια *E. coli* O157:H7 και *S. aureus*, μειώνοντας τη βακτηριακή πρόσφυση κατά > 99% σε σύγκριση με το καθαρό αλουμίνιο.

Οι (Li et al., 2022) παρασκεύασαν υπερυδροφική επικάλυψη αποτελούμενη από πολυμερή σωματίδια PSD (συμπολυμερές στυρολίου-διβινυλβενζολίου)/Ag. Τα συγκεκριμένα

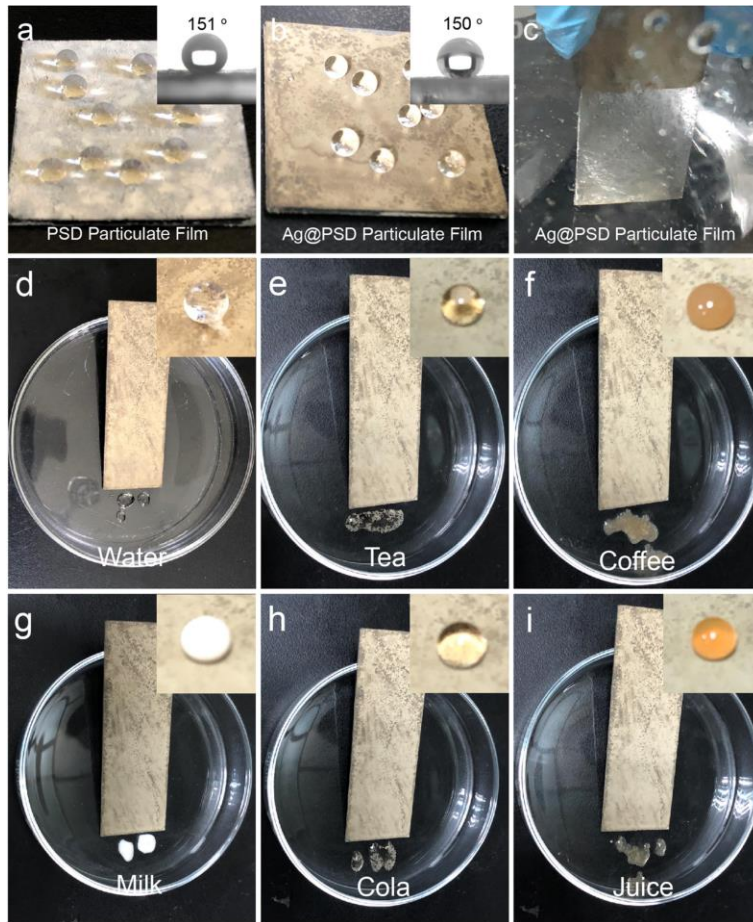
σωματίδια έμοιαζαν με βατόμυρο όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 5.13** και η γωνία επαφής τους βρέθηκε πάνω από 150° . Τα σωματίδια αποδείχθηκαν να έχουν ισχυρή αντιβακτηριδιακή δράση (**Εικόνα 5.14**). Εκτός από τις σταγόνες νερού, άλλα υγρά όπως τσάι, καφές, γάλα, κόλα και χυμός δοκιμάστηκαν πάνω στην αντιβακτηριδιακή υπερυδροφώδη επιφάνεια (**Εικόνα 5.15**) για να δοκιμαστεί η αντιρρυπαντική απόδοση και παρατηρήθηκε ότι τα υγρά σταγονίδια απομακρύνθηκαν εύκολα.



Εικόνα 5.13 Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σύνθετων σωματιδίων PSD/Ag: (α) εικόνα SEM και (β) εικόνα TEM (Li et al., 2022).



Εικόνα 5.14 Αντιβακτηριακή δράση σύνθετων σωματιδίων PSD/Ag κατά του E. coli. Το εναιώρημα αραιώθηκε σε 1/104: (α) PSD, (β) PSD/Ag; και 1/105: (γ) PSD, (δ) PSD/A (Li et al., 2022).



Εικόνα 5.15 Απεικόνιση των υπερυδρόφοβων επιφανειών, κατασκευασμένων από σωματίδια PSD (a) PSD/Ag (b) και καθρέφτη (c). Στις εικόνες (a) και (b) φαίνονται και οι αντίστοιχες γωνίες επαφής. Αντιρρυπαντική απόδοση υπερυδρόφοβων επιφανειών με “όψη” βατόμουρου όπως σωματίδια PSD/Ag σε (d) νερό, (e) τσάι, (f) καφέ, (g) γάλα, (h) κόλα, (i) χυμό (Li et al., 2022).

6 Συμπεράσματα

Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε αυτή τη διατριβή επικεντρώθηκε στη διερεύνηση των εφαρμογών των υπερυδροφόβων επικαλύψεων στις συσκευασίες τροφίμων. Μέσα από μια ολοκληρωμένη βιβλιογραφική ανασκόπηση, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα. Πρώτον, οι υπερυδροφόβες επικαλύψεις έχουν επιδείξει αξιοσημείωτες υδατοαπωθητικές ιδιότητες, αποτρέποντας αποτελεσματικά την απορρόφηση νερού και άλλων υδατικών ουσιών στα υλικά συσκευασίας τροφίμων. Αυτή η ιδιότητα συμβάλλει σημαντικά στη διατήρηση της ποιότητας των τροφίμων, στην πρόληψη της αλλοίωσης και στην παράταση της διάρκειας ζωής. Επιπλέον, έχει δείξει σημαντικά αποτελέσματα στη μείωση της σπατάλης τροφίμων και στην πρόληψη της μόλυνσης. Οι υπερυδροφόβες επικαλύψεις παρέχουν ένα προστατευτικό φράγμα κατά της μικροβιακής ανάπτυξης, αποτρέποντας την εισβολή μικροοργανισμών στις συσκευασίες τροφίμων. Αυτό το χαρακτηριστικό μειώνει τον κίνδυνο τροφιμογενών ασθενειών και μόλυνσης, μειώνοντας κατά συνέπεια τη σπατάλη τροφίμων σε όλη την αλυσίδα εφοδιασμού και διασφαλίζοντας την ασφάλεια των καταναλωτών βελτιώνοντας παράλληλα τη συνολική ποιότητα των τροφίμων.

Επιπλέον, ορισμένες από τις αναφερόμενες εφαρμογές προσφέρουν βιώσιμες λύσεις συσκευασίας. Οι υπερυδροφόβες επικαλύψεις παρέχουν ευκαιρίες για την ανάπτυξη φιλικών προς το περιβάλλον και βιώσιμων λύσεων συσκευασίας τροφίμων. Εξαλείφοντας την ανάγκη για πρόσθετα στρώματα συσκευασίας ή χημικά συντηρητικά, αυτές οι επικαλύψεις συμβάλλουν στη μείωση των πλαστικών απορριμμάτων και στην ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των συσκευασιών τροφίμων.

Από την ανακάλυψη του Wenzel σχετικά με τη συμπεριφορά διαβροχής επιφανειών, οι υπερυδροφόβες επιφάνειες στις συσκευασίες τροφίμων προσφέρουν σημαντικές ιδιότητες όπως αυτοκαθαρισμό, αντιρρύπανση και αντοχή στη διάβρωση. Επιπλέον, οι υπερυδροφόβες επιφάνειες μπορούν να μειώσουν τα υπολείμματα τροφίμων και να ελαχιστοποιήσουν το κόστος καθαρισμού και απολύμανσης του εξοπλισμού και των δοχείων παραγωγής τροφίμων. Κατά συνέπεια, πολυάριθμες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη χρήση υπερυδροφόβων επιφανειών και επικαλύψεων στις συσκευασίες τροφίμων για τη μείωση της σπατάλης

τροφίμων. Ορισμένες μελέτες έχουν επίσης διερευνήσει την ικανότητά τους να μειώνουν τη βακτηριακή πρόσφυση και τις επιθυμητές ιδιότητές τους, όπως αυτοκαθαρισμό, αντιρρύπανση και αντοχή στη διάβρωση, καθιστώντας τα κατάλληλα για διάφορες εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων.

Ωστόσο, οι περισσότερες από αυτές τις μελέτες είναι ποιοτικές, αποδεικνύοντας κυρίως τη μείωση της σπατάλης τροφίμων με τη χρήση υδρόφοβων επιφανειών για την τοποθέτηση υγρών τροφίμων σε μια κεκλιμένη επιφάνεια ή το άδειασμα του περιεχομένου ενός υδρόφοβου δοχείου. Λίγες μελέτες έχουν εξετάσει ιδιότητες που σχετίζονται με τη συσκευασία, όπως αντοχή, ελαστικότητα, αντοχή στη θερμότητα, διαπερατότητα αέρα και υγρασίας, χημική και μηχανική αντοχή και τοξικότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται.

Ενώ η εφαρμογή υδρόφοβων επικαλύψεων για συσκευασίες τροφίμων δείχνει πολλά υποσχόμενη και έχει οδηγήσει σε πολλά ερευνητικά άρθρα που δημοσιεύθηκαν τα τελευταία χρόνια, απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την εφαρμογή στην πραγματική ζωή. Μια σημαντική πρόκληση είναι η ασθενής ανθεκτικότητα των υδρόφοβων επιστρώσεων και επιφανειών, η οποία απαιτεί περαιτέρω έρευνα για την ενίσχυση της μηχανικής αντοχής και της αντοχής στην τριβή και την αναδίπλωση. Για πρακτικές εφαρμογές, τα υδρόφοβα υλικά συσκευασίας θα πρέπει να έχουν επαρκή μηχανική αντοχή για να συγκρατούν τα τρόφιμα και να αντέχουν τις δυνάμεις που ασκούνται κατά τη μεταφορά και το χειρισμό. Ωστόσο, λίγες μελέτες έχουν αναφέρει τις μηχανικές ιδιότητες των υδρόφοβων υλικών συσκευασίας, όπως το μέτρο του Young και την αντοχή σε εφελκυσμό.

Επιπλέον, υπάρχει έλλειψη αξιολόγησης σχετικά με την αλληλεπίδραση μεταξύ της περιεκτικότητας σε τρόφιμα και των υδρόφοβων υλικών υπό ρεαλιστικές συνθήκες, ιδιαίτερα όσον αφορά την ασφάλεια των υλικών επικάλυψης που μπορεί να διαρρεύσουν στα τρόφιμα. Είναι σημαντικό να αξιολογηθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ υδρόφοβων υλικών και περιεχομένου τροφίμων υπό ρεαλιστικές συνθήκες, συμπεριλαμβανομένης της μακροχρόνιας συμπεριφοράς έκπλυσης, της βιοσυμβατότητας και της χρήσης περιβαλλοντικά ασφαλών υλικών. Απαιτούνται λεπτομερείς μελέτες για τη διερεύνηση της μακροχρόνιας συμπεριφοράς έκπλυσης, της βιοσυμβατότητας και των αλληλεπιδράσεων με πραγματικές μήτρες τροφίμων πιθανών

υδροφόβων επικαλύψεων για τη συσκευασία τροφίμων. Τέτοιες μελέτες θα πρέπει να υπερβαίνουν τις ιδανικές συνθήκες (π.χ. καθαρό νερό ή διαλύματα με ποικίλες τιμές pH) και να λαμβάνουν υπόψη τα πολύπλοκα μείγματα φυσικών και συνθετικών χημικών ουσιών που συνήθως βρίσκονται στα τρόφιμα. Αυτές οι ολοκληρωμένες αξιολογήσεις ασφάλειας στοχεύουν στην αξιολόγηση της πιθανής μετανάστευσης των συστατικών της επικάλυψης στα τρόφιμα και των επιπτώσεών τους στην ανθρώπινη υγεία. Με αυτόν τον τρόπο, θα διασφαλίζεται η συμμόρφωση με τους κανονισμούς ασφάλειας και επιφανειών. Αυτή η εκτεταμένη έρευνα θα διασφαλίσει ότι οι υδροφόβες επικαλύψεις που χρησιμοποιούνται στις συσκευασίες τροφίμων συμμορφώνονται με τους σχετικούς κανονισμούς και πρότυπα για υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα.

Συμπερασματικά, η μεγαλύτερη πρόκληση στην οποία απαιτείται περαιτέρω έρευνα είναι στην επίτευξη εφαρμογών βιομηχανικής κλίμακας με πλήρη χρήση υπερυδροφόβων επικαλύψεων στη βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων. Οι προσπάθειες θα πρέπει να κατευθύνονται προς την ανάπτυξη επεκτάσιμων και οικονομικά αποδοτικών διαδικασιών παραγωγής. Αυτό θα επέτρεπε την ευρεία υιοθέτηση αυτών των επικαλύψεων και την ενσωμάτωσή τους στα υπάρχοντα συστήματα συσκευασίας. Επιπροσθέτως, απαραίτητο για την συνεχόμενη βελτίωση αποτελεί η συνεργασία μεταξύ επιστημόνων, μηχανικών και επαγγελματιών του κλάδου για να ξεπεραστούν οι προκλήσεις και να αναπτυχθούν βελτιστοποιημένες υπερυδροφόβες επικαλύψεις που πληρούν τις αυστηρές απαιτήσεις της συσκευασίας τροφίμων. Τέλος, και πολύ σημαντικό είναι η αντίληψη και η αποδοχή των καταναλωτών. Η αξιολόγηση της αντίληψης και της αποδοχής των καταναλωτών για τις υπερυδροφόβες συσκευασίες είναι ζωτικής σημασίας για την επιτυχή υιοθέτηση της αγοράς. Η διεξαγωγή μελετών καταναλωτών για την κατανόηση των προτιμήσεων, των στάσεων και των αντιληπτών οφελών μπορεί να βοηθήσει στη διαμόρφωση μελλοντικών στρατηγικών συσκευασίας και στην αντιμετώπιση πιθανών εμποδίων στην υιοθέτηση.

7 Βιβλιογραφία

- Ackerley, N., Sertkaya, A. and Lange, R. (2010) 'Food Transportation Safety: Characterizing Risks and Controls by Use of Expert Opinion', *Food Protection Trends*, 30(4), pp. 212–222.
- Agbe, H. *et al.* (2020) 'Silver-Polymethylhydrosiloxane Nanocomposite Coating on Anodized Aluminum with Superhydrophobic and Antibacterial Properties', *ACS Applied Bio Materials*, 3(7), pp. 4062–4073. doi: 10.1021/acsabm.0c00159.
- Agbe, H., Sarkar, D. K. and Chen, X. G. (2020) 'Tunable superhydrophobic aluminum surfaces with anti-biofouling and antibacterial properties', *Coatings*, 10(10), pp. 1–10. doi: 10.3390/coatings10100982.
- Arminger, B. *et al.* (2019) 'Facile preparation of superhydrophobic wood surfaces: Via spraying of aqueous alkyl ketene dimer dispersions', *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, 9(42), pp. 24357–24367. doi: 10.1039/c9ra03700d.
- Aviat, F. *et al.* (2020) 'Comparative study of microbiological transfer from four materials used in direct contact with apples', *International Journal of Food Microbiology*. Elsevier, 333(July), p. 108780. doi: 10.1016/j.ijfoodmicro.2020.108780.
- Axelsson, L. *et al.* (2013) 'Cleaning of conveyor belt materials using ultrasound in a thin layer of water', *Journal of Food Protection*. Elsevier Masson SAS, 76(8), pp. 1401–1407. doi: 10.4315/0362-028X.JFP-12-563.
- Bai, Y. *et al.* (2021) 'Recent progresses of superhydrophobic coatings in different application fields: An overview', *Coatings*, 11(2), pp. 1–30. doi: 10.3390/coatings11020116.
- Bakhtiary, F. *et al.* (2016) 'Evaluation of Bacterial Contamination Sources in Meat Production Line', *Journal of Food Quality*, 39(6), pp. 750–756. doi: 10.1111/jfq.12243.
- Balu, B., Breedveld, V. and Hess, D. W. (2008) 'Fabrication of "roll-off" and "sticky" superhydrophobic cellulose surfaces-via plasma processing', *Langmuir*, 24(9), pp. 4785–4790. doi: 10.1021/la703766c.
- Barish, J. A. and Goddard, J. M. (2013) 'Anti-fouling surface modified stainless steel for food processing', *Food and Bioproducts Processing*. Institution of Chemical Engineers, 91(4), pp. 352–361. doi: 10.1016/j.fbp.2013.01.003.
- Barkocy-Gallagher, G. A. *et al.* (2001) 'Genotypic Analyses of Escherichia coli O157:H7 and O157 Nonmotile Isolates Recovered from Beef Cattle and Carcasses at Processing Plants in the Midwestern States of the United States', *Applied and Environmental Microbiology*, 67(9), pp. 3810–3818. doi: 10.1128/AEM.67.9.3810-3818.2001.
- Bixler, G. D. and Bhushan, B. (2012) 'Bioinspired rice leaf and butterfly wing surface structures combining shark skin and lotus effects', *Soft Matter*, 8(44), pp. 11271–11284. doi: 10.1039/c2sm26655e.
- Boersig, M. R. and Cliver, D. O. (2010) 'The Role of Pallets in Microbial Food Safety', *Food Protection Trends*, 30(10), pp. 576–579.
- Buchholz, A. L. *et al.* (2012) 'Quantitative transfer of escherichia coli O157: H7 To equipment during small-scale production of fresh-cut leafy greens', *Journal of Food Protection*. Elsevier Masson SAS, 75(7), pp. 1184–1197. doi: 10.4315/0362-028X.JFP-11-489.
- Byrne, C. M. *et al.* (2000) 'The effects of preslaughter washing on the reduction of Escherichia coli O157:H7 transfer from cattle hides to carcasses during slaughter', *Letters in Applied Microbiology*, 30(2),

pp. 142–145. doi: 10.1046/j.1472-765x.2000.00689.x.

Cai, R. *et al.* (2018) 'Environmentally Friendly Super-Water-Repellent Fabrics Prepared from Water-Based Suspensions', *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(18), pp. 15346–15351. doi: 10.1021/acsami.8b02707.

Cassie, A. B. D. and Baxter, S. (1945) 'Large contact angles of plant and animal surfaces', *Nature*, 155(3923), pp. 21–22. doi: 10.1038/155021a0.

Cassie, B. D. (1944) 'Wettability of porous surfaces', (5), pp. 546–551.

Cataldi, P., Profaizer, M. and Bayer, I. S. (2019) 'Preventing Water-Induced Mechanical Deterioration of Cardboard by a Sequential Polymer Treatment', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58(16), pp. 6456–6465. doi: 10.1021/acs.iecr.9b00712.

Van Cauteren, D. *et al.* (2017) 'Estimated Annual Numbers of Foodborne Pathogen – Associated', *Emerging Infectious Diseases*, 23(9), pp. 1486–1492.

Celik, N. *et al.* (2021) 'Waxing the soot: Practical fabrication of all-organic superhydrophobic coatings from candle soot and carnauba wax', *Progress in Organic Coatings*. Elsevier B.V., 153(July 2020), p. 106169. doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106169.

Chau, M. L. *et al.* (2017) 'Group B Streptococcus infections caused by improper sourcing and handling of fish for raw consumption, Singapore, 2015–2016', *Emerging Infectious Diseases*, 23(12), pp. 1982–1990. doi: 10.3201/eid2312.170596.

Cherif-Antar, A. *et al.* (2016) 'Diversity and biofilm-forming capability of bacteria recovered from stainless steel pipes of a milk-processing dairy plant', *Dairy Science and Technology*, 96(1), pp. 27–38. doi: 10.1007/s13594-015-0235-4.

Choi, D. *et al.* (2017) 'Facile and cost-effective fabrication of patternable superhydrophobic surfaces via salt dissolution assisted etching', *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 393, pp. 449–456. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.10.057.

Chu, Z. and Seeger, S. (2014) 'Superamphiphobic surfaces', *Chemical Society Reviews*, 43(8), pp. 2784–2798. doi: 10.1039/c3cs60415b.

Chytiri, S. *et al.* (2004) 'Microbiological, chemical and sensory assessment of iced whole and filleted aquacultured rainbow trout', *Food Microbiology*, 21(2), pp. 157–165. doi: 10.1016/S0740-0020(03)00059-5.

D'Amico, D. J., Groves, E. and Donnelly, C. W. (2008) 'Low incidence of foodborne pathogens of concern in raw milk utilized for farmstead cheese production', *Journal of Food Protection*, 71(8), pp. 1580–1589. doi: 10.4315/0362-028X-71.8.1580.

Dallaire, R. *et al.* (2006) 'Monitoring the microbial populations and temperatures of fresh broccoli from harvest to retail display', *Journal of Food Protection*, 69(5), pp. 1118–1125. doi: 10.4315/0362-028X-69.5.1118.

Davis, A. *et al.* (2018) 'Environmentally Benign Production of Stretchable and Robust Superhydrophobic Silicone Monoliths', *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(3), pp. 2907–2917. doi: 10.1021/acsami.7b15088.

Ding, T. *et al.* (2013) 'Risk assessment for *Listeria monocytogenes* on lettuce from farm to table in

- Korea', *Food Control*. Elsevier Ltd, 30(1), pp. 190–199. doi: 10.1016/j.foodcont.2012.07.014.
- Dourou, D. *et al.* (2011) 'Attachment and biofilm formation by *Escherichia coli* O157:H7 at different temperatures, on various food-contact surfaces encountered in beef processing', *International Journal of Food Microbiology*, 149(3), pp. 262–268. doi: 10.1016/j.ijfoodmicro.2011.07.004.
- Elder, R. O. *et al.* (2000) 'Correlation of enterohemorrhagic *Escherichia coli* O157 prevalence in feces, hides, and carcasses of beef cattle during processing', *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 97(7), pp. 2999–3003. doi: 10.1073/pnas.97.7.2999.
- Esmaeili, A. R., Mir, N. and Mohammadi, R. (2020) 'A facile, fast, and low-cost method for fabrication of micro/nano-textured superhydrophobic surfaces', *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier Inc., 573, pp. 317–327. doi: 10.1016/j.jcis.2020.04.027.
- Faour-Klingbeil, D. *et al.* (2016) 'Understanding the routes of contamination of ready-to-eat vegetables in the Middle East', *Food Control*. Elsevier Ltd, 62, pp. 125–133. doi: 10.1016/j.foodcont.2015.10.024.
- Feng, X. and Jiang, L. (2006) 'Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces', *Advanced Materials*, 18(23), pp. 3063–3078. doi: 10.1002/adma.200501961.
- de Freitas, C. A. S. *et al.* (2019) 'Carnauba wax uses in food – A review', *Food Chemistry*. Elsevier, 291(December 2018), pp. 38–48. doi: 10.1016/j.foodchem.2019.03.133.
- Garg, P. *et al.* (2017) 'Influence of nanotechnology and the role of nanostructures in biomimetic studies and their potential applications', *Biomimetics*, 2(2). doi: 10.3390/biomimetics2020007.
- Ge, M. *et al.* (2020) 'A "pDMS-in-water" emulsion enables mechanochemically robust superhydrophobic surfaces with self-healing nature', *Nanoscale Horizons*, 5(1), pp. 65–73. doi: 10.1039/c9nh00519f.
- Ghasemi, A. and Niakousari, M. (2020) 'Superwettability-based systems: Basic concepts, recent trends and future prospects for innovation in food engineering', *Trends in Food Science and Technology*. Elsevier Ltd, 104(July), pp. 27–36. doi: 10.1016/j.tifs.2020.07.027.
- Ghasemlou, M. *et al.* (2019) 'Bio-inspired sustainable and durable superhydrophobic materials: From nature to market', *Journal of Materials Chemistry A*. Royal Society of Chemistry, 7(28), pp. 16643–16670. doi: 10.1039/c9ta05185f.
- Gong, D. *et al.* (2016) 'Robust and Stable Transparent Superhydrophobic Polydimethylsiloxane Films by Duplicating via a Femtosecond Laser-Ablated Template', *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(27), pp. 17511–17518. doi: 10.1021/acsami.6b03424.
- Gormley, F. J. *et al.* (2011) 'A 17-year review of foodborne outbreaks: Describing the continuing decline in England and Wales (1992–2008)', *Epidemiology and Infection*, 139(5), pp. 688–699. doi: 10.1017/S0950268810001858.
- Gowda, T. K. G. M. *et al.* (2017) 'Occurrence and antibiotic susceptibility of listeria species and staphylococcus aureus in cattle Slaughterhouses of Kerala, South India', *Foodborne Pathogens and Disease*, 14(10), pp. 573–579. doi: 10.1089/fpd.2017.2293.
- Gudbjörnsdóttir, B. *et al.* (2004) 'The incidence of *Listeria monocytogenes* in meat, poultry and seafood plants in the Nordic countries', *Food Microbiology*, 21(2), pp. 217–225. doi: 10.1016/S0740-0020(03)00012-1.
- Havelaar, A. H. *et al.* (2015) 'World Health Organization Global Estimates and Regional Comparisons of

the Burden of Foodborne Disease in 2010', *PLoS Medicine*, 12(12), pp. 1–23. doi: 10.1371/journal.pmed.1001923.

Herrera, F. C. *et al.* (2006) 'Occurrence of foodborne pathogenic bacteria in retail prepackaged portions of marine fish in Spain', *Journal of Applied Microbiology*, 100(3), pp. 527–536. doi: 10.1111/j.1365-2672.2005.02848.x.

Hooda, A. *et al.* (2020) 'A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings', *Progress in Organic Coatings*. Elsevier, 142(October 2019), p. 105557. doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.105557.

Hu, Z. *et al.* (2009) 'Water resistance improvement of paper by superhydrophobic modification with microsized CaCO₃ and fatty acid coating', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 351(1–3), pp. 65–70. doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.09.036.

Hutchison, M. L. *et al.* (2007) 'Implementation of compulsory hazard analysis critical control point system and its effect on concentrations of carcass and environmental surface bacterial indicators in United Kingdom red meat slaughterhouses', *Journal of Food Protection*. Elsevier Masson SAS, 70(7), pp. 1633–1639. doi: 10.4315/0362-028X-70.7.1633.

Jayarao, B. M. and Wang, L. (1999) 'A study on the prevalence of gram-negative bacteria in bulk tank milk', *Journal of Dairy Science*. Elsevier, 82(12), pp. 2620–2624. doi: 10.3168/jds.S0022-0302(99)75518-9.

Kim, J. K. and Harrison, M. A. (2008) 'Transfer of Escherichia coli O157:H7 to romaine lettuce due to contact water from melting ice', *Journal of Food Protection*. Elsevier Masson SAS, 71(2), pp. 252–256. doi: 10.4315/0362-028X-71.2.252.

Kim, S. Y. *et al.* (2012) 'Efficacies of Cleaning Methods for Decontaminating *Vibrio parahaemolyticus* on the Surfaces of Cutting Boards Cross-Contaminated from Grated Fish Fillet', *Journal of Food Safety*, 32(4), pp. 459–466. doi: 10.1111/jfs.12005.

Kusumaningrum, H. D. *et al.* (2003) 'Survival of foodborne pathogens on stainless steel surfaces and cross-contamination to foods', *International Journal of Food Microbiology*, 85(3), pp. 227–236. doi: 10.1016/S0168-1605(02)00540-8.

Lau, C., Butenhoff, J. L. and Rogers, J. M. (2004) 'The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives', *Toxicology and Applied Pharmacology*, 198(2), pp. 231–241. doi: 10.1016/j.taap.2003.11.031.

Li, H. *et al.* (2019) 'Fabrication of food-safe superhydrophobic cellulose paper with improved moisture and air barrier properties', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier, 211(January), pp. 22–30. doi: 10.1016/j.carbpol.2019.01.107.

Li, J. *et al.* (2021) 'All-natural superhydrophobic coating for packaging and blood-repelling materials', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 410(October 2020), p. 128347. doi: 10.1016/j.cej.2020.128347.

Li, W., Zhan, Y. and Yu, S. (2021) 'Applications of superhydrophobic coatings in anti-icing: Theory, mechanisms, impact factors, challenges and perspectives', *Progress in Organic Coatings*. Elsevier B.V., 152(September 2020), p. 106117. doi: 10.1016/j.porgcoat.2020.106117.

Li, X. *et al.* (2019) 'Facile and scalable fabrication of superhydrophobic and superoleophilic PDMS-co-

- PMHS coating on porous substrates for highly effective oil/water separation', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 358(June 2018), pp. 1101–1113. doi: 10.1016/j.cej.2018.10.097.
- Li, Y. *et al.* (2018) 'Bio-inspired Edible Superhydrophobic Interface for Reducing Residual Liquid Food', *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(9), pp. 2143–2150. doi: 10.1021/acs.jafc.7b05915.
- Li, Z. *et al.* (2022) 'Facile preparation of raspberry-like mesoporous poly(styrene-co-divinylbenzene)/Ag composite particles for antibacterial superhydrophobic surfaces and liquid marbles', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Elsevier B.V., 635(November 2021), p. 128014. doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.128014.
- Liu, B. Y. *et al.* (2019) 'Fabrication of superhydrophobic coatings with edible materials for super-repelling non-Newtonian liquid foods', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 371(December 2018), pp. 833–841. doi: 10.1016/j.cej.2019.03.222.
- Liu, F., Sun, F. and Pan, Q. (2014) 'Highly compressible and stretchable superhydrophobic coating inspired by bio-adhesion of marine mussels', *Journal of Materials Chemistry A*, 2(29), pp. 11365–11371. doi: 10.1039/c4ta01552e.
- Liu, S. *et al.* (2020) 'Dual-Functional, Superhydrophobic Coatings with Bacterial Anticontact and Antimicrobial Characteristics', *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(19), pp. 21311–21321. doi: 10.1021/acsami.9b18928.
- Liu, S. *et al.* (2021a) 'Development of durable and superhydrophobic nanodiamond coating on aluminum surfaces for improved hygiene of food contact surfaces', *Journal of Food Engineering*. Elsevier Ltd, 298(June 2020), p. 110487. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2021.110487.
- Liu, S. *et al.* (2021b) 'Development of durable and superhydrophobic nanodiamond coating on aluminum surfaces for improved hygiene of food contact surfaces', *Journal of Food Engineering*. Elsevier Ltd, 298(January), p. 110487. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2021.110487.
- Long, J. *et al.* (2015) 'Superhydrophobic surfaces fabricated by femtosecond laser with tunable water adhesion: From lotus leaf to rose petal', *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(18), pp. 9858–9865. doi: 10.1021/acsami.5b01870.
- Lozhechnikova, A. *et al.* (2017) 'Surfactant-free carnauba wax dispersion and its use for layer-by-layer assembled protective surface coatings on wood', *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 396, pp. 1273–1281. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.132.
- Matthews, K. R. (2013) 'Sources of enteric pathogen contamination of fruits and vegetables: Future directions of research', *Stewart Postharvest Review*, 9(1). doi: 10.2212/spr.2013.1.2.
- Milionis, A., Loth, E. and Bayer, I. S. (2016) 'Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials', *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier B.V., 229, pp. 57–79. doi: 10.1016/j.cis.2015.12.007.
- Morrisette, J. M. *et al.* (2018) 'A methodology to produce eco-friendly superhydrophobic coatings produced from all-water-processed plant-based filler materials', *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 20(22), pp. 5169–5178. doi: 10.1039/c8gc02439a.
- Naderizadeh, S. *et al.* (2020) 'Bioresin-based superhydrophobic coatings with reduced bacterial adhesion', *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier Inc., 574, pp. 20–32. doi: 10.1016/j.jcis.2020.04.031.

- Niu, Q. *et al.* (2016) 'Preparation and characterization of core-shell nanofibers by electrospinning combined with in situ UV photopolymerization', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 34, pp. 337–343. doi: 10.1016/j.jiec.2015.12.006.
- Nosonovsky, M. and Bhushan, B. (2008) 'Energy transitions in superhydrophobicity: Low adhesion, easy flow and bouncing', *Journal of Physics Condensed Matter*, 20(39). doi: 10.1088/0953-8984/20/39/395005.
- Nosonovsky, M. and Bhushan, B. (2009) 'Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering', *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. Elsevier Ltd, 14(4), pp. 270–280. doi: 10.1016/j.cocis.2009.05.004.
- Oh, J. K. *et al.* (2019) 'Modification of aluminum surfaces with superhydrophobic nanotextures for enhanced food safety and hygiene', *Food Control*. Elsevier, 96(July 2018), pp. 463–469. doi: 10.1016/j.foodcont.2018.10.005.
- Otitoju, T. A., Ahmad, A. L. and Ooi, B. S. (2017) 'Superhydrophilic (superwetting) surfaces: A review on fabrication and application', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 47, pp. 19–40. doi: 10.1016/j.jiec.2016.12.016.
- Pan, Q. *et al.* (2019) 'Picosecond Laser-Textured Stainless Steel Superhydrophobic Surface with an Antibacterial Adhesion Property', *Langmuir*, 35(35), pp. 11414–11421. doi: 10.1021/acs.langmuir.9b01333.
- Pang, X. *et al.* (2019) 'Biofilm formation of *Listeria monocytogenes* and its resistance to quaternary ammonium compounds in a simulated salmon processing environment', *Food Control*. Elsevier, 98(November 2018), pp. 200–208. doi: 10.1016/j.foodcont.2018.11.029.
- Park, S. *et al.* (2020) 'Nanoscale manufacturing as an enabling strategy for the design of smart food packaging systems', *Food Packaging and Shelf Life*. Elsevier Ltd, 26(March), p. 100570. doi: 10.1016/j.fpsl.2020.100570.
- Parvate, S., Dixit, P. and Chattopadhyay, S. (2020) 'Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment', *Journal of Physical Chemistry B*, 124(8), pp. 1323–1360. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b08567.
- Qasim, U. *et al.* (2021) 'Renewable cellulosic nanocomposites for food packaging to avoid fossil fuel plastic pollution: a review', *Environmental Chemistry Letters*. Springer International Publishing, 19(1), pp. 613–641. doi: 10.1007/s10311-020-01090-x.
- Razavi, S. M. R. *et al.* (2019) 'Environment-Friendly Antibiofouling Superhydrophobic Coatings', *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(17), pp. 14509–14520. doi: 10.1021/acssuschemeng.9b02025.
- Roach, P., Shirtcliffe, N. J. and Newton, M. I. (2008) 'Progress in superhydrophobic surface development', *Soft Matter*, 4(2), p. 224. doi: 10.1039/b712575p.
- Rouger, A., Tresse, O. and Zagorec, M. (2017) 'Bacterial contaminants of poultry meat: Sources, species, and dynamics', *Microorganisms*, 5(3). doi: 10.3390/microorganisms5030050.
- Ruzi, M., Celik, N. and Onses, M. S. (2022) 'Superhydrophobic coatings for food packaging applications: A review', *Food Packaging and Shelf Life*. Elsevier Ltd, 32(September 2021), p. 100823. doi: 10.1016/j.fpsl.2022.100823.

- Ryu, J. H. and Beuchat, L. R. (2005) 'Biofilm formation and sporulation by *Bacillus cereus* on a stainless steel surface and subsequent resistance of vegetative cells and spores to chlorine, chlorine dioxide, and a peroxyacetic acid-based sanitizer', *Journal of Food Protection*. Elsevier Masson SAS, 68(12), pp. 2614–2622. doi: 10.4315/0362-028X-68.12.2614.
- Sahoo, B. *et al.* (2018) 'Chemical and physical pathways for fabricating flexible superamphiphobic surfaces with high transparency', *Coatings*, 8(2). doi: 10.3390/coatings8020047.
- Scallan, E. *et al.* (2011) 'Foodborne illness acquired in the United States-Major pathogens', *Emerging Infectious Diseases*, 17(1), pp. 7–15. doi: 10.3201/eid1701.P11101.
- Schutzius, T. M. *et al.* (2013) 'Water-based, nonfluorinated dispersions for environmentally benign, large-area, superhydrophobic coatings', *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(24), pp. 13419–13425. doi: 10.1021/am4043307.
- Seth, M. and Jana, S. (2022) 'Development of superhydrophobic coating from biowaste and natural wax', *Materials Today: Proceedings*. Elsevier Ltd, 52, pp. 1422–1428. doi: 10.1016/j.matpr.2021.11.159.
- Sharma, M. and Anand, S. K. (2002) 'Characterization of constitutive microflora of biofilms in dairy processing lines', *Food Microbiology*, 19(6), pp. 627–636. doi: 10.1006/fmic.2002.0472.
- Shen, T. *et al.* (2020) 'Preparation of edible non-wettable coating with soybean wax for repelling liquid foods with little residue', *Materials*, 13(15). doi: 10.3390/ma13153308.
- Soon, J. M., Brazier, A. K. M. and Wallace, C. A. (2020) 'Determining common contributory factors in food safety incidents – A review of global outbreaks and recalls 2008–2018', *Trends in Food Science and Technology*. Elsevier, 97(June 2019), pp. 76–87. doi: 10.1016/j.tifs.2019.12.030.
- Sudheesh, P. S. *et al.* (2013) 'Evaluation of food contact surface contamination and the presence of pathogenic bacteria in seafood retail outlets in the Sultanate of Oman', *Advance Journal of Food Science and Technology*, 5(2), pp. 77–83. doi: 10.19026/ajfst.5.3223.
- Sun, M. *et al.* (2005) 'Artificial lotus leaf by nanocasting', *Langmuir*, 21(19), pp. 8978–8981. doi: 10.1021/la050316q.
- Tian, X. *et al.* (2019) 'Self-Limiting Processes in the Flame-Based Fabrication of Superhydrophobic Surfaces from Silicones', *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(32), pp. 29231–29241. doi: 10.1021/acsami.9b08199.
- Torun, I. and Onses, M. S. (2017) 'Robust superhydrophobicity on paper: Protection of spray-coated nanoparticles against mechanical wear by the microstructure of paper', *Surface and Coatings Technology*. Elsevier B.V., 319, pp. 301–308. doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.04.009.
- Tripathy, A. *et al.* (2017) 'Enhancing the Bactericidal Efficacy of Nanostructured Multifunctional Surface Using an Ultrathin Metal Coating', *Langmuir*, 33(44), pp. 12569–12579. doi: 10.1021/acs.langmuir.7b02291.
- Tutenel, A. V. *et al.* (2003) 'Molecular characterization of *Escherichia coli* O157 contamination routes in a cattle slaughterhouse', *Journal of Food Protection*. Elsevier Masson SAS, 66(9), pp. 1564–1569. doi: 10.4315/0362-028X-66.9.1564.
- Waak, E., Tham, W. and Danielsson-Tham, M. L. (2002) 'Prevalence and fingerprinting of *Listeria monocytogenes* strains isolated from raw whole milk in farm bulk tanks and in dairy plant receiving

- tanks', *Applied and Environmental Microbiology*, 68(7), pp. 3366–3370. doi: 10.1128/AEM.68.7.3366-3370.2002.
- Wang, D., Huang, J. and Guo, Z. (2020) 'Tomato-lotus inspired edible superhydrophobic artificial lotus leaf', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier, 400(June), p. 125883. doi: 10.1016/j.cej.2020.125883.
- Wang, F. *et al.* (2021) 'Eco-friendly and superhydrophobic nano-starch based coatings for self-cleaning application and oil-water separation', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd, 271(July), p. 118410. doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118410.
- Wang, W. *et al.* (2016) 'Superhydrophobic Coatings with Edible Materials', *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(29), pp. 18664–18668. doi: 10.1021/acsami.6b06958.
- Wei, Z. *et al.* (2020) 'Biodegradable poly(butylene succinate) nanofibrous membrane treated with oxygen plasma for superhydrophilicity', *Surface and Coatings Technology*. Elsevier, 381(September 2019), p. 125147. doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.125147.
- Williams, H. *et al.* (2020) 'Avoiding food becoming waste in households – The role of packaging in consumers' practices across different food categories', *Journal of Cleaner Production*, 265. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121775.
- Xu, S. *et al.* (2019) 'Fabrication of superhydrophobic green surfaces with good self-cleaning, chemical stability and anti-corrosion properties', *Journal of Materials Science*. Springer US, 54(19), pp. 13006–13016. doi: 10.1007/s10853-019-03789-x.
- Yan, Y. Y., Gao, N. and Barthlott, W. (2011) 'Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces', *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier B.V., 169(2), pp. 80–105. doi: 10.1016/j.cis.2011.08.005.
- Yoon, S. H. *et al.* (2014) 'Superhydrophobic and superhydrophilic nanocomposite coatings for preventing Escherichia coli K-12 adhesion on food contact surface', *Journal of Food Engineering*. Elsevier Ltd, 131, pp. 135–141. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2014.01.031.
- Zarei, M., Maktabi, S. and Ghorbanpour, M. (2012) 'Prevalence of listeria monocytogenes, vibrio parahaemolyticus, staphylococcus aureus, and salmonella spp. in seafood products using multiplex polymerase chain reaction', *Foodborne Pathogens and Disease*, 9(2), pp. 108–112. doi: 10.1089/fpd.2011.0989.
- Zeng, W. *et al.* (2014) 'Growth of Escherichia coli O157:H7 and Listeria monocytogenes in packaged fresh-cut romaine mix at fluctuating temperatures during commercial transport, retail storage, and display', *Journal of Food Protection*, 77(2), pp. 197–206. doi: 10.4315/0362-028X.JFP-13-117.
- Zhang, C. *et al.* (2020) 'Constructing Mechanochemical Durable and Self-Healing Superhydrophobic Surfaces', *ACS Omega*, 5(2), pp. 986–994. doi: 10.1021/acsomega.9b03912.
- Zhang, W. *et al.* (2014) 'Fabrication of superhydrophobic paper surface via wax mixture coating', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 250, pp. 431–436. doi: 10.1016/j.cej.2014.04.050.
- Zhang, Y. *et al.* (2019) 'Functional food packaging for reducing residual liquid food: Thermo-resistant edible super-hydrophobic coating from coffee and beeswax', *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier Inc., 533, pp. 742–749. doi: 10.1016/j.jcis.2018.09.011.
- Zhang, Y. *et al.* (2020) 'Novel porous oil-water separation material with super-hydrophobicity and super-

oleophilicity prepared from beeswax, lignin, and cotton', *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 706, p. 135807. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135807.

Zhao, X., Khandoker, M. A. R. and Golovin, K. (2020) 'Non-Fluorinated Omniphobic Paper with Ultralow Contact Angle Hysteresis', *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(13), pp. 15748–15756. doi: 10.1021/acsami.0c01678.

Zhao, Y., Xu, T. and Hu, J. M. (2022) 'A robust, room-temperature curable and molecular-level superhydrophobic coating with excellent antibacterial and antifouling properties', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 450(P2), p. 136557. doi: 10.1016/j.cej.2022.136557.

Zheng, S. *et al.* (2021) 'A general strategy towards superhydrophobic self-cleaning and anti-corrosion metallic surfaces: An example with aluminum alloy', *Coatings*, 11(7). doi: 10.3390/coatings11070788.

Links

World Health Organization (WHO). (2020). Food safety [fact sheet]. <https://www.who.int/newsroom/factsheets/detail/food-safety>

Centers for Disease Control and Prevention (CDC). (2018). Burden of foodborne illness: Findings | Estimates of foodborne illness. <https://www.cdc.gov/foodborneburden/2011-foodborne-estimates.html>

World Health Organization (WHO). (2017). The burden of foodborne diseases in the WHO European region (2017). <https://www.euro.who.int/en/health-topics/disease-prevention/foodsafety/publications/2017/the-burden-of-foodborne-diseases-in-the-who-european-region-2017>

American Institute for Packaging and the Environment (AMERIPEN). (2018) QUANTIFYING THE VALUE OF PACKAGING AS A STRATEGY TO PREVENT FOOD WASTE IN AMERICA <https://foi.gov.il/sites/default/files/AMERIPEN-Quantifying%20the%20value%20of%20packaging-2018.pdf>

Food Wastage Footprint (FAO). (2013). Impacts on natural resources <https://www.fao.org/3/i3347e/i3347e.pdf?fbclid=IwAR0jDMd0JbulrY917Stlt4tvfwHJpSL9scOWjTQgMUCONwbHzWJtghnkNw>

Centers for Disease Control and Prevention (CDC). (2017). How food gets contaminated - The food production chain. <https://www.cdc.gov/foodsafety/production-chain.html>

UK Food Standards Agency. (2017). Avoiding cross-contamination. <https://www.food.gov.uk/safety-hygiene/avoiding-crosscontamination>

USDA. (2013). Be smart. Keep foods apart [fact sheet]. https://www.fsis.usda.gov/wps/portal/fsis/topics/food-safetyeducation/get-answers/food-safety-fact-sheets/safe-foodhandling/be-smart-keep-foods-apart/ct_index

Laughman, C. (2018). How food processors can fight cross-contamination. Food Engineering. <https://www.foodengineeringmag.com/articles/97333-how-food-processorscan-fight-cross-contamination?v=preview>

USDA. (2016). Cleanliness helps prevent foodborne illness [fact sheet].
https://www.fsis.usda.gov/wps/portal/fsis/topics/foodsafety-education/get-answers/food-safety-fact-sheets/safe-foodhandling/cleanliness-helps-prevent-foodborne-illness/ct_index