

# ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΟΞΙΝΗΣ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟ-ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΒΙΟ-ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΑ ΒΙΟΜΑΖΑ

Γ. Αντωνοπούλου<sup>1</sup>, Γ. Δημητρίλλος<sup>1</sup> και Γ.Λυμπεράτος<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ΙΤΕ-ΙΕΧΜΗ, οδός Σταδίου 1, Πλατάνι, Τ.Θ 1414, 26504, Πάτρα

<sup>2</sup>Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 15780, Αθήνα

[geogant@chemeng.upatras.gr](mailto:geogant@chemeng.upatras.gr)

*Λέξεις Κλειδιά:* Προεπεξεργασία, λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, λιγνίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, βιο-υδρογόνο, βιο-αιθανόλη

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελεί μια ελκυστική, εναλλακτική, ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, μηδενικού κόστους, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων, όπως το βιο-υδρογόνο και η βιο-αιθανόλη, δεύτερης γενιάς. Παρά το γεγονός ότι πρόκειται για υποσχόμενες τεχνολογίες, όλα τα είδη της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, πρέπει να τύχουν προεπεξεργασίας, προκειμένου να μπορούν να μετατραπούν περαιτέρω σε βιοκαύσιμα. Και αυτό γιατί, η λιγνίνη είναι συνδεδεμένη με τα δυο υδατανθρακικά πολυμερή (κυτταρίνη και ημικυτταρίνη), σχηματίζοντας ένα πολύπλοκο σύμπλοκο, όπου για τη διάσπασή του και τον ταυτόχρονο αποπολυμερισμό της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης, απαιτείται ένα στάδιο προεπεξεργασίας. Μεταξύ άλλων, η όξινη προεπεξεργασία έχει προταθεί ως αποτελεσματική μέθοδος κατεργασίας για την παραγωγή του βιο-υδρογόνου και της βιο-αιθανόλης, καθώς σε όξινο pH, λαμβάνει χώρα, διαλυτοποίηση σημαντικού ποσοστού της ημικυτταρίνης προς ζυμώσιμα σάκχαρα, τα οποία στη συνέχεια βιομετατρέπονται εύκολα από ζυμωτικούς μικροοργανισμούς. Μοναδικό μειονέκτημα της όξινης προεπεξεργασίας αποτελεί το γεγονός ότι η υδρόλυση της ημικυτταρίνης οδηγεί στο σχηματισμό ενώσεων όπως οι φουραλδεΐδες (φουρφοουράλη και υδροξυ-μεθυλ-φουρφοουράλη) και τα αλειφατικά οξέα (οξικό και μυρμηκικό οξύ), οι οποίες, ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους, μπορεί να έχουν παρεμποδιστική δράση στα βακτήρια και τις ζύμες, που χρησιμοποιούνται στις ζυμωτικές διεργασίες που ακολουθούν.

Στην παρούσα εργασία, όξινη προεπεξεργασία, μέσω της χρήσης ανόργανων οξέων ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  και  $HCl$ ), σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (2-20 g /100g ξηρού βάρους) και σε ήπιες συνθήκες (1h στους  $120^\circ C$ ), χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή υδρογόνου και βιο-αιθανόλης, από το υπόλειμμα της συγκομιδής του ηλίανθου. Ένας από τους βασικούς στόχους της εργασίας ήταν η αποτίμηση της επίδρασης της προεπεξεργασίας στη διαλυτοποίηση των υδατανθράκων, αλλά και στην περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Ο χαρακτηρισμός και η ανάλυση των προεπεξεργασμένων και μη δειγμάτων πραγματοποιήθηκε και με τεχνικές όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και η φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι κάθε είδος προεπεξεργασίας είχε διαφορετική επίδραση στη διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης, ενώ τα περισσότερα είδη προεπεξεργασίας δεν επηρέασαν την περιεκτικότητα σε λιγνίνη. Από τα εξετασθέντα δείγματα, σε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης οδήγησε η προεπεξεργασία με οξύ, στη μεγαλύτερη συγκέντρωση οξέος (20g  $H_2SO_4$  ή  $HCl$ /100g ξηρού βάρους βιομάζας). Επιπλέον πραγματοποιήθηκε η αποτίμηση της παραγωγής παρεμποδιστών όπως οι φουραλδεΐδες και τα αλειφατικά οξέα, στα προεπεξεργασμένα δείγματα.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η παραγωγή της βιο-αιθανόλης από τα όξινα προεπεξεργασμένα λιγνοκυτταρινούχα υποστρώματα, σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, στους 30°C, με τη χρήση της ζύμης *P. stipitis* και ταυτόχρονη ενζυμική υδρόλυση. Για την ενζυμική υδρόλυση, χρησιμοποιήθηκε το μίγμα των εμπορικών ενζύμων Celluclast 1.5L (Κυτταρινάση από το *Trichoderma reesei*, ATCC 26921) σε συγκέντρωση 40 FPU Celluclast /g ξηρού βάρους και Novozyme 188 (κελλοβιάση από τον *Aspergillus niger*). Τα πειράματα έδειξαν ότι η όξινη προκατεργασία ευνόησε την παραγωγή της αιθανόλης και μάλιστα, η προεπεξεργασία με HCl σε συγκέντρωση 10 και 20g/100g ξηρού βάρους, οδήγησε στη μεγαλύτερη απόδοση.

Επιπλέον, μελετήθηκε η ζυμωτική παραγωγή υδρογόνου από τα όξινα προεπεξεργασμένα υπολείμματα της συγκομιδής του ηλίανθου, σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, με χρήση μικτών μικροβιακών καλλιεργειών, στους 35°C. Η διεργασία έλαβε χώρα με ταυτόχρονη ενζυμική υδρόλυση, όπου χρησιμοποιήθηκε το μίγμα των εμπορικών ενζύμων, που περιγράφηκε παραπάνω. Επιπλέον, προσδιορίστηκαν τα μεταβολικά προϊόντα που παρήχθησαν κατά τη ζυμωτική διεργασία παραγωγής υδρογόνου και έγινε συσχέτιση της στοιχειομετρίας παραγωγής τους, με την αντίστοιχη του υδρογόνου.

Τα πειράματα έδειξαν ότι η μέθοδος προεπεξεργασίας που βρέθηκε να είναι βέλτιστη για την παραγωγή του υδρογόνου, δεν ήταν η βέλτιστη για την παραγωγή της αιθανόλης, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική αντοχή των χρησιμοποιούμενων ζυμών (βιο-αιθανόλη) και βακτηρίων (βιο-υδρογόνο), σε ενώσεις με παρεμποδιστική, προς αυτούς, δράση, οι οποίες απελευθερώνονται λόγω της όξινης προεπεξεργασίας.