



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΚΑΙ  
ΒΙΩΣΙΜΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΡΟΣ ΚΑΥΣΙΜΗ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΗΣ ΣΗΦΑΚΗ ΧΑΡΙΚΛΕΙΑΣ

## **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

**Αναπλ. Καθηγητής ΘΕΟΧΑΡΗΣ  
ΤΣΟΥΤΣΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)**

**Επ. Καθηγήτρια ΔΑΝΑΗ ΒΕΝΙΕΡΗ**

**Επ. Καθηγητής ΠΕΤΡΟΣ ΓΚΙΚΑΣ**

*ΧΑΝΙΑ, 2013*





*Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Θεοχάρη Τσούτσου κατά τη χρονική περίοδο Μαΐου- Νοεμβρίου 2013 στο Εργαστήριο Ανανεώσιμων και Βιώσιμων Ενεργειακών Συστημάτων του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος στο Πολυτεχνείο Κρήτης.*

*Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου, κ. Θεοχάρη Τσούτσο, για τη βοήθεια και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε τόσο κατά την πραγματοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας όσο και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Τις ευχαριστίες και την ευγνωμοσύνη μου θα ήθελα να απευθύνω στον καθηγητή κ. Πέτρο Γκίκα, για την αξιολόγηση της διπλωματικής εργασίας καθώς και τη συνεχή υποστήριξή του. Ευχαριστώ επίσης θερμά την καθηγήτρια κ. Δανάη Βενιέρη, για την προσεκτική ανάγνωση και αξιολόγηση της εργασίας μου.*

*Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω ξεχωριστά στον κ. Ιωάννη Κανάκη και την κ. Αριάδνη Παντίδου για τη συνεργασία, τις πολύτιμες υποδείξεις και την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.*

*Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος για την υπομονή, την καθοδήγηση και τις συμβουλές τους κατά τη διάρκεια του πειραματικού μέρους της παρούσας διπλωματικής εργασίας.*

*Τέλος, δε θα μπορούσα να παραλείψω την οικογένειά μου για την αγάπη, την υποστήριξη και την εμπιστοσύνη που εισπράττω καθημερινά καθώς επίσης και τους φίλους μου- ιδιαίτερα τη Μαρία Φαραζάκη και το Λεωνίδα Κουτσελλά- για την αμέριστη ηθική και ψυχολογική υποστήριξη και κατανόηση που έδειξαν στο σύνολο των χρόνων φοίτησης μου στα Χανιά.*

*Σηφάκη Χαρίκλεια  
Νοέμβριος, 2013*

# Περίληψη

---

Η κλιματική αλλαγή καθώς και οι σύγχρονες ενεργειακές προκλήσεις χρειάζεται να αντιμετωπιστούν με τον οραματισμό και την ανάπτυξη νέων εναλλακτικών τεχνολογιών. Τα τελευταία χρόνια, παρά το γεγονός ότι δεν υπάρχει συμφωνία ως προς το ρόλο των βιοκαυσίμων στις επιστημονικές κοινότητες, τα βιοκαύσιμα βρίσκονται σε σταθερά ανοδική πορεία και αναμένεται να είναι καθοριστικής σημασίας στον ενεργειακό χάρτη του μέλλοντος. Η αξιοποίηση βιομάζας προς τη ζυμωτική παραγωγή βιοκαυσίμων προϋποθέτει τη χαρτογράφηση των διαφόρων ειδών αυτής καθώς και τις κατάλληλες πειραματικές συνθήκες επεξεργασίας της.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η πειραματική μελέτη προεπεξεργασιών ενός ανανεώσιμου πόρου όπως το άχυρο βρώμης προς παραγωγή βιοαιθανόλης. Οι προεπεξεργασίες που εξετάστηκαν περιλαμβάνουν συνδυασμό φυσικοχημικών μεθόδων και ταυτόχρονη μελέτη παραμέτρων όπως η θερμοκρασία επεξεργασίας του δείγματος, το μέγεθος αυτού καθώς και η συγκέντρωση υδατικής αμμωνίας στο διάλυμα που δημιουργείται.

Τα αποτελέσματα από την έρευνα που πραγματοποιήθηκε έδειξαν πως η κοπή του υλικού με μηχανικά μέσα θεωρείται καθοριστικός παράγοντας σε οποιαδήποτε μέθοδο προεπεξεργασίας κι αν ακολουθεί. Επιπλέον, ο εμποτισμός του δείγματος με υδατική αμμωνία(μέθοδος SAA) και η χημική υδρόλυση αυτού με θειικό οξύ επιφέρουν-αν και σε ήπιες συνθήκες επεξεργασίας- απελευθέρωση αξιόλογων ποσοστών σακχάρων. Συγκεκριμένα, η μέγιστη παραγωγή σακχάρων σημειώθηκε έπειτα από υδρόλυση τριών ωρών και για τις πειραματικές συνθήκες 90μm, 25% NH<sub>4</sub>OH και 75°C ενώ ισούταν με 24,56 g/L. Παρατηρήθηκαν επίσης παραπροϊόντα σε αρκετά από τα δείγματα κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων της χημικής υδρόλυσης.

Από την άλλη πλευρά, για την ελαχιστοποίηση τέτοιων παραγόντων αλλά και την ταυτόχρονη βελτιστοποίηση της διαδικασίας που μελετήθηκε, απαιτείται περισσότερη έρευνα πάνω στο κομμάτι αυτό προκειμένου να εξαχθούν ακριβέστερα συμπεράσματα με λιγότερες απώλειες σακχάρων.

# Abstract

---

Climate change and the looming energy challenges of the modern world will probably have to be tackled with a portfolio of different technologies. Although the scientific community has not yet finalized their ideas about the role of biofuels, biofuels are currently becoming more popular and are expected to be instrumental in the energy map of the future. The utilization of biomass for the fermentative production of biofuels requires the mapping of the landscape with various types of biomass as well as the determination of the appropriate experimental conditions.

The objective of this thesis project was to experimentally test various pretreatments with which a renewable resource such as the oat's straw could be treated for bioethanol production. The pretreatments used included a combination of physical and chemical methods while different parameters such as the pretreatment's temperature, the straw's size as well as the aquatic ammonia concentration in the solution were simultaneously tested.

The results of the research conducted showed that the material size reduction using mechanical equipment consider to be an essential factor in each and every pretreatment method. Furthermore, the soaking in aquatic ammonia(SAA) method followed by the chemical hydrolysis using sulfuric acid, release- even though in mild pretreatment conditions- a remarkable percentage of sugars. More specifically, the maximum sugar production(24,56 g/L) achieved for the experimental conditions συνθήκες 90μm, 25% NH<sub>4</sub>OH and 75°C. During the chemical hydrolysis stage of the process, there were also noticed byproducts in various samples tested.

On the other hand, for the minimization of the aforementioned factors as well as the optimization of the process studied, further research is required to conduct more accurate conclusions simultaneously with lower sugar losses.



# Περιεχόμενα

---

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Θεωρητικό Μέρος .....                                                                            | 11 |
| Εισαγωγή .....                                                                                   | 12 |
| 1. Βιβλιογραφική Επισκόπηση .....                                                                | 14 |
| 1.1. Αποτίμηση παγκόσμιας παραγωγής βιοαιθανόλης.....                                            | 14 |
| 1.1.1. Ευρωπαϊκή επικαιρότητα και προοπτικές .....                                               | 15 |
| 1.1.2. Εξελίξεις στην Αμερική και μελλοντικά σχέδια.....                                         | 16 |
| 1.2. Λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες .....                                                        | 19 |
| 1.2.1. Φυσική ανθεκτικότητα φυτικού κυτταρικού τοιχώματος .....                                  | 19 |
| 1.2.2. Προεπεξεργασία: Στάδιο- κλειδί στη βιομετατροπή λιγνοκυτταρινούχων προς βιοαιθανόλη ..... | 22 |
| 1.2.3. Διαδικασίες υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας προς παραγωγή βιοαιθανόλης .....        | 24 |
| Πειραματικό Μέρος .....                                                                          | 28 |
| 2. Μεθοδολογία .....                                                                             | 29 |
| 2.1. Σκοπός της Εργασίας .....                                                                   | 30 |
| 2.2. Υλικά και Μέθοδοι .....                                                                     | 30 |
| 2.2.1. Άχυρο Βρώμης.....                                                                         | 30 |
| 2.2.2. Προετοιμασία- Φυσική μέθοδος επεξεργασίας .....                                           | 30 |
| 2.2.3. Ανάλυση μεγέθους των σωματιδίων του άχυρου .....                                          | 31 |
| 2.2.4. Προεπεξεργασία άχυρου βρώμης.....                                                         | 33 |
| 2.2.5. Χημική υδρόλυση άχυρου βρώμης.....                                                        | 36 |
| 2.2.6. Αναλυτικές μέθοδοι .....                                                                  | 38 |
| 3. Αποτελέσματα και Συζήτηση.....                                                                | 40 |
| 3.1. Φυσικές προεπεξεργασίες δείγματος.....                                                      | 40 |
| 3.1.1. Ανάλυση μεγέθους των σωματιδίων του άχυρου .....                                          | 40 |
| 3.1.2. Εμποτισμός σε αραιό διάλυμα αμμωνίας ( <i>Soaking in Aqueous Ammonia- SAA</i> )           | 42 |
| 3.1.3. Χημική υδρόλυση άχυρου βρώμης.....                                                        | 45 |
| 3.1.4. Κινητική μελέτη πειραματικών αποτελεσμάτων .....                                          | 60 |
| 4. Συμπεράσματα .....                                                                            | 69 |

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 5. Αναφορές- Βιβλιογραφία..... | 71 |
|--------------------------------|----|

## Περιεχόμενα Εικόνων

|                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Εικόνα 1.1.: Κύρια συστατικά φυτικού κυτταρικού τοιχώματος(Πηγή: <i>BESC, February 2012</i> ) .....                                                                                                                                                            | 20 |
| Εικόνα 1.2.: Λεπτομερής απεικόνιση των τοιχωμάτων προστασίας ενός φυτικού κυττάρου(Πηγή: <i>BESC, February 2012</i> ) .....                                                                                                                                    | 20 |
| Εικόνα 1.3.: Λεπτομερής απεικόνιση των κύριων συστατικών του δευτερογενούς τοιχώματος σε ένα φυτικό κύτταρο(Πηγή: <i>BESC, February 2012</i> ) .....                                                                                                           | 21 |
| Εικόνα 1.4.: Πλήρης απεικόνιση της κυτταρικής σύστασης ενός φυτού ( <i>Genome Management Information System, Oak Ridge National Laboratory, 2009</i> ) .....                                                                                                   | 22 |
| Εικόνα 1.5.: Επίδραση της προκατεργασίας στη φυσική βιομάζα( <i>Mosier et al., 2005</i> ).....                                                                                                                                                                 | 23 |
| Εικόνα 2.1.: Συγκεντρωτική απεικόνιση των σταδίων της πειραματικής διαδικασίας .....                                                                                                                                                                           | 29 |
| Εικόνα 2.2.: Κατακόρυφη διάταξη κοσκίνων διαφορετικών ανοιγμάτων(αριστερά) .....                                                                                                                                                                               | 32 |
| Εικόνα 2.3.: Πειραματική διαδικασία κοκκομετρικής ανάλυσης άχυρου(δεξιά).....                                                                                                                                                                                  | 32 |
| Εικόνα 2.4.: Σειρά δειγμάτων άχυρου πριν την προσθήκη $\text{NH}_4\text{OH}$ και την τοποθέτησή τους σε υδατόλουτρο(πάνω αριστερά).....                                                                                                                        | 35 |
| Εικόνα 2.5.: Σειρά δειγμάτων άχυρου μετά την προσθήκη $\text{NH}_4\text{OH}$ και πριν την τοποθέτησή τους σε υδατόλουτρο(πάνω δεξιά).....                                                                                                                      | 35 |
| Εικόνα 2.6.: Σειρά δειγμάτων άχυρου τοποθετημένα σε υδατόλουτρο για την προεπεξεργασία τους στους $65^\circ\text{C}$ (αριστερά) .....                                                                                                                          | 35 |
| Εικόνα 2.7.: Διαχωρισμός υγρής-στερεής φάσης προεπεξεργασμένου -με απιονισμένο νερό στους $75^\circ\text{C}$ - άχυρο βρώμης.....                                                                                                                               | 36 |
| Εικόνα 2.8.: Διαχωρισμός υγρής-στερεής φάσης προεπεξεργασμένου- με $\text{NH}_4\text{OH}$ στους $75^\circ\text{C}$ - άχυρο βρώμης .....                                                                                                                        | 36 |
| Εικόνα 2.9.: Χημική υδρόλυση δείγματος άχυρου βρώμης με 1% $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....                                                                                                                                                                       | 37 |
| Εικόνα 2.10.: Προετοιμασία δείγματος για τη μέτρηση αναγωγικών σακχάρων με τη βοήθεια αντιδραστήριου DNS .....                                                                                                                                                 | 37 |
| Εικόνα 15.1.: Εικόνες ανεπεξέργαστου άχυρου σιταριού ( <i>Hansen et al., 2010</i> ).....                                                                                                                                                                       | 43 |
| Εικόνα 15.2.: Εικόνες επεξεργασμένου χημικά και σε υψηλή θερμοκρασία άχυρο σιταριού ( <i>Hansen et al., 2010</i> ) .....                                                                                                                                       | 43 |
| Εικόνα 15.3.: Παρουσίαση μορφής άχυρου βρώμης κατά τη διάρκεια των σταδίων προεπεξεργασίας [(1) Υγρή φάση προεπεξεργασμένου δείγματος άχυρου, (2) Στερεή φάση προεπεξεργασμένου δείγματος άχυρο μετά από ξήρανση, (3) Ανεπεξέργαστο δείγμα άχυρου (15g)] ..... | 44 |

## Περιεχόμενα Πινάκων

|                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Πίνακας 1.: Παγκόσμια παραγωγή καύσιμης αιθανόλης για το έτος 2012(RFA, F.O. Lichts)                                                        | 15 |
| Πίνακας 2.: Περίληψη αιθανόλης για τα έτη 2009-11(Monthly Energy Review, August 2012. Ethanol Production and Consumption: Table 10.3.)      | 17 |
| Πίνακας 3.: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κάθε μεθόδου προκατεργασίας λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας(Alvira et al., 2009)                    | 26 |
| Πίνακας 4.: Επίδραση των διαφόρων τεχνολογιών προκατεργασίας στη δομή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών(Alvira et al., 2009)                    | 27 |
| Πίνακας 5.: Πίνακας προσδιορισμού της υγρασίας στα διάφορα μεγέθη δειγμάτων της πειραματικής μελέτης                                        | 33 |
| Πίνακας 6.: Συγκεντρωτικός πίνακας παρουσίας πειραματικών συνθηκών για 65°C                                                                 | 34 |
| Πίνακας 7.: Συγκεντρωτικός πίνακας παρουσίας πειραματικών συνθηκών για 75°C                                                                 | 34 |
| Πίνακας 8.: Συγκεντρωτικός πίνακας παρουσίας πειραματικών συνθηκών για τη χημική υδρόλυση των δειγμάτων                                     | 38 |
| Πίνακας 9.: Πίνακας παρουσίας αποτελεσμάτων διαχωρισμού των σωματιδίων άχυρου(μέθοδος κοσκινίσματος)                                        | 40 |
| Πίνακας 10.: Πίνακας παρουσίας αποτελεσμάτων των δειγμάτων πριν και μετά την προεπεξεργασία με SAA                                          | 44 |
| Πίνακας 11.: Πίνακας χημικών υδrolύσεων προεπεξεργασμένου(65°C/10h) καθώς και ανεπεξέργαστου άχυρου βρώμης                                  | 46 |
| Πίνακας 12.: Πίνακας χημικών υδrolύσεων προεπεξεργασμένου(75°C/10h) καθώς και ανεπεξέργαστου άχυρου βρώμης                                  | 47 |
| Πίνακας 13.: Πίνακας παρουσίας πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 65°C/15% NH <sub>4</sub> OH δείγματος άχυρου βρώμης | 61 |
| Πίνακας 14.: Πίνακας παρουσίας πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 75°C/15% NH <sub>4</sub> OH δείγματος άχυρου βρώμης | 62 |
| Πίνακας 15.: Πίνακας παρουσίας πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 65°C/20% NH <sub>4</sub> OH δείγματος άχυρου βρώμης | 63 |
| Πίνακας 16.: Πίνακας παρουσίας πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 75°C/20% NH <sub>4</sub> OH δείγματος άχυρου βρώμης | 63 |
| Πίνακας 17.: Πίνακας παρουσίας πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 65°C/25% NH <sub>4</sub> OH δείγματος άχυρου βρώμης | 64 |
| Πίνακας 18.: Πίνακας παρουσίας πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 75°C/25% NH <sub>4</sub> OH δείγματος άχυρου βρώμης | 65 |
| Πίνακας 19.: Πίνακας παρουσίας πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 65°C/0% NH <sub>4</sub> OH δείγματος άχυρου βρώμης  | 65 |
| Πίνακας 20.: Πίνακας παρουσίας πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 75°C/0% NH <sub>4</sub> OH δείγματος άχυρου βρώμης  | 66 |
| Πίνακας 21.: Πίνακας παρουσίας παραγόντων της κινητικής σχέσης $\ln k = \ln k' + x \ln \text{CNH}_4\text{OH} + y \ln T$                     | 67 |

## Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

|                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Διάγραμμα 1.: Διαγραμματική απεικόνιση θεωρητικής και πειραματικής καμπύλης διαφορικής κατανομής μεγέθους κόκκων άχυρου βρώμης(διαγράμματα Rosin- Rammmler) | 41 |
| Διάγραμμα 2.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλόζης από δείγματα προεπεξεργασμένα στους 65°C .....                                                         | 49 |
| Διάγραμμα 3.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλόζης από δείγματα προεπεξεργασμένα στους 75°C .....                                                         | 50 |
| Διάγραμμα 4.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλόζης για προεπεξεργασμένα δείγματα 600μm.....                                                               | 52 |
| Διάγραμμα 5.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλόζης για προεπεξεργασμένα δείγματα 300μm.....                                                               | 53 |
| Διάγραμμα 6.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλόζης για προεπεξεργασμένα δείγματα 90μm.....                                                                | 54 |
| Διάγραμμα 7.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλόζης για προεπεξεργασμένα με 15% NH <sub>4</sub> OH δείγματα.....                                           | 56 |
| Διάγραμμα 8.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλόζης για προεπεξεργασμένα με 20% NH <sub>4</sub> OH δείγματα.....                                           | 57 |
| Διάγραμμα 9.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλόζης για προεπεξεργασμένα με 25% NH <sub>4</sub> OH δείγματα.....                                           | 58 |
| Διάγραμμα 10.: Γραφική παράσταση του ln $\eta$ συναρτήσει του lnC για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 65°C/15% NH <sub>4</sub> OH.....          | 62 |
| Διάγραμμα 11.: Γραφική παράσταση του ln $\eta$ συναρτήσει του lnC για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 75°C/15% NH <sub>4</sub> OH.....          | 62 |
| Διάγραμμα 12.: Γραφική παράσταση του ln $\eta$ συναρτήσει του lnC για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 65°C/20% NH <sub>4</sub> OH.....          | 63 |
| Διάγραμμα 13.: Γραφική παράσταση του ln $\eta$ συναρτήσει του lnC για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 75°C/20% NH <sub>4</sub> OH.....          | 64 |
| Διάγραμμα 14.: Γραφική παράσταση του ln $\eta$ συναρτήσει του lnC για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 65°C/25% NH <sub>4</sub> OH.....          | 64 |
| Διάγραμμα 15.: Γραφική παράσταση του ln $\eta$ συναρτήσει του lnC για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 75°C/25% NH <sub>4</sub> OH.....          | 65 |
| Διάγραμμα 16.: Γραφική παράσταση του ln $\eta$ συναρτήσει του lnC για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 65°C/0% NH <sub>4</sub> OH.....           | 66 |
| Διάγραμμα 17.: Γραφική παράσταση του ln $\eta$ συναρτήσει του lnC για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 75°C/0% NH <sub>4</sub> OH.....           | 66 |

## Θεωρητικό Μέρος

---

# Εισαγωγή

---

Ο σύγχρονος κόσμος αντιμετωπίζει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, η πλειοψηφία των οποίων συνδέεται άμεσα με το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής. Τις τελευταίες δεκαετίες, η κλιματική αλλαγή αποτελεί ένα από τα κρισιμότερα ζητήματα που απασχολούν την παγκόσμια κοινότητα και έχει αποδειχθεί ότι οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη χρησιμοποίηση ορυκτών καυσίμων όπως άνθρακα, λιγνίτη, πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Επιπρόσθετα, διαδεδομένες ασθένειες του ανθρώπινου είδους συνδέονται άμεσα ή έμμεσα με τις διακυμάνσεις του κλίματος. Συγκεκριμένα, εκτιμάται πως το 40% των ανθρώπινων θανάτων συνδέεται με την υποβάθμιση της ποιότητας του περιβάλλοντος κυρίως εξαιτίας της χρησιμοποίησης ορυκτών καυσίμων (Pimentel et al., 2007).

Το ζήτημα της κλιματικής αλλαγής αλλά και γενικότερα οι ενεργειακές προκλήσεις παγκοσμίως χρειάζονται τη συντονισμένη χρήση πολλών τεχνολογιών προκειμένου να αντιμετωπισθούν. Στην εν λόγω αντιμετώπιση περιλαμβάνεται η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με ενεργειακούς πόρους ουδέτερους ως προς το CO<sub>2</sub> ενώ η επιτυχής υλοποίησή της θα πρέπει να έχει κατεύθυνση την αειφόρο ανάπτυξη. Παρά την ποικιλία απόψεων στην επιστημονική κοινότητα ως προς το ρόλο των βιοκαυσίμων στη σύγχρονη κοινωνία, τα βιοκαύσιμα βρίσκονται σταθερά σε ανοδική πορεία ενώ αναμένεται να είναι καθοριστικής σημασίας μελλοντικά. Την πορεία τους αυτή, προωθεί και η Ευρωπαϊκή Ένωση με την πρόσφατη Ευρωπαϊκή Οδηγία (Directive 2009/28/EC) για την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές.

Στο επίκεντρο του ερευνητικού ενδιαφέροντος ή και σε πραγματική παραγωγή βρίσκεται σήμερα ένας σημαντικός αριθμός βιοκαυσίμων σε παγκόσμια κλίμακα. Η βιώσιμη παραγωγή τους στηρίζεται σε ανανεώσιμους πόρους όπως είναι η βιομάζα. Η βιοαιθανόλη και το βιοντίζελ αποτελούν τους κυριότερους τύπους υγρών βιοκαυσίμων με σχεδόν ολόκληρη την ποσότητα της πρώτης να παράγεται από καλαμπόκι ή ζαχαροκάλαμο και το μεγαλύτερο μέρος του δεύτερου από σογιέλαιο, κραμβέλαιο και φοινικέλαιο.

Η αντικατάσταση των γνωστών ως «βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς» γίνεται ολοένα και περισσότερο κατανοητή λόγω της περιορισμένης ικανότητάς αυτών να επιτύχουν στόχους όπως η υποκατάσταση πετρελαιοειδών προϊόντων, ο μετριασμός της κλιματικής αλλαγής και η οικονομική ανάπτυξη αλλά κυρίως λόγω της πιθανότητας δημιουργίας αδικαιολόγητου ανταγωνισμού ανάμεσα στην παραγωγή καυσίμων και τις καλλιέργειες τροφίμων. Παράλληλα, η εμπορική

ανάπτυξη των «βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς» που βασίζονται στη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελεί σήμερα θέμα υψηλού ενδιαφέροντος παρόλο που οι τεχνολογίες προεπεξεργασίας τους βρίσκονται ακόμη σε πρώιμο στάδιο με τις πιλοτικές εγκαταστάσεις να παρέχουν λιγότερο από το 0,1% της παγκόσμιας παραγωγής βιοκαυσίμων (Mabee, 2007).

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα ως πρώτη ύλη, θεωρείται μία πολύ ελκυστική επιλογή εξαιτίας κυρίως της αφθονίας, του χαμηλού κόστους παραγωγής καθώς και της υψηλής περιεκτικότητάς της σε πολυσακχαρίτες. Συγκεκριμένα, η βιομάζα αυτού του είδους αποτελείται από 30-50% κυτταρίνη- ένα γραμμικό ομοπολυμερές αποτελούμενο αποκλειστικά από σάκχαρα εξοζών, 15-35% ημικυτταρίνη- ένα ετερογενές πολυμερές αποτελούμενο από πεντόζες, εξόζες και οξέα σακχάρων- τα οποία είναι συνδεδεμένα με τη λιγνίνη(10-30%)- ένα διακλαδισμένο, υποκατεστημένο, αρωματικό πολυμερές. Η λιγνοκυτταρίνη αποτελείται επιπλέον από δευτερεύοντα συστατικά συμπεριλαμβανομένων πρωτεϊνών(3-10%), λιπιδίων(1-5%), διαλυτών σακχάρων(1-5%) και αλάτων(5-10%) (Pauly & Keegstra, 2008).

Δεδομένου ότι η κύρια μέθοδος για την παραγωγή ζυμώσιμων σακχάρων από τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι η όξινη ή η ενζυμική υδρόλυση και ότι το μεγαλύτερο μέρος της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης δεν είναι άμεσα προσβάσιμο στα χημικά ή τα ένζυμα που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό, απαιτείται συνήθως μία προεπεξεργασία.

Οι μέθοδοι προεπεξεργασίας κατηγοριοποιούνται βάσει του τρόπου διάσπασης του κυτταρικού τοιχώματος της βιομάζας, σε τέσσερις κατηγορίες: φυσικές, χημικές, βιολογικές μέθοδοι προκατεργασίας της λιγνοκυτταρίνης καθώς και ο συνδυασμός τους (Kumar et al., 2009/ Sims et al., 2010). Ειδικότερα, στην πρώτη κατηγορία ανήκουν μέθοδοι όπως η κοπή και άλεση της βιομάζας χρησιμοποιώντας μηχανικά μέσα (μαχαιρόμυλος, μπάλα άλεσης), η «έκρηξη ατμού» (steam explosion) και η υδροθερμόλυση (liquid hot water). Οι χημικές περιλαμβάνουν προκατεργασίες με διάφορες χημικές ενώσεις όπως αραιά οξέα, αραιές βάσεις και οργανικούς διαλύτες ενώ οι βιολογικές μέθοδοι χρησιμοποιούν ένζυμα και μικρόβια ως καταλύτες προεπεξεργασίας της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας και ως στόχο έχουν την αύξηση των δυνατοτήτων για την οικονομικά αποδοτικότερη προεπεξεργασία αυτής.

Στόχος της προεπεξεργασίας αυτής θεωρείται η αλλαγή της δομής των λιγνοκυτταρινούχων υποστρωμάτων, έτσι ώστε να είναι δυνατή και οικονομικά αποδοτική η υδρόλυση τους (Mosier et al., 2005). Για το λόγο αυτό, έχει μελετηθεί παγκοσμίως μία ποικιλία μεθόδων προεπεξεργασίας της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας ενώ ορισμένες από αυτές έχουν αναπτυχθεί σε πιλοτική κλίμακα.

# Βιβλιογραφική Επισκόπηση

---

### 1.1. Αποτίμηση παγκόσμιας παραγωγής βιοαιθανόλης

Η βιοαιθανόλη κατέχει με διαφορά την πρώτη θέση στην παγκόσμια παραγωγή βιοκαυσίμων (Sánchez & Cardona 2008/ Balat, 2010). Οι ιδιότητες της αιθανόλης την καθιστούν ένα σημαντικό εναλλακτικό καύσιμο στον τομέα των μεταφορών. Η καύση της αιθανόλης είναι πιο καθαρή συγκριτικά με εκείνη της βενζίνης έχοντας μειωμένες εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα (CO), οξειδίων του αζώτου (NOx) αλλά και μικροσωματιδίων αποδίδοντας ταυτόχρονα πολύ καλά ως καύσιμο στα αυτοκίνητα είτε σε καθαρή μορφή είτε ως μίγμα με βενζίνη. Τα μίγματα της βιοαιθανόλης κωδικοποιούνται συνδυάζοντας το γράμμα «E» (Ethanol) με το ποσοστό της βιοαιθανόλης ενώ τα πιο συνηθισμένα θεωρούνται τα E10 (10% αιθανόλη- 90% βενζίνη) και E85 (85% αιθανόλη- 15% βενζίνη).

Σε παγκόσμια κλίμακα, οι μεγαλύτεροι παραγωγοί βιοαιθανόλης θεωρούνται οι Η.Π.Α. ( $52 \cdot 10^9$  L το 2012), η Βραζιλία ( $21 \cdot 10^9$  L το 2012) και η Κίνα ( $2,1 \cdot 10^9$  L το 2012)<sup>1</sup>. Η βιοαιθανόλη παράγεται στις Η.Π.Α. σχεδόν αποκλειστικά από αραβόσιτο και στη Βραζιλία από σακχαροκάλαμο. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η παραγωγή της βιοαιθανόλης συνολικά δεν υπερβαίνει τα  $4,5 \cdot 10^9$  L για το έτος 2012 ενώ οι κύριες πηγές της θεωρούνται το σιτάρι, το σακχαρότευτλο καθώς και τα υπολείμματα της βιομηχανίας οίνου (Balat, 2008).

---

<sup>1</sup> Πηγή Renewable Fuels Association (United States)- <http://ethanolrfa.org/pages/World-Fuel-Ethanol-Production>

---

Πίνακας 1.: Παγκόσμια παραγωγή καύσιμης αιθανόλης για το έτος 2012(RFA, F.O. Lichts)

| Περιοχές                           | Ποσότητα βιοαιθανόλης<br>(10 <sup>6</sup> L) |
|------------------------------------|----------------------------------------------|
| <b>Βόρεια και Κεντρική Αμερική</b> | 52.118                                       |
| <b>Νότια Αμερική</b>               | 21.955                                       |
| Βραζιλία                           | 21.111                                       |
| <b>Ευρώπη</b>                      | 4.312                                        |
| <b>Ασία</b>                        | 3.604                                        |
| Κίνα                               | 2.101                                        |
| Καναδάς                            | 1.670                                        |
| <b>Αυστραλία</b>                   | 269                                          |
| <b>Αφρική</b>                      | 159                                          |

#### 1.1.1. Ευρωπαϊκή επικαιρότητα και προοπτικές

Η προσοχή της Ευρωπαϊκής Ένωσης έχει πλέον στραφεί όχι τόσο στη γρήγορη αύξηση κατανάλωσης των βιοκαυσίμων όσο στην εγκαθίδρυση αειφόρων συστημάτων ώστε να εξασφαλίσει πως τα βιοκαύσιμα που χρησιμοποιούνται στις διάφορες χώρες, συγκεντρώνουν τα κριτήρια αειφορίας της Ευρωπαϊκής Οδηγίας για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας(Directive 2009/28/EC). Ειδικότερα, με την Οδηγία αυτή θέτει συγκεκριμένους, υποχρεωτικούς, εθνικούς στόχους για το συνολικό μερίδιο ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές στις μεταφορές το οποίο θα πρέπει να αντιπροσωπεύει τουλάχιστον το 10% της τελικής κατανάλωσης ενέργειας μεταφορών του κράτους- μέλους. Από την άλλη πλευρά, η Ευρωπαϊκή Ένωση θεωρεί την αύξηση της κατανάλωσης των βιοκαυσίμων στα μέσα μεταφοράς ως ένα κύριο τρόπο μείωσης των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου ενώ ταυτόχρονα συντελεί θετικά στην ασφαλή παροχή ενέργειας, τη δημιουργία θέσεων εργασίας καθώς και τη γενικότερη τεχνοοικονομική ανάπτυξη σε τοπική κλίμακα.

Παράλληλα, η EurObserv'ER δημοσίευσε την έκθεσή της για το έτος 2011-12 στοχεύοντας στην καταγραφή της προόδου που σημειώθηκε όσον αφορά την κατανάλωση των βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών για τα κράτη- μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Συγκεκριμένα, αναφέρεται ότι η κατανάλωση βιοκαυσίμων κατά τη διάρκεια των ετών 2011-12 αυξήθηκε κατά 2,9% το οποίο μεταφράζεται σε 14,4 εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου(toe) που χρησιμοποιήθηκε το έτος 2012 συγκριτικά με 14 εκατομμύρια toe το 2011. Από τα παραπάνω στοιχεία προκύπτει πως μόνο το 19,9% της συνολικής κατανάλωσης ενεργειακού περιεχομένου, προήλθε από βιοαιθανόλη.

Εστιάζοντας στο επίπεδο κρατών- μελών προκύπτει ότι η αύξηση της κατανάλωσης προήλθε κυρίως από 14 χώρες της Ευρωπαϊκής Κοινότητας συμπεριλαμβανομένων της Γερμανίας, Γαλλίας, Σουηδίας και Φινλανδίας ενώ ταυτοχρόνως σημειώθηκε μείωση ή στασιμότητα σε άλλες όπως η Μεγάλη Βρετανία, η Ιταλία και η Μάλτα.

Ειδικότερα, η Γερμανία συνεχίζει να βρίσκεται στην πρώτη θέση πανευρωπαϊκά ως προς την κατανάλωση βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών. Επίσης, σύμφωνα με τα στατιστικά του AGEESat η συμβολή της βιοαιθανόλης αυξήθηκε στους 805.460 χιλιάδες toe ενώ ίδια τάση παρατηρήθηκε και στην κατανάλωση μίγματος βιοαιθανόλης E10. Την ίδια πορεία με χαμηλότερους ρυθμούς αύξησης παρουσιάζουν η Ισπανία και η Γαλλία όσον αφορά τη βιοαιθανόλη ενώ η Σουηδία αναμφίβολα στοχεύει σε «καθαρά» μέσα μεταφοράς χρησιμοποιώντας πιστοποιημένα ως αειφόρα καύσιμα έως το 2030.

Τέλος, η EurObserv'ER ερμηνεύει τη στασιμότητα ή/και τη μείωση κατανάλωσης βιοκαυσίμων κάποιων κρατών- μελών της Ευρωπαϊκής Ένωσης εν μέρει ως αποτέλεσμα της γενικότερης οικονομικής κρίσης η οποία λειτούργησε ανασταλτικά προς τους ρυθμούς εισαγωγής βιοκαυσίμων ενώ δεν αποκλείει το ενδεχόμενο να οφείλεται και στις αβεβαιότητες που προέκυψαν λόγω της επικείμενης νομοθεσίας.

### **1.1.2. Εξελίξεις στην Αμερική και μελλοντικά σχέδια**

Εστιάζοντας στην ήπειρο της Αμερικής, τα πρωτεία στην παραγωγή αλλά και την κατανάλωση βιοαιθανόλης κατέχουν οι Ηνωμένες Πολιτείες σε συνδυασμό με τη Βραζιλία. Ακολουθώντας το ορισμένο από την Energy Independence and Security Act (EISA) πρότυπο Ανανεώσιμων Καυσίμων(RFS), οι δύο χώρες σημειώνουν αξιόλογη πρόοδο. Παράλληλα, το γεγονός ότι η αιθανόλη αναμιγνύεται σχεδόν σε κάθε γαλόνι αμόλυβδης βενζίνης που πωλείται στην Αμερική αποτελεί πλέον μία πραγματικότητα.

Όσον αφορά τις Ηνωμένες Πολιτείες, η παραγωγή αιθανόλης έφτασε τα 52 δισεκατομμύρια λίτρα για το έτος 2011 ενώ σχεδόν όλη η ποσότητα αναμίχθηκε με αμόλυβδη βενζίνη σχηματίζοντας μίγματα βιοαιθανόλης E10. Η μείωση συγκριτικά με την παραγωγή αιθανόλης το έτος 2010 οφείλεται κυρίως στο γεγονός της ξηρασίας στο Midwestern των Ηνωμένων Πολιτειών κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού του 2012 έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση των εκτιμήσεων παραγωγής για το καλαμπόκι αλλά και άλλων καλλιεργειών, την αύξηση των τιμών και τη μειωμένη πρόβλεψη για την παραγωγή βιοκαυσίμων.

Ένα από τα σοβαρότερα προβλήματα στον τομέα αυτό εντοπίζεται στην αδυναμία της αγοράς να καταναλώσει την ποσότητα αιθανόλης που παράγεται. Συγκεκριμένα, εφόσον κάθε σταγόνα βενζίνης αναμιχθεί ως E10, η μέγιστη ποσότητα αιθανόλης που θα μπορούσε να αναμιχθεί προσεγγίζει τα 53 δισεκατομμύρια λίτρα. Όμως στην πραγματικότητα, το 10% δε μπορεί να αναμιχθεί σε όλες τις περιοχές ενώ σημαντικό ρόλο για την ανάμιξη έχει και η εποχή. Έτσι, ειδικοί εκτιμούν μέσο δείγμα 9% αιθανόλης προκειμένου να είναι αποδοτική με αποτέλεσμα η ποσότητα απορρόφησης να μειώνεται στα 47,7 δις λίτρα φτάνοντας σε ένα όριο κατανάλωσης αιθανόλης από την αγορά το οποίο αποκαλούν «blend wall». Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το εμπόδιο αυτό, η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος(EPA) ενέκρινε τη χρήση μείγματος αιθανόλης 15%(E15), πρόταση η οποία αντιμετωπίζεται ακόμα με σκεπτικισμό.

Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι εξελίξεις που αφορούν τη βιοαιθανόλη την περίοδο 2009-2011 για τις Ηνωμένες Πολιτείες.

**Πίνακας 2.: Περίληψη αιθανόλης για τα έτη 2009-11(Monthly Energy Review, August 2012. Ethanol Production and Consumption: Table 10.3.)**

|                                    | 2009   | 2010   | 2011   |
|------------------------------------|--------|--------|--------|
| <b>Αιθανόλη(εκατομμύρια λίτρα)</b> |        |        |        |
| Κατανάλωση                         | 41.780 | 48.673 | 48.722 |
| Παραγωγή                           | 41.405 | 50.338 | 52.799 |
| Μικτές Εισαγωγές                   | 750    | 1.510  | 651    |
| Μικτές Εξαγωγές                    | NA     | 1.510  | 4.524  |

Στη Βραζιλία, το σακχαροκάλαμο θεωρείται σχεδόν η αποκλειστική πηγή πρώτης ύλης για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Η Γεωργική Υπηρεσία(Agricultural Trade Office (ATO)/Sao Paulo) εκτιμά αύξηση-περίπου 12%- της συνολικής παραγωγής βιοαιθανόλης στα 25,5 δισεκατομμύρια λίτρα για το 2013 συγκριτικά με τα 22,7 δισεκατομμύρια λίτρα το 2012. Εστιάζοντας στον τομέα των μεταφορών, η παραγωγή καύσιμης βιοαιθανόλης για το έτος 2013 προβλέπεται να αυξηθεί κατά 2,5 δισεκατομμύρια λίτρα φτάνοντας τα 22,5 δις λίτρα σε σχέση με την αντίστοιχη του 2012(19,97 δις λίτρα).

Επιπλέον, οι εξαγωγές της καύσιμης βιοαιθανόλης που πραγματοποιούνται από τη Βραζιλία περιλαμβάνουν χώρες όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Ιαπωνία, η Νότια Κορέα και η Ολλανδία ενώ η συνολική ποσότητα που εξάγεται φτάνει το 1

δισεκατομμύριο λίτρα(εκτίμηση για τα έτη 2012-2013). Από την άλλη πλευρά, οι συνολικές εισαγωγές βιοαιθανόλης-σχεδόν αποκλειστικά για τη χρήση της ως καύσιμο- που αφορούν το 2013 προβλέπονται στα 0,7 δις λίτρα, σχεδόν 200 εκατομμύρια λίτρα περισσότερα από το 2012.

Παράλληλα, η Βραζιλία εξετάζει την ένταξη των πρώτων υλών τρίτης γενιάς(άλγη, θαλάσσια μακροφύκη) προς παραγωγή βιοαιθανόλης σε βιομηχανική κλίμακα. Αν και η ιδέα βρίσκεται ακόμη σε πιλοτικό επίπεδο, οι ερευνητές εκφράζουν αισιοδοξία στηριζόμενοι στο γεγονός πως οι θαλάσσιες καλλιέργειες έχουν ρυθμούς ανάπτυξης και πρωταρχικούς ρυθμούς παραγωγής, γρηγορότερους από τους αντίστοιχους των επίγειων φυτών, χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις και υψηλότερες αποδόσεις σε βιομάζα.

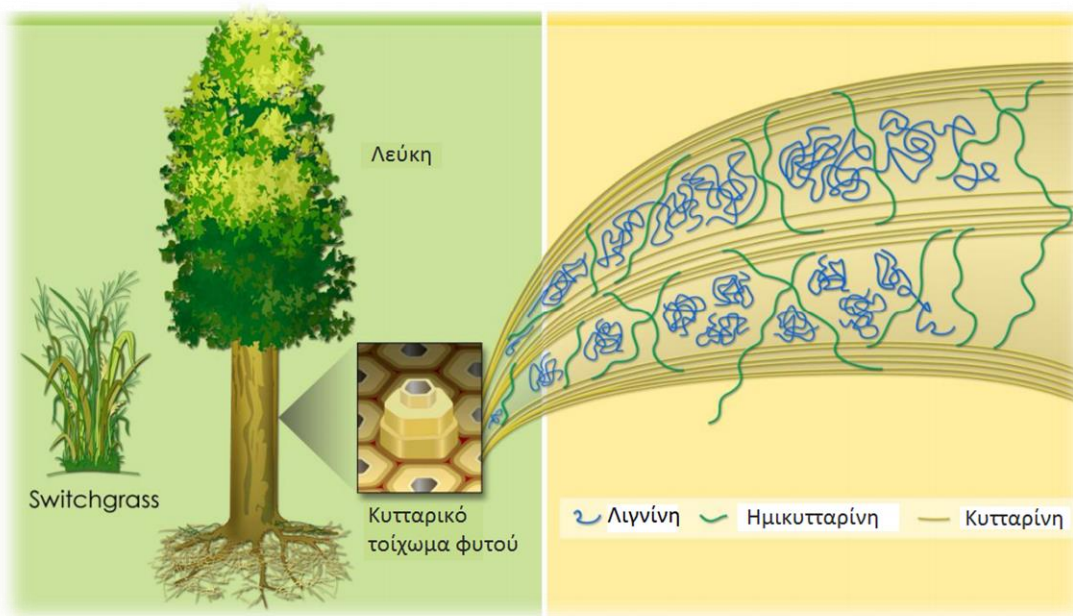
## **1.2. Λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες**

Η υποστήριξη της ανάπτυξης των γνωστών «βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς» ήρθε αντιμέτωπη με αμφισβητήσεις και ανησυχίες σχετικά με τη μείωση των εκπομπών αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου που μπορεί να επιφέρει η αξιοποίηση των βιοκαυσίμων καθώς και την παγκόσμια έλλειψη τροφής λόγω της αλλαγής στη χρήση των γεωργικών εκτάσεων προς ενεργειακές καλλιέργειες. Ταυτόχρονα, σημαντική επιστημονική συζήτηση λαμβάνει χώρα στην Ευρώπη αλλά και σε ολόκληρο τον κόσμο πάνω στην εμπορική ανάπτυξη των «βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς» όπως η βιοαιθανόλη από λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες.

Οι λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες αποτελούν τον πιο άφθονο, ανανεώσιμο και φθινό πόρο στη Γη, αποτελώντας το 50% της παγκόσμιας βιομάζας. Σε αυτές κατατάσσονται υλικά υπολείμματα όπως αυτά της υλοτομίας, της γεωργίας, της βιομηχανίας τροφίμων, τα αστικά στερεά υπολείμματα καθώς επίσης και οι ενεργειακές καλλιέργειες. Όμως, παρ' όλων των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν οι πρώτες ύλες δεύτερης γενιάς, οι τεχνολογίες προεπεξεργασίας τους βρίσκονται ακόμη σε χαμηλά επίπεδα με τις πιλοτικές εγκαταστάσεις να παρέχουν λιγότερο από το 0,1% της παγκόσμιας παραγωγής βιοκαυσίμων (Mabee, 2007).

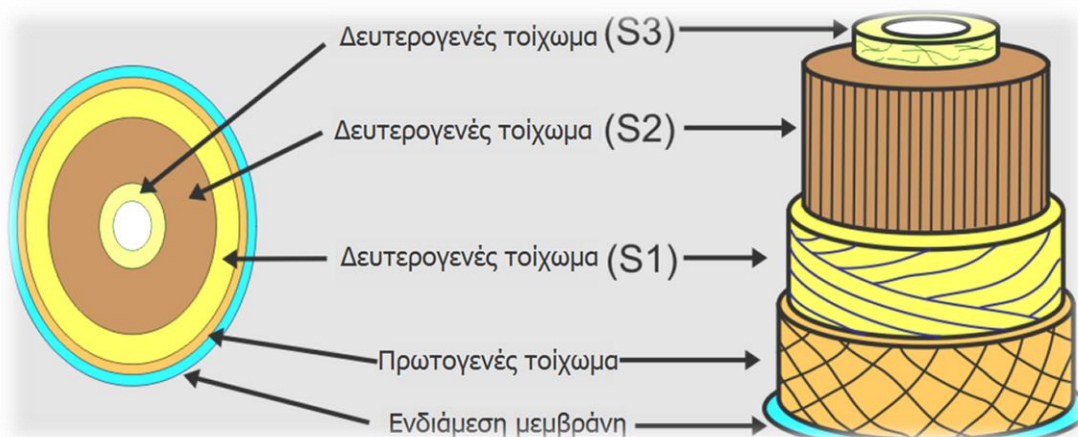
### **1.2.1. Φυσική ανθεκτικότητα φυτικού κυτταρικού τοιχώματος**

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελεί σημαντική εναλλακτική πηγή παραγωγής δεύτερης γενιάς βιοαιθανόλη καθώς δεν ανταγωνίζεται τη βιομηχανία τροφίμων και θεωρείται αρκετά φθηνότερη συγκριτικά με τις συμβατικές σακχαρούχες- αμυλούχες πρώτες ύλες (Kumar et al., 2008). Ο βασικός παράγοντας περιορισμού της εκμετάλλευσης των λιγνοκυτταρινούχων υλικών προς την παραγωγή βιοαιθανόλης σε βιομηχανική κλίμακα εντοπίζεται στον υψηλό βαθμό πολυπλοκότητας της δομής αυτών (Εικόνα 1.1).



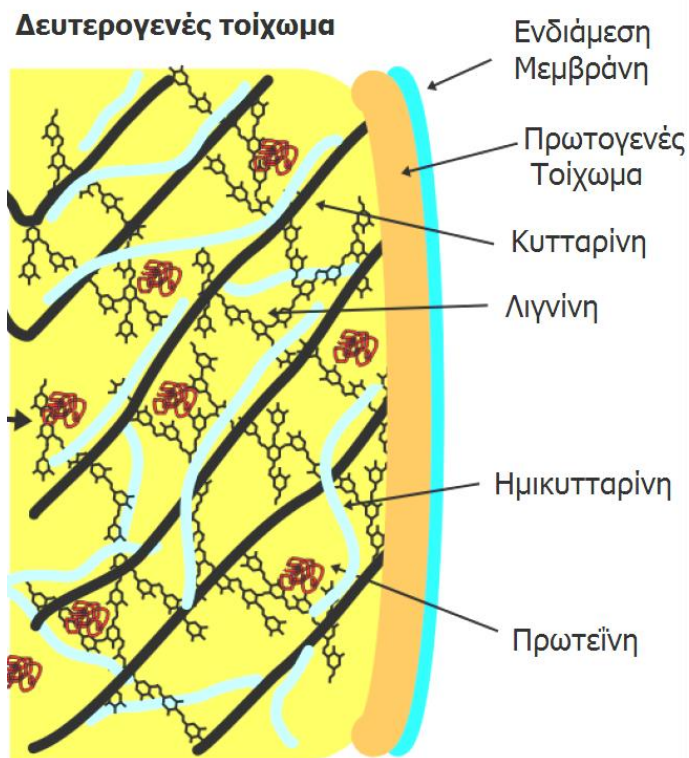
Εικόνα 1.1.: Κύρια συστατικά φυτικού κυτταρικού τοιχώματος(Πηγή: BESC, February 2012)

Ο χαρακτηρισμός της δομής των λιγνοκυτταρινούχων υλικών ως πολύπλοκης βασίζεται αποκλειστικά σχεδόν στη φυσική τάση για προστασία και ανθεκτικότητα των κυττάρων τους. Για τους παραπάνω λόγους, το φυτικό κύτταρο περιβάλλεται από μία σειρά τοιχωμάτων- πρωτογενή και δευτερογενή- ανάλογα με το είδος και τη λειτουργικότητα αυτού, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.2.



Εικόνα 1.2.: Λεπτομερής απεικόνιση των τοιχωμάτων προστασίας ενός φυτικού κυττάρου(Πηγή: BESC, February 2012)

Τα βασικά συστατικά των τοιχωμάτων περιλαμβάνουν την κυτταρίνη(30-50%), την ημικυτταρίνη(15-35%) και τη λιγνίνη(10-30%). Επιπλέον, αποτελούνται από δευτερεύοντα συστατικά συμπεριλαμβανομένων πρωτεϊνών(3-10%), λιπιδίων(1-5%), διαλυτών σακχάρων(1-5%) και αλάτων(5-10%) (Pauly & Keegstra, 2008/ Chundawat et al., 2010).



**Εικόνα 1.3.: Λεπτομερής απεικόνιση των κύριων συστατικών του δευτερογενούς τοιχώματος σε ένα φυτικό κύτταρο(Πηγή: BEESC, February 2012)**

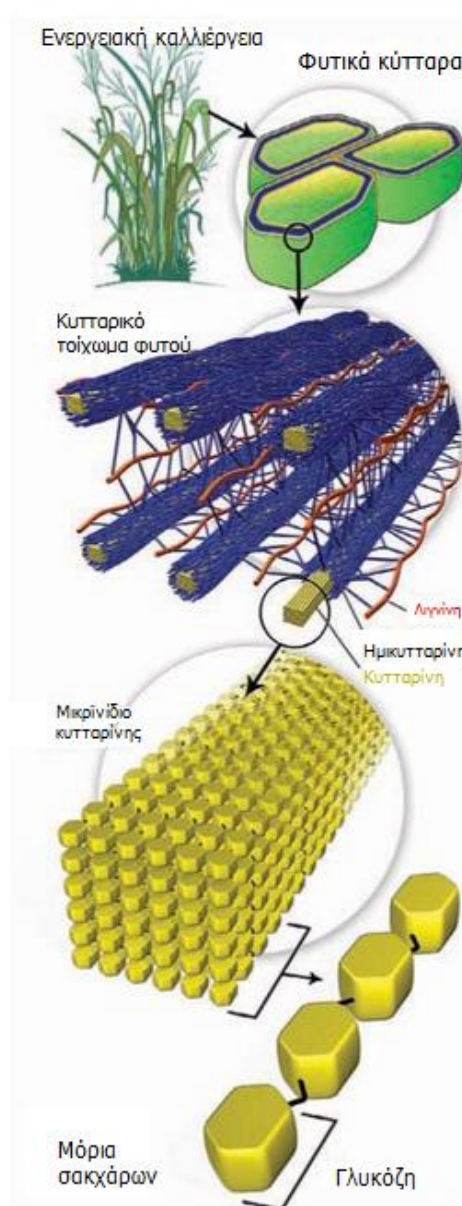
Η κυτταρίνη χαρακτηρίζεται ως γραμμικό ομοπολυμερές το οποίο αποτελείται από μονάδες γλυκόζης (μονάδες β-D-γλυκοπυρανόζης) συνδεδεμένων με β-(1→4)-γλυκοζιτικούς δεσμούς(β-D-γλυκάνης) και σχηματίζει ινίδια που προσδίδουν αντοχή στο φυτό. Η ημικυτταρίνη είναι ετερογενές πολυμερές αποτελούμενο από πεντόζες, εξόζες και οξέα σακχάρων. Εκτός από τη διαφορά στη σύσταση, η ημικυτταρίνη αποτελείται από μικρότερα μήκη αλυσίδων με αρκετές διακλαδώσεις συγκρινόμενη με την κυτταρίνη. Από την άλλη πλευρά, η λιγνίνη είναι διακλαδισμένο, υποκατεστημένο, αρωματικό πολυμερές στο τοίχωμα των φυτικών κυττάρων και συνδέεται ισχυρά με τα ινίδια κυτταρίνης και την ημικυτταρίνη. Η σύνδεση αυτή της λιγνίνης καθιστά αρκετά ανθεκτικά και άκαμπτα τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά, εμποδίζοντας σημαντικά την ενζυμική αποικοδόμησή τους (Demain 2009/ Fukuda et al. 2009/ Δογάρης 2009). Η δομική αυτή σύσταση του δευτερογενούς τοιχώματος παριστάνεται σχηματικά στις Εικόνα 1.1 και Εικόνα 1.3.

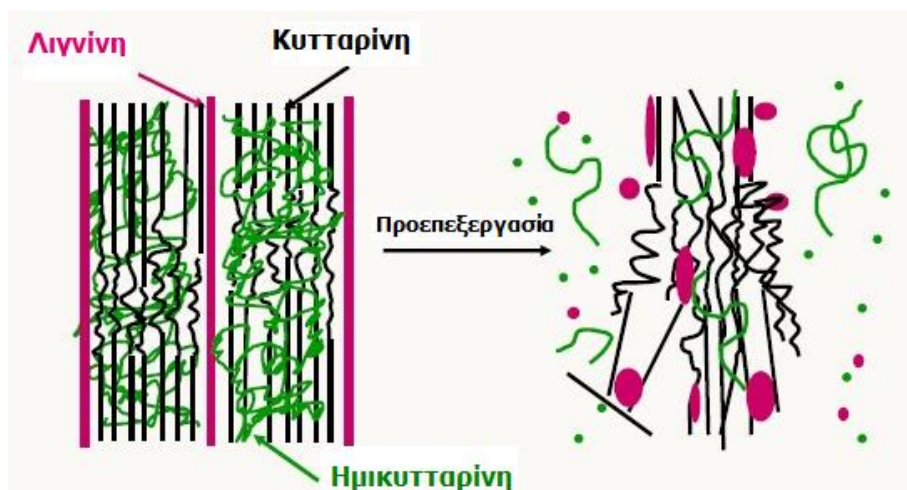
### 1.2.2. Προεπεξεργασία: Στάδιο- κλειδί στη βιομετατροπή λιγνοκυτταρινούχων προς βιοαιθανόλη

Ο στόχος που τίθεται όσον αφορά τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά επικεντρώνεται στη διάσπαση αυτού του περίπλοκου πλέγματος με σκοπό την πρόσβαση στην κυτταρίνη και τα σάκχαρα που αυτή περιέχει (Εικόνα 1.4). Σε αυτό το σημείο, εισάγεται η έννοια της προεπεξεργασίας της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας η οποία προκαλώντας ρωγμές και θραύση του υλικού, επικεντρώνεται στην απομάκρυνση και/ή τροποποίηση της δομής της λιγνίνης, τη μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης καθώς και την παράλληλη αύξηση της ενεργής επιφάνειας της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης (Ewanick, 2010).

Το αποτέλεσμα της προεπεξεργασίας (Εικόνα 1.5), επηρεάζει σε υψηλό βαθμό όλα τα στάδια βιομετατροπής του υλικού προς βιοαιθανόλη που ακολουθούν όπως την υδρόλυση των πολυμερών για την παραγωγή άμεσα μεταβολίσιμων σακχάρων, τη ζύμωση των παραγόμενων σακχάρων σε αιθανόλη, την ανάκτηση των προϊόντων και το χειρισμό των αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα, επιδρά στο βαθμό αφομοίωσης της κυτταρίνης, στην απελευθέρωση τοξικών και ταυτόχρονα παρεμποδιστικών- για το στάδιο της ζύμωσης- ουσιών, στις ενεργειακές ανάγκες για την ανάκτηση και τον καθαρισμό των προϊόντων όπως επίσης και στην επεξεργασία των αποβλήτων (Galbe, 2007).

**Εικόνα 1.4.: Πλήρης απεικόνιση της κυτταρικής σύστασης ενός φυτού (Genome Management Information System, Oak Ridge National Laboratory, 2009)**





Εικόνα 1.5.: Επίδραση της προκατεργασίας στη φυσική βιομάζα (Mosier et al., 2005)

Επιπρόσθετα, ο χαρακτηρισμός μιας προεπεξεργασίας ως επιτυχημένης, προϋποθέτει την τήρηση συγκεκριμένων παραγόντων οι οποίες περιλαμβάνουν την απελευθέρωση ή αύξηση της απόδοσης παραγωγής σακχάρων κατά το στάδιο της υδρόλυσης, την αποφυγή της αποικοδόμησης ή απώλειας υδατανθράκων, την παραγωγή ελάχιστων ή μηδενικών επιπέδων παραπροϊόντων που θα μπορούσαν να παρεμποδίσουν τη μετέπειτα υδρόλυση και ζύμωση καθώς και τις χαμηλότερες απαιτήσεις σε ενέργεια, κεφάλαιο και λειτουργικά έξοδα (Balat, 2008/ Sánchez, 2008). Η προκατεργασία εκτιμάται ως ένα από τα πιο δαπανηρά στάδια της διαδικασίας παραγωγής βιοαιθανόλης από λιγνοκυτταρινούχα υλικά, αποτελώντας έως και το 33% του συνολικού κόστους παραγωγής (Hayes, 2009).

Το ερευνητικό ενδιαφέρον για την εύρεση τρόπων προεπεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών ώστε να πληρούνται οι παραπάνω παράγοντες, οδήγησε στην ανάπτυξη ενός φάσματος μεθόδων οι οποίες- βασιζόμενες στη φύση της διάσπασης του κυτταρικού τοιχώματος κατά την επεξεργασία- διακρίνονται σε τέσσερις επιμέρους κατηγορίες: φυσικές, χημικές, βιολογικές καθώς και ο συνδυασμός αυτών (Sánchez, 2008/ Chundawat, 2010).

Σταχυολογικά, οι φυσικές προκατεργασίες περιλαμβάνουν την άλεση, την προκατεργασία με ατμό ή ευρύτερα γνωστή ως «έκρηξη ατμού» (steam explosion), την ακτινοβόληση και την υδροθερμόλυση (liquid hot water). Υπάρχουν επίσης, διαφόρων ειδών τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την άλεση της βιομάζας συμπεριλαμβανομένων του τεμαχισμού, της κονιορτοποίησης και της ξηρής/υγρής/συμπιεσμένης άλεσης. Από την άλλη πλευρά, το απαιτούμενο ενεργειακό κόστος είναι συνήθως απαγορευτικά υψηλό αντιστοιχώντας περίπου στο ένα τρίτο των συνολικών ενεργειακών απαιτήσεων της διαδικασίας (Wooley et al., 1999).

Οι χημικές προκατεργασίες, χρησιμοποιούν διάφορες χημικές ενώσεις όπως οξέα, αλκάλια, υπεροξείδια και οργανικούς διαλύτες. Κατά κανόνα, οι προκατεργασίες χρησιμοποιώντας χημικά συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στην αύξηση της εσωτερικής επιφάνειας του υλικού, τη μείωση του βαθμού πολυμερισμού και της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης, τη διάσπαση των δεσμών λιγνίνης- υδατανθράκων και την απομάκρυνση της λιγνίνης. Παρόλα αυτά, μεγάλο μειονέκτημα αυτών θεωρείται το ενεργειακό κόστος καθώς και η πρόκληση λειτουργικών προβλημάτων όπως η διάβρωση των μηχανημάτων.

Στις βιολογικές προκατεργασίες χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί, όπως οι βασιδιομύκητες οι οποίοι έχουν την ικανότητα να αποικοδομούν τη λιγνίνη. Αντίθετα από τις παραπάνω μεθόδους, οι βιολογικές θεωρούνται φιλικές προς το περιβάλλον και ενεργειακά οικονομικές εφόσον δεν απαιτούν χρήση χημικών και υψηλές θερμοκρασίες. Από την άλλη, ο ρυθμός προεπεξεργασίας εκτιμάται πολύ χαμηλός προκειμένου να εφαρμοστεί σε βιομηχανική κλίμακα ενώ ένα μέρος της πρώτης ύλης καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς και επομένως χάνεται (Balat, 2008/ Sánchez, 2008).

Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των πιο συχνά εφαρμοζόμενων μεθόδων προεπεξεργασίας λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας καθώς και η επίδραση αυτών στη δομή της παρουσιάζονται στους Πίνακες 3 και Πίνακας 4 που ακολουθούν βοηθώντας στο σχηματισμό μίας πληρέστερης εικόνας όσον αφορά το στάδιο της προκατεργασίας.

### **1.2.3. Διαδικασίες υδρόλυσης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας προς παραγωγή βιοαιθανόλης**

Το δεύτερο στάδιο επεξεργασίας ενός λιγνοκυτταρινούχου υλικού περιλαμβάνει την υδρόλυση η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε χημικά είτε ενζυμικά. Σκοπός του σταδίου αυτού θεωρείται η διάσπαση των πολυμερών της κυτταρίνης και ημικυτταρίνης στα μονομερή της. Πιο αναλυτικά, με την ολοκληρωμένη υδρόλυσή της, η κυτταρίνη διασπάται σε γλυκόζη ενώ αντίστοιχα η ημικυτταρίνη σε πεντόζες και εξόζες (Taherzadeh, 2007).

Η χημική υδρόλυση θεωρείται μοναδική τεχνική καθώς δίνει τη δυνατότητα μετατροπής μίας ποικιλίας διαθέσιμων λιγνοκυτταρινούχων υλικών σε σάκχαρα με τρόπο οικονομικό και σχετικά γρήγορο. Συγκεκριμένα, η χημική υδρόλυση περιλαμβάνει την έκθεση της βιομάζας σε ένα χημικό για δεδομένη χρονική περίοδο σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και καταλήγει στα μονομερή σάκχαρα που προαναφέρθηκαν. Ανάλογα με την πυκνότητα των οξέων που χρησιμοποιούνται, η υδρόλυση μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες, την υδρόλυση με πυκνό οξύ και

την αντίστοιχη με αραιό οξύ. Το σημαντικό μειονέκτημα αυτής της διαδικασίας εντοπίζεται στην υποβάθμιση των σακχάρων σε παραπροϊόντα.

Από την άλλη πλευρά, η υποβάθμιση αυτή μπορεί να εμποδιστεί χρησιμοποιώντας την ενζυμική υδρόλυση και ευνοώντας 100% τη μετατροπή των πολυμερών σε μονομερή. Ως ενζυμική χαρακτηρίζεται η υδρόλυση που πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενζύμων ενώ θεωρείται μία πολύ φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία (Balat, 2010). Επιπλέον, το κόστος της μεθόδου αυτής είναι χαμηλό συγκριτικά με τη χημική υδρόλυση καθώς πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες χωρίς προβλήματα διάβρωσης. Παρόλα αυτά, η ενζυμική υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών θεωρείται αργή διαδικασία εξαιτίας της παρεμπόδισης της κυτταρίνης από δομικούς παράγοντες όπως οι σύνδεσμοι λιγνίνης- κυτταρίνης καθώς και η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης.

Πίνακας 3.: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κάθε μεθόδου προκατεργασίας λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας(Alvira et al., 2009)

| Μέθοδος προκατεργασίας | Πλεονεκτήματα                                                                                                                                                                      | Μειονεκτήματα                                                                                                  |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>ΦΥΣΙΚΕΣ</b>         |                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                |
| Άλεση                  | - Μείωση κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης                                                                                                                                           | - Υψηλή κατανάλωση ισχύος και ενέργειας                                                                        |
| Έκρηξη ατμού           | - Αποτελεσματική μετατροπή της λιγνίνης και διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης<br>- Υψηλότερη απόδοση γλυκόζης και ημικυτταρίνης στη διαδικασία δύο σταδίων<br>- Οικονομικά αποδοτική | - Σχηματισμός τοξικών ενώσεων<br>- Μερική υποβάθμιση της ημικυτταρίνης                                         |
| <b>ΧΗΜΙΚΕΣ</b>         |                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                |
| Υγρή οξείδωση          | - Αποτελεσματική απομάκρυνση της λιγνίνης<br>- Χαμηλός σχηματισμός παρεμποδιστών<br>- Ελαχιστοποίηση απαιτούμενης ενέργειας                                                        | - Υψηλό κόστος οξυγόνου και αλκαλικού καταλύτη                                                                 |
| Οζονόλυση              | - Μείωση της περιεκτικότητας σε λιγνίνη<br>- Αποφυγή δημιουργίας τοξικών ενώσεων                                                                                                   | - Υψηλό κόστος(απαιτείται υψηλές ποσότητες όζοντος)                                                            |
| Πυκνό οξύ              | - Υψηλή απόδοση σε γλυκόζη<br>- Θερμοκρασία περιβάλλοντος                                                                                                                          | - Υψηλό κόστος οξέος και ανάκτησης αυτού<br>- Προβλήματα διάβρωσης αντιδραστήρα<br>- Σχηματισμός παρεμποδιστών |
| Αραιό οξύ              | - Λιγότερα προβλήματα διάβρωσης συγκριτικά με του πυκνού οξέος<br>- Χαμηλός σχηματισμός παρεμποδιστών συγκριτικά με του πυκνού οξέος                                               | - Σχηματισμός προϊόντων αποικοδόμησης<br>- Χαμηλή συγκέντρωση σακχάρων στο ρεύμα εξόδου                        |
| Έκρηξη CO <sub>2</sub> | - Αύξηση της ενεργής επιφάνειας<br>- Οικονομικά αποδοτική<br>- Αποφυγή δημιουργίας τοξικών ουσιών                                                                                  | - Δεν επηρεάζει τη λιγνίνη και την ημικυτταρίνη<br>- Πολύ υψηλή απαιτούμενη πίεση                              |

|                       |                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                        |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AFEX                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Αύξηση της ενεργής επιφάνειας</li> <li>- Χαμηλός σχηματισμός παρεμποδιστών</li> </ul>      | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Μη αποτελεσματική σε πρώτες ύλες με υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη</li> <li>- Υψηλό κόστος(απαιτούνται υψηλές ποσότητες αμμωνίας)</li> </ul> |
| Organosolv            | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Αποτελεσματική υδρόλυση της ημικυτταρίνης και λιγνίνης</li> </ul>                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Υψηλό κόστος</li> <li>- Οι διαλύτες πρέπει να στραγγιστούν και να ανακυκλωθούν</li> </ul>                                                     |
| <b>ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ</b>     |                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                        |
| Χρήση μικροοργανισμών | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Αποικοδόμηση λιγνίνης και ημικυτταρίνης</li> <li>- Χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Χαμηλός ρυθμός υδρόλυσης</li> </ul>                                                                                                           |

Πίνακας 4.: Επίδραση των διαφόρων τεχνολογιών προκατεργασίας στη δομή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών(Alvira et al., 2009)

|                              | Άλεση | Έκρηξη ατμού | LHW  | Χρήση οξέος | Χρήση αλκαλίου | Οξείδωση | AFEX | ARP | LIME | Έκρηξη CO <sub>2</sub> |
|------------------------------|-------|--------------|------|-------------|----------------|----------|------|-----|------|------------------------|
| Αύξηση ενεργής επιφάνειας    | H     | H            | H    | H           | H              | H        | H    | H   | H    | H                      |
| Αποκρυστάλλωση ημικυτταρίνης | H     | -            | n.d. | -           | -              | n.d.     | H    | H   | n.d. | -                      |
| Διαλυτοποίηση ημικυτταρίνης  | -     | H            | H    | H           | L              | -        | M    | M   | M    | H                      |
| Απομάκρυνση λιγνίνης         | -     | H            | L    | M           | M              | M        | H    | H   | H    | -                      |
| Σχηματισμός τοξικών ενώσεων  | -     | H            | L    | H           | L              | L        | L    | M   | M    | -                      |
| Αλλαγή δομής λιγνίνης        | -     | H            | M    | H           | H              | M        | M    | H   | H    | -                      |

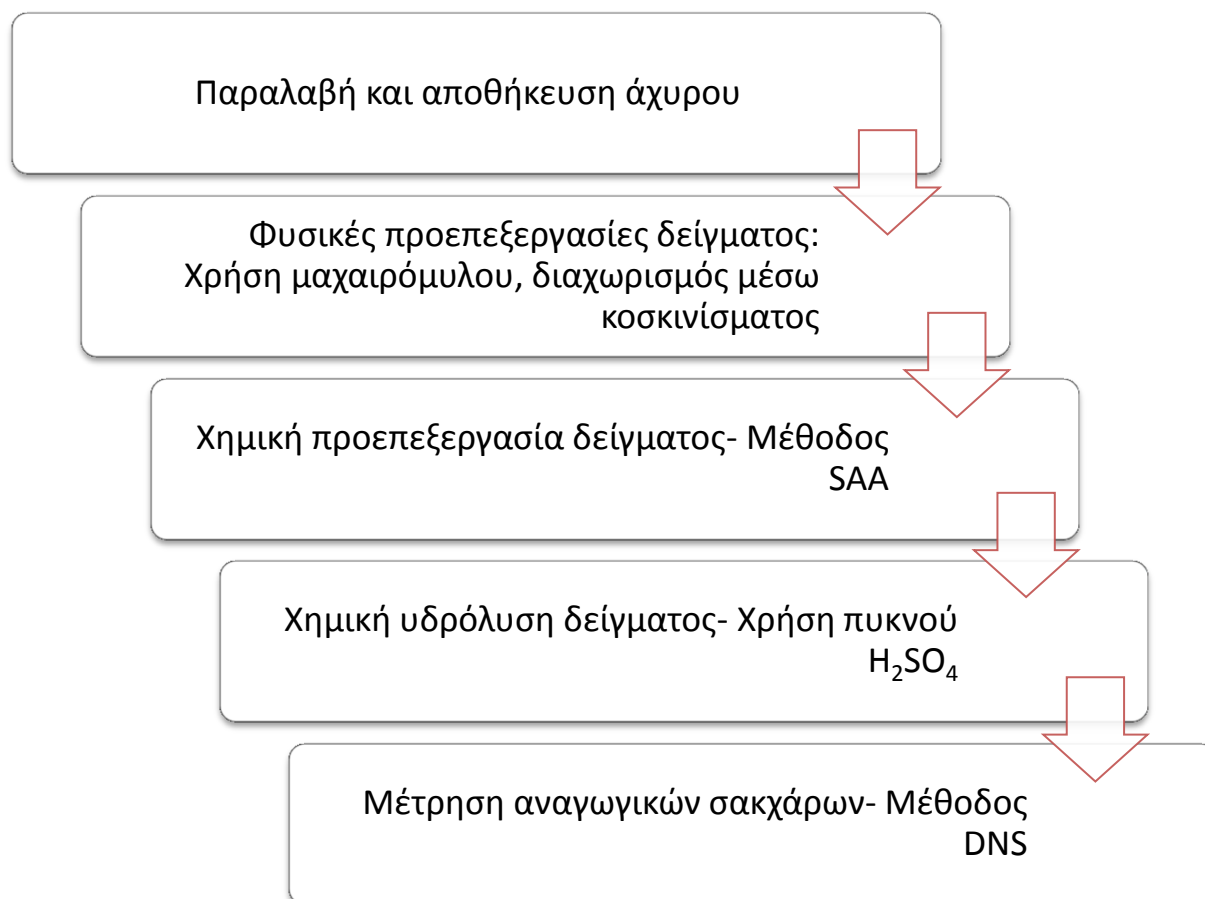
όπου LHW: Liquid Hot Water, AFEX: Ammonia Fiber Expansion, ARP: Ammonia Recycle Percolation, H: Υψηλή επίδραση, M: Μέτρια επίδραση, L: Μικρή επίδραση, n.d.: Δεν έχει καθοριστεί.

## Πειραματικό Μέρος

---

# Μεθοδολογία

Όσον αφορά το πειραματικό μέρος της εργασίας, αρχικά διαμορφώθηκε το πλάνο των πειραμάτων ώστε να υπάρχει συνολική άποψη της διαδικασίας που στη συνέχεια ακολουθήθηκε. Συγκεκριμένα, τα βήματα στα οποία στηρίχθηκε το πειραματικό μέρος παρουσιάζονται σταχυολογικά παρακάτω και παράλληλα αναλύονται στις επόμενες παραγράφους του κεφαλαίου αυτού.



Εικόνα 2.1.: Συγκεντρωτική απεικόνιση των σταδίων της πειραματικής διαδικασίας

## **2.1. Σκοπός της Εργασίας**

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας ήταν η πειραματική μελέτη της αναγκαιότητας του σταδίου προεπεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων πρώτων υλών προς παραγωγή βιοαιθανόλης. Εστιάζοντας σε ένα άφθονο, μη βρώσιμο προϊόν της φύσης όπως τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά (στην παρούσα εργασία, άχυρο βρώμης), μελετήθηκε η αποδοτικότητα σειράς προκατεργασιών στις οποίες περιλαμβάνονται ο τεμαχισμός του άχυρου και ο εμποτισμός αυτού σε υδατική αμμωνία υπό κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Επιπρόσθετα, στοχεύοντας στην καταγραφή και μελέτη της συμπεριφοράς του άχυρου μεταβάλλοντας παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, το μέγεθος του υλικού και η συγκέντρωση της αμμωνίας στο διάλυμα, προγραμματίστηκαν σειρές από διαδοχικά πειράματα προεπεξεργασίας. Παράλληλα, προκειμένου να αποδειχθεί κατά πόσο οι προεπεξεργασίες που εφαρμόστηκαν ήταν αποδοτικές, τα προκατεργασμένα δείγματα υδρολύθηκαν και πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σακχάρων.

## **2.2. Υλικά και Μέθοδοι**

### **2.2.1. Άχυρο Βρώμης**

Η προμήθεια του άχυρου βρώμης πραγματοποιήθηκε από τον Ορχομενό Θήβας στη Βοιωτία το Νοέμβριο του 2012 σε μικρές ορθογώνιες μπάλες τυπικών διαστάσεων ενώ ο θερισμός του είχε προηγηθεί τον Ιούλιο του ίδιου χρόνου.

### **2.2.2. Προετοιμασία- Φυσική μέθοδος επεξεργασίας**

Η έλλειψη ερευνητικού υποβάθρου όσον αφορά το αντίκτυπο της μείωσης του μεγέθους της βιομάζας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών στην ενεργειακή κατανάλωση, έχει ως αποτέλεσμα τη δυσκολία επιλογής του κατάλληλου μεγέθους κοπής αυτής. Παρ' όλα αυτά, η μείωση του μεγέθους χρησιμοποιώντας μηχανικά μέσα, θεωρείται καθοριστικός παράγοντας σε οποιαδήποτε μέθοδο προεπεξεργασίας. Με τη μείωση αυτή του μεγέθους, μειώνεται επίσης η κρυσταλλικότητα ενώ αυξάνεται η επιφάνεια της περιοχής πρόσβασης των σωματιδίων του υλικού. Για τους παραπάνω λόγους, η μείωση των διαστάσεων του άχυρου θεωρήθηκε απαραίτητη προκειμένου να πραγματοποιηθεί η περαιτέρω επεξεργασία του και αποτέλεσε την πρώτη από τις δύο προκατεργασίες που εφαρμόστηκαν στη συγκεκριμένη πειραματική μελέτη.

### *Μεθοδολογία*

Αρχικά, η ποσότητα του άχυρου συνολικού βάρους 7kg, κόπηκε με ψαλίδι και στη συνέχεια αλέστηκε χρησιμοποιώντας μαχαιρόμυλο PULVERISETTE 19(Fritsch). Συγκεκριμένα, 2kg άχυρο αλέστηκαν με κόσκινο σήτας 0,5mm και αντίστοιχα άλλα 2kg με κόσκινο σήτας 0,25mm.

#### **2.2.3. Ανάλυση μεγέθους των σωματιδίων του άχυρου**

Ο καθορισμός της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων θεωρείται πολύ σημαντικός καθώς με τον τρόπο αυτό σχηματίζεται σαφέστερη εικόνα των ορίων του μεγέθους του υλικού το οποίο διατίθεται προς επεξεργασία. Για το λόγο αυτό, πριν ξεκινήσουν οι πειραματικές διαδικασίες, πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση του άχυρου.

#### *Μεθοδολογία κοκκομετρικής ανάλυσης άχυρου*

Η κοκκομετρική ανάλυση της αλεσμένης στο μαχαιρόμυλο ποσότητας άχυρου, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο των κοσκίνων.

Πιο συγκεκριμένα, για τον καθορισμό του γεωμετρικού μέσου μεγέθους των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή δόνησης Fritsch Analysette 3 PRO και σειρά από επτά κόσκινα διαφορετικής διαμέτρου(διαστάσεις ανοιγμάτων κοσκίνων: 600, 500, 425, 300, 250, 212 και 90 $\mu$ m). Τα κόσκινα τοποθετήθηκαν διαδοχικά έτσι ώστε να σχηματίζουν μία κατακόρυφη στήλη ενώ η διάμετρος των ανοιγμάτων αυτών να μειώνεται σταδιακά από την κορυφή προς τη βάση. Στο κάτω μέρος της στήλης τοποθετήθηκε ένα ταψί(τάσι) το οποίο συνέλεγε το λεπτόκοκκο κλάσμα που διερχόταν από το κατώτερο, μικρότερων ανοιγμάτων κόσκινο(90 $\mu$ m). Οι διαστάσεις των ανοιγμάτων στα κόσκινα δεν ακολουθούν αριθμητική αλλά γεωμετρική πρόοδο διότι για την ανάλυση του δείγματος το ενδιαφέρον βρίσκεται στις σχετικές διαφορές και όχι στις απόλυτες τιμές των διαμέτρων των κόκκων. Στην πραγματικότητα δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί το κάθε ένα διαφορετικό κοκκομετρικό μέγεθος αλλά το εύρος των διάφορων μεγεθών που συμμετέχουν στο δείγμα. Η σειρά των κοσκίνων τοποθετήθηκε στη συσκευή δόνησης(Εικόνα 2.2).

Η διαδικασία περιελάμβανε την τοποθέτηση δείγματος άχυρου 50g στο πάνω κόσκινο και τη ρύθμιση του χρονοδιακόπτη της συσκευής δόνησης στα 10min. Μετά την παύση της λειτουργίας της συσκευής, τα κόσκινα απομακρύνονταν από αυτή και το δείγμα που είχε κατακρατηθεί σε καθένα από αυτά, συλλεγόταν σε ξεχωριστές αριθμημένες σακούλες(Εικόνα 2.3).



**Εικόνα 2.2.: Κατακόρυφη διάταξη κοσκίνων διαφορετικών ανοιγμάτων(αριστερά)**

**Εικόνα 2.3.: Πειραματική διαδικασία κοκκομετρικής ανάλυσης άχυρου(δεξιά)**

## 2.2.4. Προεπεξεργασία άχυρου βρώμης

### i. Απομάκρυνση υγρασίας πρώτης ύλης

Προτού ξεκινήσει η προεπεξεργασία του άχυρου βρώμης, θεωρήθηκε σημαντικός ο προσδιορισμός του ποσοστού υγρασίας που αναλογούσε στα μεγέθη άχυρου που επιλέχθηκαν προς επεξεργασία(600/300/90 $\mu$ m), καθώς αυτός αποτελεί ένα από τα βασικότερα στάδια για την αποδοτικότητα της συνολικής διεργασίας. Η διαδικασία περιελάμβανε τη ζύγιση 15g δείγματος, την τοποθέτηση αυτού στον κλίβανο στους 120°C για 2 h και την επαναληπτική ζύγιση αυτού αμέσως μετά την ξήρανση. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας αυτής, φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 5.: Πίνακας προσδιορισμού της υγρασίας στα διάφορα μεγέθη δειγμάτων της πειραματικής μελέτης

| Μέγεθος( $\mu$ m) | Βάρος(g)<br>πριν | Βάρος(g)<br>μετά | Υγρασία<br>Δείγματος(%) |
|-------------------|------------------|------------------|-------------------------|
| 600               | 15,05            | 13,76            | 8,6                     |
| 300               | 15,07            | 13,74            | 8,8                     |
| 90                | 15,08            | 13,64            | 9,5                     |

### ii. Εμποτισμός σε αραιό διάλυμα αμμωνίας(Soaking in Aqueous Ammonia - SAA)

Η συγκεκριμένη μεθοδολογία χρησιμοποιήθηκε με σκοπό τη μελέτη της δράσης συγκεκριμένων λειτουργικών παραμέτρων όπως το μέγεθος του δείγματος, η συγκέντρωση της αμμωνίας στο διάλυμα και η θερμοκρασία στο υπό επεξεργασία άχυρο βρώμης. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν κατά την προεπεξεργασία του άχυρου ήταν το εύρος της θερμοκρασίας η οποία κυμάνθηκε από 65-75°C, το μέγεθος του δείγματος από 90-600 $\mu$ m καθώς και η συγκέντρωση της αμμωνίας στο δείγμα από 15-25%(w/w) κρατώντας ταυτόχρονα σταθερές τις παραμέτρους του χρόνου στις 10 ώρες και την αναλογία στερεού- υγρού(S: L) στο 1:10. Με τον τρόπο αυτό, σχεδιάστηκαν οι πειραματικές συνθήκες έξι συνδυασμών των παραμέτρων για το κάθε μέγεθος δείγματος άχυρου. Στη μελέτη συμπεριλήφθηκε και η προεπεξεργασία δειγμάτων εύρους 90-600 $\mu$ m σε θερμοκρασίες από 65-75°C χωρίς την προσθήκη υδατικής αμμωνίας κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι συγκεντρωτικοί πίνακες- σχεδιασμένοι με βάση τη θερμοκρασία- οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση της σειράς προκατεργασιών.

**Πίνακας 6.: Συγκεντρωτικός πίνακας παρουσίασης πειραματικών συνθηκών για 65°C**

| Σταθερές<br>Συνθήκες | Χρόνος: 10h, Θερμοκρασία: 65°C        |     |    |
|----------------------|---------------------------------------|-----|----|
| Παράμετροι           |                                       |     |    |
|                      | Μέγεθος(μm)                           |     |    |
|                      | 600                                   | 300 | 90 |
|                      | Συγκέντρωση NH <sub>4</sub> OH(% w/w) |     |    |
|                      | 0                                     | 0   | 0  |
|                      | 15                                    | 15  | 15 |
|                      | 20                                    | 20  | 20 |
|                      | 25                                    | 25  | 25 |

**Πίνακας 7.: Συγκεντρωτικός πίνακας παρουσίασης πειραματικών συνθηκών για 75°C**

| Σταθερές<br>Συνθήκες | Χρόνος: 10h, Θερμοκρασία: 75°C        |     |    |
|----------------------|---------------------------------------|-----|----|
| Παράμετροι           |                                       |     |    |
|                      | Μέγεθος(μm)                           |     |    |
|                      | 600                                   | 300 | 90 |
|                      | Συγκέντρωση NH <sub>4</sub> OH(% w/w) |     |    |
|                      | 0                                     | 0   | 0  |
|                      | 15                                    | 15  | 15 |
|                      | 20                                    | 20  | 20 |
|                      | 25                                    | 25  | 25 |

### Μεθοδολογία

Ειδικότερα, επιλέγοντας την τυχαία περίπτωση δείγματος 300μm το οποίο εμποτίστηκε με 20% w/w NH<sub>4</sub>OH και θερμάνθηκε στους 65°C για 10h περιγράφονται αναλυτικά τα βήματα που ακολουθήθηκαν:

- ☑ Σε ζυγαριά ακριβείας SCALTEC(d=0,01g) ζυγίστηκε δείγμα 15g και τοποθετήθηκε σε μπουκάλι 250mL με βιδωτό καπάκι(Εικόνα 2.4).
- ☑ Στο δείγμα τοποθετήθηκε διάλυμα 20% w/w NH<sub>4</sub>OH(Εικόνα 2.5).
- ☑ Το μπουκάλι τοποθετήθηκε στο υδατόλουτρο και θερμάνθηκε στους 65°C για 10h(Εικόνα 2.6).

- ☑ Μετά το «μούλιασμα» στο διάλυμα  $\text{NH}_4\text{OH}$ , τα στερεά του πολτού που δημιουργήθηκε, διαχωρίστηκαν χειρωνακτικά χρησιμοποιώντας σουρωτήρι και έπειτα ξεπλύθηκαν με περίπου 2L απιονισμένου νερού έως ότου το pH του διαλύματος προσέγγισε το 6,5-7 (Εικόνα 2.7 και Εικόνα 2.8).
- ☑ Το απαλλαγμένο από αμμωνία άχυρο βρώμης τοποθετήθηκε σε κλίβανο ξήρανσης στους  $120^\circ\text{C}$  για 3,5 ώρες και τελικά τοποθετήθηκε σε κατάψυξη στους  $-10^\circ\text{C}$  μέχρι το επόμενο στάδιο επεξεργασίας.



Εικόνα 2.4.: Σειρά δειγμάτων άχυρου πριν την προσθήκη  $\text{NH}_4\text{OH}$  και την τοποθέτησή τους σε υδατόλουτρο (πάνω αριστερά)

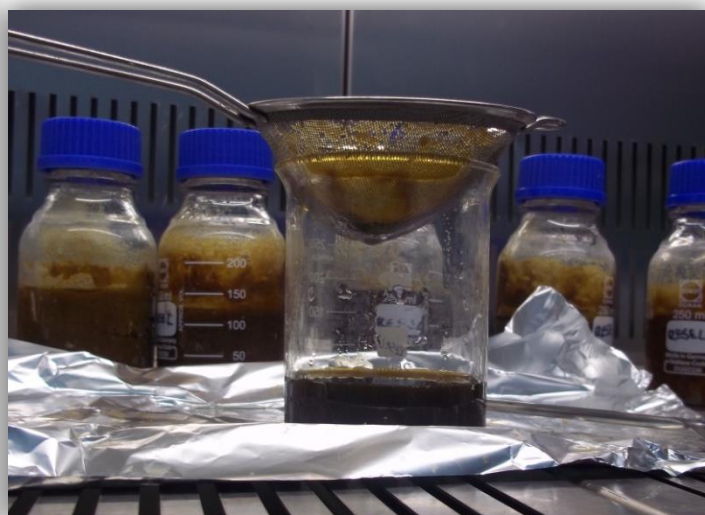
Εικόνα 2.5.: Σειρά δειγμάτων άχυρου μετά την προσθήκη  $\text{NH}_4\text{OH}$  και πριν την τοποθέτησή τους σε υδατόλουτρο (πάνω δεξιά)



Εικόνα 2.6.: Σειρά δειγμάτων άχυρου τοποθετημένα σε υδατόλουτρο για την προεπεξεργασία τους στους  $65^\circ\text{C}$  (αριστερά)



Εικόνα 2.7.: Διαχωρισμός υγρής-στερεής φάσης προεπεξεργασμένου -με απιονισμένο νερό στους 75°C- άχυρο βρώμης



Εικόνα 2.8.: Διαχωρισμός υγρής-στερεής φάσης προεπεξεργασμένου- με  $\text{NH}_4\text{OH}$  στους 75°C- άχυρο βρώμης

## 2.2.5. Χημική υδρόλυση άχυρου βρώμης

### Αντιδραστήρας

Το σύστημα όπου μελετήθηκε η χημική υδρόλυση του άχυρου αποτελούνταν από θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα πάνω στον οποίο είχε τοποθετηθεί κυλινδρική φιάλη λειτουργώντας ως υδατόλουτρο για το αντιδρών μίγμα. Το κύριο μέρος του αντιδραστήρα στο οποίο τοποθετήθηκε το δείγμα, αποτελούνταν από σφαιρική φιάλη 500mL στο στόμιο της οποίας ήταν συνδεδεμένος κάθετος ψυκτήρας για την υγροποίηση των ατμών και την αποφυγή απωλειών κατά τη διαδικασία της υδρόλυσης. Η πειραματική διάταξη του αντιδραστήρα απεικονίζεται παρακάτω(Εικόνα 2.9).

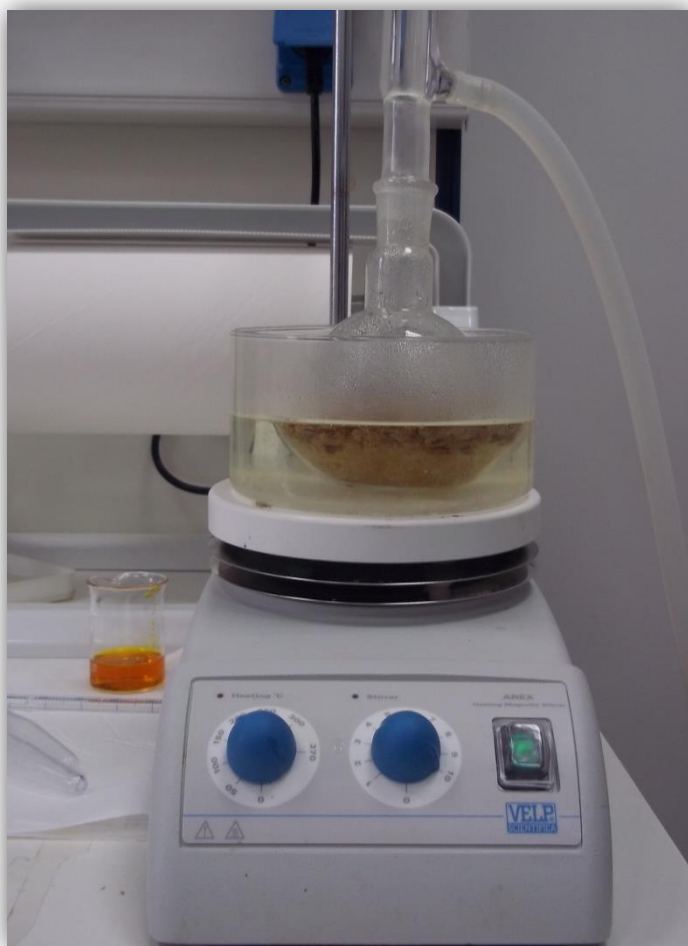
### Μεθοδολογία

Η υδρόλυση των δειγμάτων είχε χημικό χαρακτήρα χρησιμοποιώντας 1%(w/w) συγκέντρωση  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ενώ πραγματοποιήθηκε στους 95°C.

Κατά τη διάρκεια της υδρόλυσης, κάθε δείγμα προεπεξεργασμένου άχυρου εισαγόταν στη σφαιρική φιάλη ταυτόχρονα με συγκεκριμένη ποσότητα όξινου διαλύματος ώστε να επιτυγχάνεται αναλογία στερεού/υγρού(S:L) 1:10(g/mL). Επιπρόσθετα, η σφαιρική φιάλη συνδεόταν με τον ψυκτήρα και τοποθετούνταν- σε αιώρηση- μέσα σε ένα γυάλινο δοχείο το οποίο περιείχε νερό προκειμένου να

θερμαίνει ομοιόμορφα τη φιάλη και το δείγμα. Στη σφαιρική φιάλη -εκτός του διαλύματος- τοποθετούνταν μαγνητάκι προκειμένου να αναδεύει το δείγμα κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η διάταξη τοποθετούνταν τελικά στο θερμαινόμενο αναδευτήρα όπου ρυθμιζόταν η θερμοκρασία στους 140°C(θερμοκρασία υδατόλουτρου) και ο μαγνητικός αναδευτήρας στα 4Μot.

Μόλις οι συνθήκες προσέγγιζαν τις επιθυμητές, ξεκινούσε το πείραμα της υδρόλυσης- από το σημείο εκείνο άρχιζε να μετράει ο χρόνος της διαδικασίας. Δείγματα των 5mL της υγρής φάσης του μίγματος συλλέγονταν με πιπέτα σε καθορισμένα χρονικά διαστήματα(15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 και 240min) προκειμένου να καθοριστεί η ισορροπία της υδρόλυσης. Αφού φιλτράρονταν με τη βοήθεια σουρωτηριού, τα υγρά δείγματα υποβάλλονταν σε μετρήσεις με φασματοφωτόμετρο για τον προσδιορισμό των σακχάρων. Αξίζει να αναφερθεί το γεγονός ότι η διαδικασία υδρόλυσης πραγματοποιήθηκε όχι μόνο σε προεπεξεργασμένα με  $\text{NH}_4\text{OH}$  δείγματα αλλά και σε μη προεπεξεργασμένες ποσότητες άχυρου.



Εικόνα 2.9.: Χημική υδρόλυση δείγματος άχυρου βρώμης με 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Εικόνα 2.10.: Προετοιμασία δείγματος για τη μέτρηση αναγωγικών σακχάρων με τη βοήθεια αντιδραστηρίου DNS

Στη συνέχεια, ακολουθεί ο συγκεντρωτικός πίνακας ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των χημικών υδρόλύσεων των δειγμάτων.

**Πίνακας 8.: Συγκεντρωτικός πίνακας παρουσίασης πειραματικών συνθηκών για τη χημική υδρόλυση των δειγμάτων**

| Περιγραφή δείγματος            | Διευκρινίσεις                     | Συνθήκες υδρόλυσης                |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Ανεπεξέργαστο δείγμα άχυρου    | 65°C                              | 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| Ανεπεξέργαστο δείγμα άχυρου    | 75°C                              | 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| Προεπεξεργασμένο δείγμα άχυρου | 65°C/600μm/15% NH <sub>4</sub> OH | 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|                                | 20% NH <sub>4</sub> OH            |                                   |
|                                | 25% NH <sub>4</sub> OH            |                                   |
|                                | 65°C/300μm/15% NH <sub>4</sub> OH | 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|                                | 20% NH <sub>4</sub> OH            |                                   |
|                                | 25% NH <sub>4</sub> OH            |                                   |
| Προεπεξεργασμένο δείγμα άχυρου | 65°C/90μm/ 15% NH <sub>4</sub> OH | 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|                                | 20% NH <sub>4</sub> OH            |                                   |
|                                | 25% NH <sub>4</sub> OH            |                                   |
|                                | 75°C/600μm/15% NH <sub>4</sub> OH | 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|                                | 20% NH <sub>4</sub> OH            |                                   |
|                                | 25% NH <sub>4</sub> OH            |                                   |
|                                | 75°C/300μm/15% NH <sub>4</sub> OH | 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|                                | 20% NH <sub>4</sub> OH            |                                   |
|                                | 25% NH <sub>4</sub> OH            |                                   |
|                                | 75°C/90μm/ 15% NH <sub>4</sub> OH | 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|                                | 20% NH <sub>4</sub> OH            |                                   |
|                                | 25% NH <sub>4</sub> OH            |                                   |

## 2.2.6. Αναλυτικές μέθοδοι

### Μέτρηση Αναγωγικών Σακχάρων

Η αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε, σκοπό είχε τον προσδιορισμό των αναγωγικών σακχάρων του αντιδρώντος μίγματος. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις των σακχάρων καθορίστηκαν με τη χρωματομετρική μέθοδο του δινιτροσαλικυλικού(DNS) οξέος (Canli et al., 2011/ Miller, 1959).

### Μεθοδολογία προετοιμασίας αντιδραστηρίου DNS

Για την προετοιμασία του αντιδραστηρίου DNS, ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία. Ζυγίζονται αρχικά 8g NaOH, τα οποία τοποθετούνται σε ογκομετρική φιάλη των 100mL αφού προηγηθεί η τοποθέτηση μικρής ποσότητας απιονισμένου

νερού σε αυτή. Αναδεύεται και συμπληρώνεται όσο απιονισμένο χρειάζεται μέχρι να πληρωθούν τα 100mL. Στη συνέχεια, σε 250mL απιονισμένο νερό προστίθενται τα 100mL NaOH που παρασκευάστηκαν και θερμαίνονται στους 50°C στο θερμαινόμενο αναδευτήρα. Αφού διαλυθεί, γίνεται προσθήκη 5g DNS και αναδεύεται με αργό ρυθμό. Τέλος, προστίθενται τα 150g τρυγικού καλίου. Όταν διαλυθεί και το τελευταίο αντιδραστήριο, το διάλυμα τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη των 500mL και συμπληρώνεται όσο απιονισμένο νερό χρειάζεται μέχρι τα 500mL. Το διάλυμα αφήνεται μέχρι να κρυώσει και τελικά η ογκομετρική φιάλη καλύπτεται με αλουμινόχαρτο και φυλάσσεται σε σκοτεινό μέρος, σε θερμοκρασία δωματίου.

#### *Μεθοδολογία μέτρησης αναγωγικών σακχάρων*

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί μέτρηση των αναγωγικών σακχάρων, 0,5mL κάθε φιλτραρισμένου και ουδέτερου (pH=5,3) δείγματος υδρόλυσης, αναμιγνύεται με 0,5mL αντιδραστήριου DNS. Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετείται σε βραστό νερό (100°C) για 5min και αμέσως μετά σε πάγο για 2min. Τελικά, αφού προστεθούν στο δείγμα 5mL απιονισμένου νερού, τοποθετείται σε κυψελίδα και η συγκέντρωση καθορίζεται με τη βοήθεια φασματοφωτόμετρου.

Η μέτρηση της συγκέντρωσης των αναγωγικών σακχάρων πραγματοποιείται στα 540nm, χρησιμοποιώντας καμπύλη βαθμονόμησης της ξυλόζης η οποία κατασκευάζεται στις ίδιες πειραματικές συνθήκες με γνωστές συγκεντρώσεις D-ξυλόζης. Η D-ξυλόζη επιλέχθηκε καθώς η περιεκτικότητα του άχυρου βρώμης σε ημικυτταρίνη είναι γενικά υψηλότερη από την περιεκτικότητά του σε κυτταρίνη (Martin- Lara et al., 2009) και έτσι θεωρείται πιθανότερο τα σάκχαρα που απελευθερώνονται κατά την υδρόλυση να αποτελούνται περισσότερο από ξυλόζη.

# Αποτελέσματα και Συζήτηση

Στο παρόν Κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια των σταδίων προετοιμασίας, προεπεξεργασίας και υδρόλυσης του άχυρου βρώμης.

### 3.1. Φυσικές προεπεξεργασίες δείγματος

#### 3.1.1. Ανάλυση μεγέθους των σωματιδίων του άχυρου

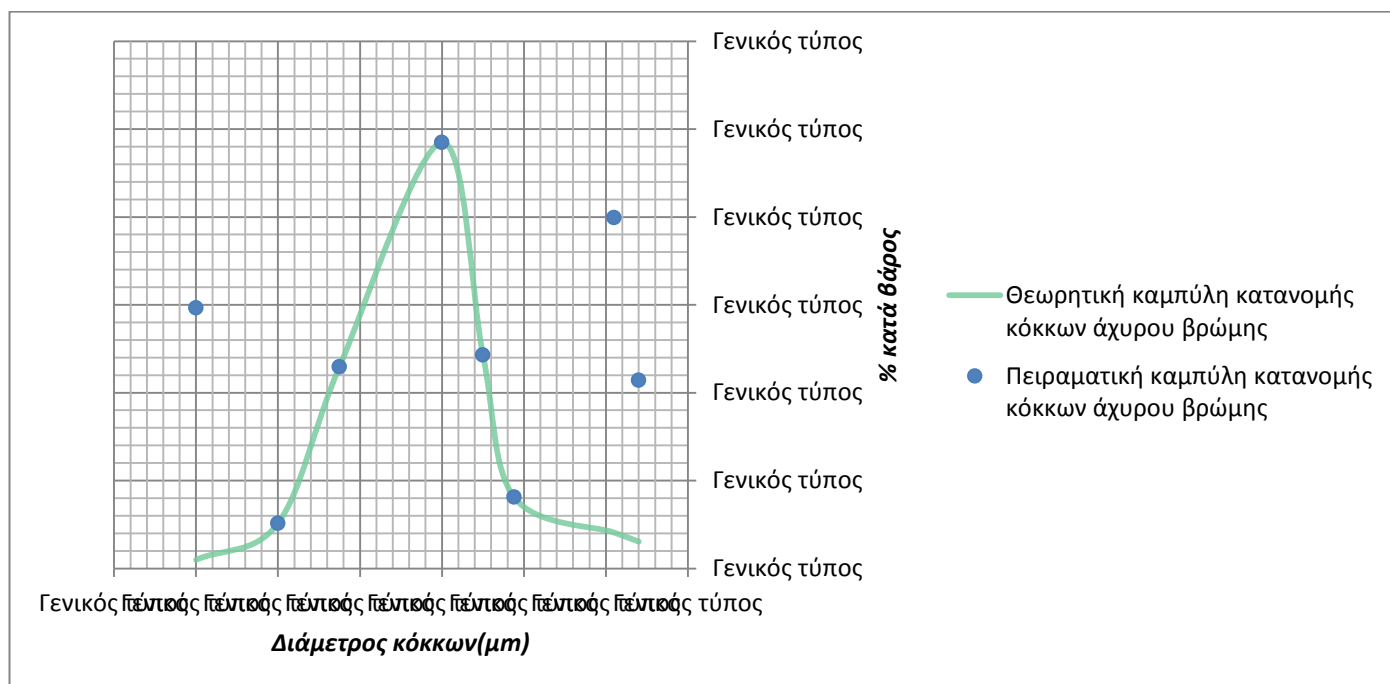
Ο διαχωρισμός με τη μέθοδο του κοσκίνισματος, πραγματοποιήθηκε για 2kg άχυρο βρώμης τα οποία προηγουμένως είχαν αλεστεί σε μαχαιρόμυλο με κόσκινο σήτας 0,5mm. Τα αποτελέσματα από την ανάλυση μεγέθους, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 9.: Πίνακας παρουσίασης αποτελεσμάτων διαχωρισμού των σωματιδίων άχυρου(μέθοδος κοσκίνισματος)

| Διαστάσεις ανοιγμάτων<br>κοσκίνων(μm) | Ζυγισμένη ποσότητα<br>άχυρου βρώμης(g) |
|---------------------------------------|----------------------------------------|
| 600+                                  | 281,30                                 |
| 500+                                  | 48,85                                  |
| 425+                                  | 217,75                                 |
| 300+                                  | 459,74                                 |
| 250+                                  | 230,42                                 |
| 212+                                  | 76,98                                  |
| 90+                                   | 378,75                                 |
| 90-                                   | 203,01                                 |

Η διαγραμματική απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων κρίνεται απαραίτητη, καθώς με τον τρόπο αυτό διακρίνονται και αναγνωρίζονται καλύτερα οι αναμεμιγμένοι πληθυσμοί των κόκκων στο δείγμα. Παρ' όλα αυτά, η σύγκριση της πειραματικής καμπύλης κατανομής με την αντίστοιχη θεωρητική, δεν είναι η

αναμενόμενη καθώς η πρώτη χαρακτηρίζεται από έντονες διακυμάνσεις των σημείων ενώ η δεύτερη παρουσιάζεται σαφώς πιο ομαλοποιημένη.



**Διάγραμμα 1.:** Διαγραμματική απεικόνιση θεωρητικής και πειραματικής καμπύλης διαφορικής κατανομής μεγέθους κόκκων άχυρου βρώμης(διαγράμματα Rosin- Rammler)

Η διαφοροποίηση των δύο καμπυλών, πιθανόν να οφείλεται σε σφάλμα του μαχαιρόμυλου. Πιο αναλυτικά, τοποθετώντας προς κοπή άχυρο 3cm και χρησιμοποιώντας κόσκινο 0,5mm στο μαχαιρόμυλο, η αναμενόμενη εύρεση των μέγιστων τιμών κόκκων κυμαινόταν γύρω στα 500μm. Επομένως, το προσδοκώμενο διάγραμμα θα ήταν ένα ομαλοποιημένο ιστόγραμμα συχνότητας, όπως το αντίστοιχο θεωρητικό που παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 1, με τις μέγιστες τιμές να προσεγγίζουν τα 500μm.

Αντίθετα, στο παρόν διάγραμμα, εμφανίζεται μία μεγάλη ποσότητα κόκκων άχυρου να συγκρατούνται από το πρώτο κόσκινο με άνοιγμα διαμέτρου 600μm ενώ ταυτόχρονα στο κόσκινο των 500μm που αναμένεται το μέγιστο ποσοστό κόκκων, εμφανίζεται ακριβώς το αντίθετο αποτέλεσμα. Επιπρόσθετα, μεγάλες ποσότητες άχυρου συγκρατούνται στο κόσκινο των 90μm καθώς και το τάσι σε μορφή σκόνης, αποκλίνοντας σε μεγάλο βαθμό από τη θεωρητική καμπύλη. Οι μέγιστες τιμές κόκκων για το δείγμα 2kg που αναλύθηκε, εντοπίζονται στα κόσκινα διαμέτρων 600, 300 και 90μm.

Γενικά, με τη βοήθεια της μεθόδου κοκκομετρίας, σχηματίστηκε μία πιο εμπειριστατωμένη άποψη όσον αφορά το μέγεθος των κόκκων που επεξεργάστηκαν στη συνέχεια. Από την παραπάνω ανάλυση, επιλέχθηκαν τρία διαφορετικά μεγέθη

κόκκων άχυρου(600+  $\mu\text{m}$ , 300+  $\mu\text{m}$  και 90+  $\mu\text{m}$ ). Η συγκεκριμένη επιλογή έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε να δίνει τη δυνατότητα εντοπισμού και σύγκρισης των διαφορών στα στάδια επεξεργασίας.

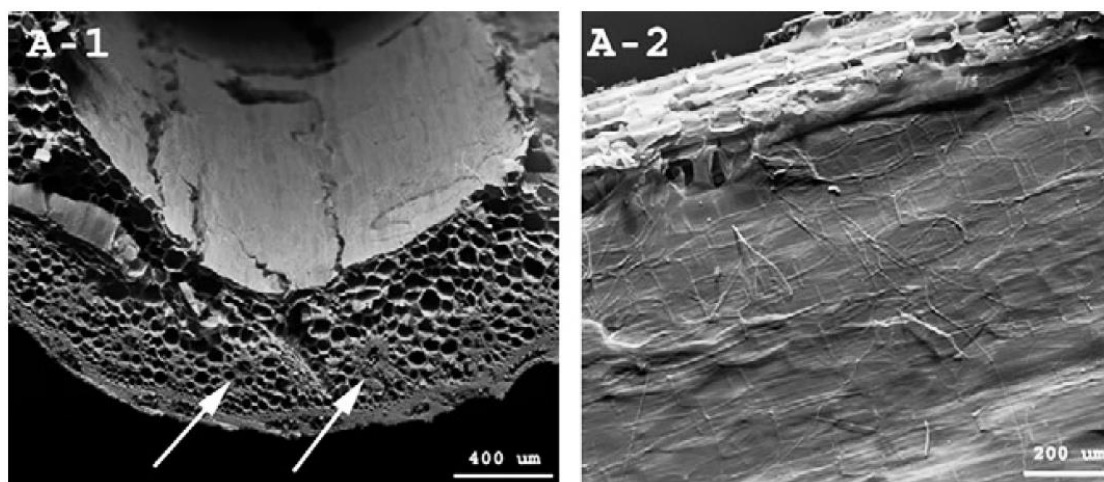
### **3.1.2. Εμποτισμός σε αραιό διάλυμα αμμωνίας (*Soaking in Aqueous Ammonia- SAA*)**

Τα αποτελέσματα από την προεπεξεργασία των δειγμάτων άχυρου βρώμης χρησιμοποιώντας υδατική αμμωνία περιελάμβαναν το διαχωρισμό αυτών σε δύο φάσεις, την υγρή και τη στερεή.

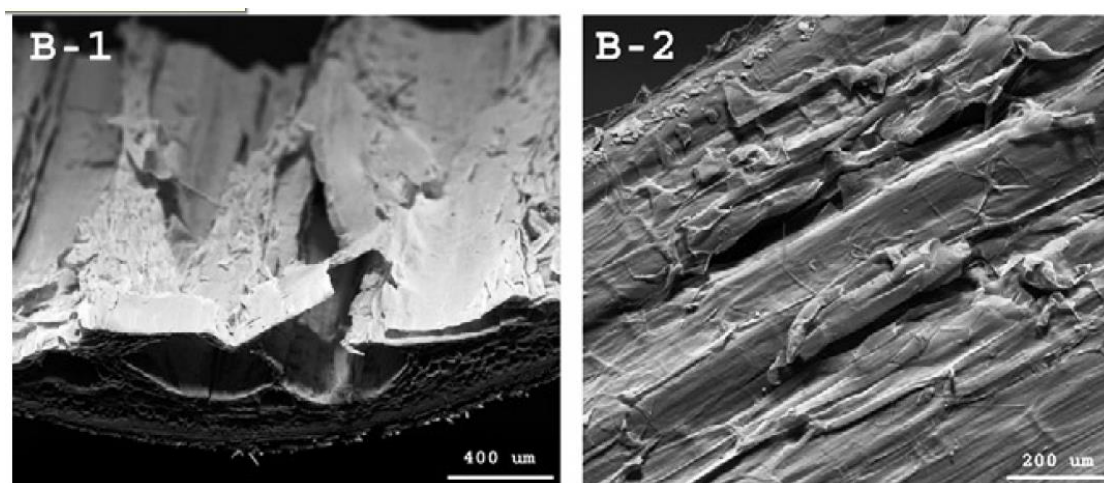
Όσον αφορά την πρώτη, το υγρό που αποσπάστηκε ήταν πολύ σκούρο, παχύρευστο και κολλώδες. Η αλλαγή χρώματος και μορφής μπορεί να ερμηνευθεί από το γεγονός ότι η υγρή φάση του δείγματος, εκτός από το ποσοστό αμμωνίας(αντιληπτό από την έντονη οσμή) περιείχε σάκχαρα τα οποία απελευθερώθηκαν λόγω των συνθηκών προεπεξεργασίας. Τα σάκχαρα αυτά, αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από λιγνίνη επειδή- λαμβάνοντας υπόψη την κυτταρική δομή του φυτού- είναι τα πρώτα που υφίστανται τροποποίηση ή/ και απομάκρυνση λόγω των προκατεργασιών.

Επιπρόσθετα, οι αλλαγές πάνω στο στερεό υπόλειμμα του άχυρου δεν είναι ιδιαίτερα αισθητές με γυμνό μάτι- εξαιρώντας την αλλαγή χρώματος σε πιο σκούρο καφέ η οποία γίνεται περισσότερο αισθητή όσο το μέγεθος του υλικού μειώνεται καθώς και τη μείωση του βάρους του δείγματος που είναι επίσης ανάλογη του μεγέθους(Πίνακας 10). Από την άλλη πλευρά, εστιάζοντας στη δομή του άχυρου με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου(SEM) υπάρχει δυνατότητα παρατήρησης των ρωγμών και θραύσεων που υπόκειται το υλικό λόγω προεπεξεργασίας με SAA.

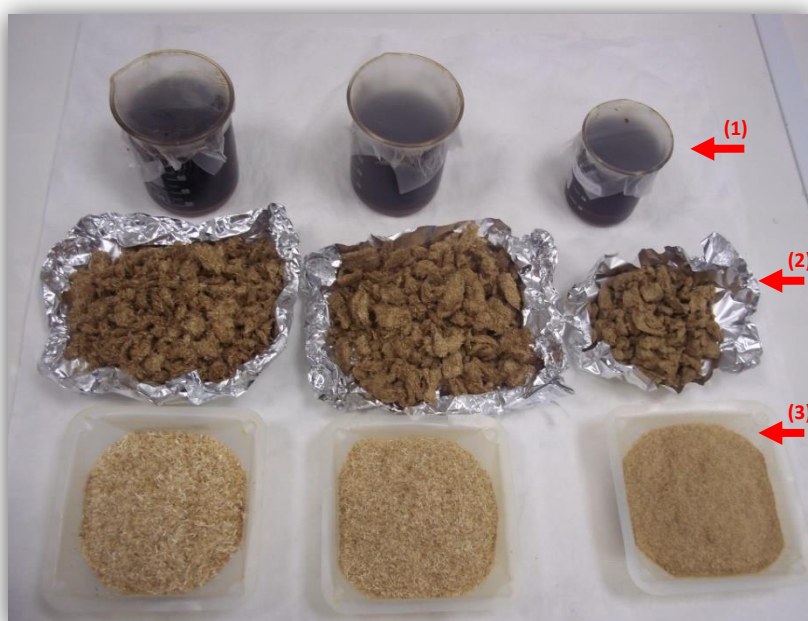
Λόγω έλλειψης της δυνατότητας απεικόνισης των δειγμάτων άχυρου βρώμης χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκοπίο, παρουσιάζονται εικόνες από ανεπεξέργαστο και προεπεξεργασμένο σε παρόμοιες συνθήκες άχυρο σιταριού προκειμένου να γίνει αντιληπτή η τροποποίηση της δομής του άχυρου λόγω προεπεξεργασίας(Εικόνα 3.2 και Εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.1.: Εικόνες ανεπεξεργαστού άχυρου σιταριού (*Hansen et al., 2010*)



Εικόνα 3.2.: Εικόνες επεξεργασμένου χημικά και σε υψηλή θερμοκρασία άχυρο σιταριού (*Hansen et al., 2010*)



Εικόνα 3.3.: Παρουσίαση μορφής άχυρου βρώμης κατά τη διάρκεια των σταδίων προεπεξεργασίας [(1) Υγρή φάση προεπεξεργασμένου δείγματος άχυρου, (2) Στερεή φάση προεπεξεργασμένου δείγματος άχυρο μετά από ξήρανση, (3) Ανεπεξέργαστο δείγμα άχυρου (15g)]

Στον παρακάτω πίνακα, φαίνονται αναλυτικότερα οι διαφορές στα βάρη των δειγμάτων πριν και μετά την προεπεξεργασία ενώ στις εικόνες γίνεται σαφής η αλλαγή χρώματος στην υγρή και στερεή φάση.

Πίνακας 10.: Πίνακας παρουσίασης αποτελεσμάτων των δειγμάτων πριν και μετά την προεπεξεργασία με SAA

| Περιγραφή δείγματος               | Ζυγισμένη ποσότητα<br>άχυρου βρώμης πριν την<br>προεπεξεργασία(g) | Ζυγισμένη ποσότητα<br>άχυρου βρώμης μετά<br>την προεπεξεργασία(g) | Απώλεια<br>βάρους(%) |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 65°C/600μm/15% NH <sub>4</sub> OH | 15,01                                                             | 8,55                                                              | 43,0                 |
| 65°C/600μm/20% NH <sub>4</sub> OH | 15,07                                                             | 8,87                                                              | 41,1                 |
| 65°C/600μm/25% NH <sub>4</sub> OH | 15,05                                                             | 8,80                                                              | 41,5                 |
| 65°C/300μm/15% NH <sub>4</sub> OH | 15,08                                                             | 8,70                                                              | 42,3                 |
| 65°C/300μm/20% NH <sub>4</sub> OH | 15,00                                                             | 8,78                                                              | 41,5                 |
| 65°C/300μm/25% NH <sub>4</sub> OH | 15,03                                                             | 8,37                                                              | 44,3                 |
| 65°C/90μm/15% NH <sub>4</sub> OH  | 15,00                                                             | 7,25                                                              | <b>51,7</b>          |
| 65°C/90μm/20% NH <sub>4</sub> OH  | 15,02                                                             | 6,28                                                              | <b>58,2</b>          |
| 65°C/90μm/25% NH <sub>4</sub> OH  | 15,06                                                             | 6,46                                                              | <b>57,1</b>          |
| 75°C/600μm/15% NH <sub>4</sub> OH | 15,00                                                             | 8,25                                                              | 45,0                 |
| 75°C/600μm/20% NH <sub>4</sub> OH | 15,00                                                             | 8,66                                                              | 42,3                 |
| 75°C/600μm/25% NH <sub>4</sub> OH | 15,01                                                             | 8,00                                                              | 46,7                 |
| 75°C/300μm/15% NH <sub>4</sub> OH | 15,09                                                             | 7,72                                                              | 48,8                 |
| 75°C/300μm/20% NH <sub>4</sub> OH | 15,03                                                             | 7,75                                                              | 48,4                 |
| 75°C/300μm/25% NH <sub>4</sub> OH | 15,07                                                             | 7,23                                                              | 52,0                 |
| 75°C/90μm/15% NH <sub>4</sub> OH  | 15,06                                                             | 5,20                                                              | <b>65,5</b>          |
| 75°C/90μm/20% NH <sub>4</sub> OH  | 15,01                                                             | 5,55                                                              | <b>63,0</b>          |
| 75°C/90μm/25% NH <sub>4</sub> OH  | 15,04                                                             | 5,45                                                              | <b>63,8</b>          |
| 65°C/600μm/0% NH <sub>4</sub> OH  | 15,05                                                             | 13,76                                                             | 8,6                  |
| 65°C/300μm/0% NH <sub>4</sub> OH  | 15,07                                                             | 13,74                                                             | 8,8                  |
| 65°C/90μm/0% NH <sub>4</sub> OH   | 15,08                                                             | 13,64                                                             | 9,5                  |
| 75°C/600μm/0% NH <sub>4</sub> OH  | 15,02                                                             | 11,78                                                             | 21,6                 |
| 75°C/300μm/0% NH <sub>4</sub> OH  | 15,02                                                             | 11,34                                                             | 24,5                 |
| 75°C/90μm/0% NH <sub>4</sub> OH   | 15,00                                                             | 10,51                                                             | 29,9                 |

### **3.1.3. Χημική υδρόλυση άχυρου βρώμης**

Στο συγκεκριμένο πειραματικό στάδιο πραγματοποιήθηκαν 24 χημικές υδρολύσεις των δειγμάτων άχυρου βρώμης. Τα αποτελέσματα αυτών, παρουσιάζονται υπό μορφή συγκεντρωτικών πινάκων καθώς και διαγραμμάτων σύμφωνα με τους παράγοντες που εξετάζονται κάθε φορά.

Πίνακας 11.: Πίνακας χημικών υδρολύσεων προεπεξεργασμένου(65°C/10h) καθώς και ανεπεξέργαστου άχυρου βρώμης

| Προεπεξεργασμένο άχυρο βρώμης |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                | Ανεπεξέργαστο άχυρο βρώμης     |                               |                               |                               |
|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Χρόνος<br>(min)               | Περιγραφή δείγματος            |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                               |                               |                               |
|                               | 600μm                          |                                |                                | 300μm                          |                                |                                | 90μm                           |                                |                                | 600μm                         | 300μm                         | 90μm                          |
|                               | 65°C/<br>15%NH <sub>4</sub> OH | 65°C/<br>20%NH <sub>4</sub> OH | 65°C/<br>25%NH <sub>4</sub> OH | 65°C/<br>15%NH <sub>4</sub> OH | 65°C/<br>20%NH <sub>4</sub> OH | 65°C/<br>25%NH <sub>4</sub> OH | 65°C/<br>15%NH <sub>4</sub> OH | 65°C/<br>20%NH <sub>4</sub> OH | 65°C/<br>25%NH <sub>4</sub> OH | 65°C/<br>0%NH <sub>4</sub> OH | 65°C/<br>0%NH <sub>4</sub> OH | 65°C/<br>0%NH <sub>4</sub> OH |
|                               | Συγκέντρωση σακχάρων(g/L)      |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                               |                               |                               |
| 15                            | 3,51                           | 3,72                           | 4,29                           | 4,19                           | 4,21                           | 4,19                           | 3,48                           | 4,26                           | 4,54                           | 2,74                          | 2,52                          | 2,87                          |
| 30                            | 5,97                           | 6,17                           | 6,02                           | 6,23                           | 6,37                           | 6,66                           | 5,91                           | 7,04                           | 7,11                           | 3,19                          | 2,79                          | 3,21                          |
| 45                            | 7,43                           | 8,53                           | 8,57                           | 8,75                           | 9,03                           | 8,98                           | 8,32                           | 8,90                           | 9,32                           | 3,64                          | 3,23                          | 3,87                          |
| 60                            | 9,80                           | 10,03                          | 10,89                          | 10,02                          | 10,91                          | 11,24                          | 10,83                          | 11,31                          | 11,87                          | 4,07                          | 3,81                          | 4,26                          |
| 90                            | 12,36                          | 13,27                          | 13,41                          | 14,62                          | 14,80                          | 14,72                          | 14,01                          | 14,27                          | 15,14                          | 4,21                          | 4,01                          | 4,78                          |
| 120                           | 14,47                          | 15,82                          | 15,69                          | 16,97                          | 17,13                          | 17,97                          | 18,21                          | 18,49                          | 19,20                          | 4,83                          | 4,12                          | 5,28                          |
| 150                           | 16,82                          | 18,08                          | 18,90                          | 18,34                          | 19,32                          | 19,75                          | 20,53                          | 21,51                          | 21,25                          | 5,34                          | 5,29                          | 5,89                          |
| 180                           | 18,61                          | 19,05                          | 20,95                          | 21,32                          | 21,79                          | 22,68                          | 22,51                          | 23,01                          | 23,23                          | 5,77                          | 5,91                          | 6,08                          |
| 210                           | 18,52                          | 18,74                          | 20,19                          | 20,73                          | 21,01                          | 21,60                          | 21,95                          | 22,42                          | 22,19                          | 5,81                          | 5,94                          | 5,96                          |
| 240                           | 18,41                          | 18,44                          | 19,80                          | 20,08                          | 20,69                          | 21,09                          | 21,47                          | 21,40                          | 21,15                          | 5,83                          | 5,96                          | 5,99                          |

Πίνακας 12.: Πίνακας χημικών υδρολύσεων προεπεξεργασμένου(75°C/10h) καθώς και ανεπεξέργαστου άχυρου βρώμης

Προεπεξεργασμένο άχυρο βρώμης

Ανεπεξέργαστο άχυρο βρώμης

| Χρόνος<br>(min) | Περιγραφή δείγματος            |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                               |                               |                               |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                 | 600μm                          |                                |                                | 300μm                          |                                |                                | 90μm                           |                                |                                | 600μm                         | 300μm                         | 90μm                          |
|                 | 75°C/<br>15%NH <sub>4</sub> OH | 75°C/<br>20%NH <sub>4</sub> OH | 75°C/<br>25%NH <sub>4</sub> OH | 75°C/<br>15%NH <sub>4</sub> OH | 75°C/<br>20%NH <sub>4</sub> OH | 75°C/<br>25%NH <sub>4</sub> OH | 75°C/<br>15%NH <sub>4</sub> OH | 75°C/<br>20%NH <sub>4</sub> OH | 75°C/<br>25%NH <sub>4</sub> OH | 75°C/<br>0%NH <sub>4</sub> OH | 75°C/<br>0%NH <sub>4</sub> OH | 75°C/<br>0%NH <sub>4</sub> OH |
|                 | Συγκέντρωση σακχάρων(g/L)      |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                                |                               |                               |                               |
| 15              | 2,96                           | 3,13                           | 3,97                           | 3,98                           | 4,20                           | 4,86                           | 4,76                           | 4,89                           | 5,54                           | 2,11                          | 2,12                          | 2,14                          |
| 30              | 4,43                           | 4,43                           | 4,47                           | 4,48                           | 5,86                           | 6,78                           | 6,97                           | 7,04                           | 7,97                           | 2,47                          | 2,59                          | 2,67                          |
| 45              | 6,75                           | 7,99                           | 7,01                           | 6,98                           | 8,46                           | 9,39                           | 9,32                           | 9,67                           | 10,23                          | 2,89                          | 2,91                          | 2,93                          |
| 60              | 9,01                           | 9,51                           | 9,47                           | 10,32                          | 11,98                          | 12,86                          | 11,85                          | 12,11                          | 13,87                          | 3,21                          | 3,23                          | 3,28                          |
| 90              | 11,48                          | 12,97                          | 13,01                          | 14,87                          | 17,47                          | 18,39                          | 17,32                          | 18,53                          | 19,91                          | 3,75                          | 3,87                          | 3,85                          |
| 120             | 15,12                          | 17,31                          | 18,47                          | 17,29                          | 20,69                          | 21,49                          | 19,99                          | 20,05                          | 22,68                          | 4,19                          | 4,21                          | 4,27                          |
| 150             | 19,51                          | 20,56                          | 20,5                           | 20,69                          | 22,72                          | 22,77                          | 21,42                          | 23,45                          | 24,26                          | 4,81                          | 4,84                          | 4,93                          |
| 180             | 20,49                          | 21,05                          | 21,48                          | 22,01                          | 23,75                          | 23,88                          | 22,40                          | 24,50                          | 24,56                          | 5,14                          | 5,32                          | 5,81                          |
| 210             | 20,70                          | 20,52                          | 20,47                          | 22,59                          | 23,04                          | 23,75                          | 22,03                          | 23,46                          | 23,25                          | 5,11                          | 5,17                          | 6,11                          |
| 240             | 20,51                          | 20,01                          | 19,97                          | 22,97                          | 22,71                          | 23,04                          | 21,39                          | 22,44                          | 22,15                          | 5,13                          | 5,09                          | 5,52                          |

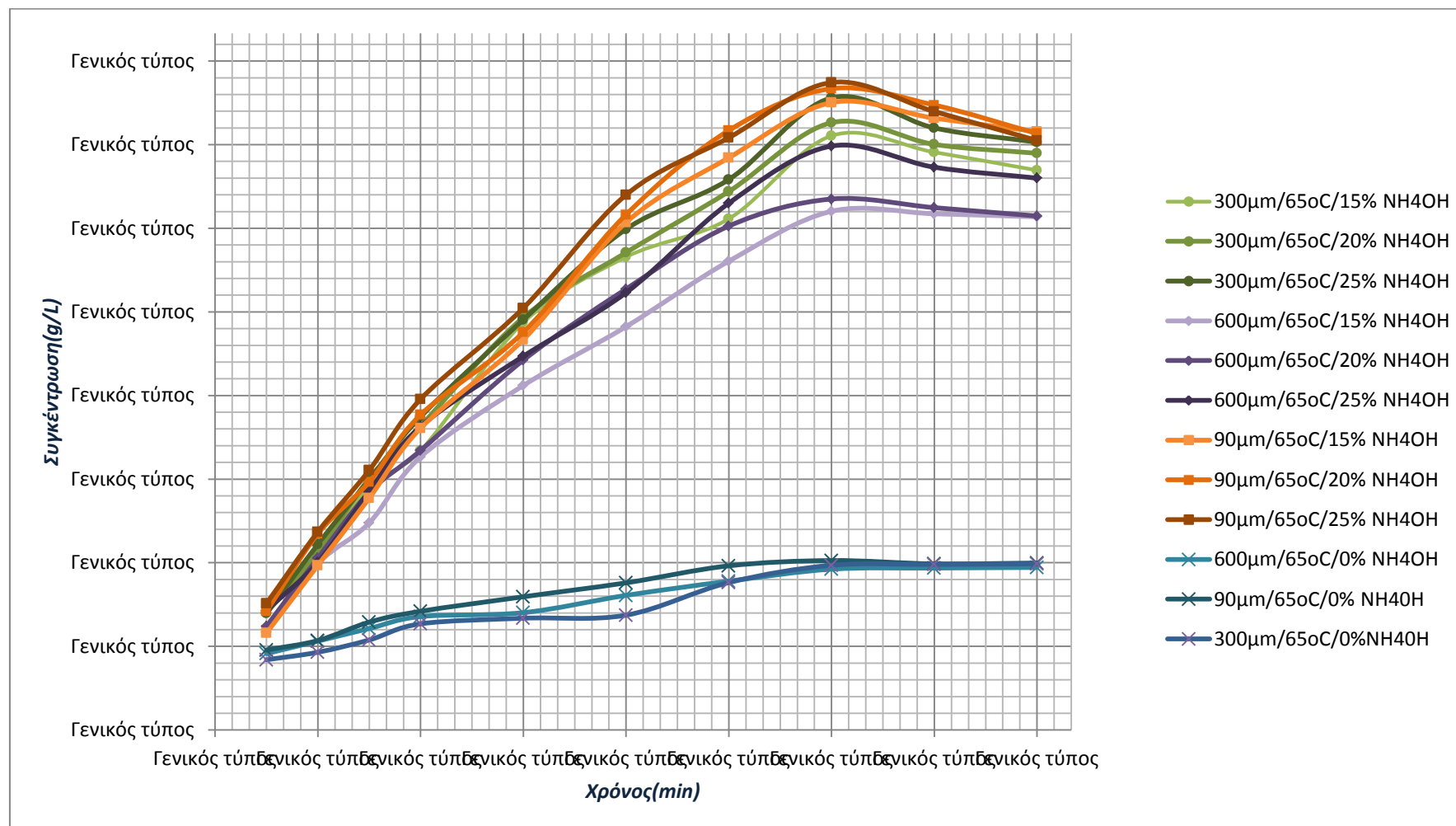
Στους πίνακες που παρουσιάστηκαν παραπάνω, καταγράφονται οι συγκεντρώσεις σακχάρων σε g/L οι οποίες προέκυψαν από τις χημικές υδρόλύσεις των δειγμάτων.

Από άποψη κυτταρικής δομής του άχυρου, έχουν απομακρυνθεί σε ικανοποιητικό βαθμό τα πολυμερή της λιγνίνης του υλικού(στάδιο προεπεξεργασίας) τα οποία συνδέονται πολύ ισχυρά με την ημικυτταρίνη και την κυτταρίνη εμποδίζοντας την πρόσβαση σε σάκχαρα όπως η γλυκόζη, οι πεντόζες και οι εξόζες. Στο στάδιο αυτό της χημικής υδρόλυσης, στόχος αποτέλεσε η απελευθέρωση σακχάρων που περιέχονται στις ημικυτταρίνες.

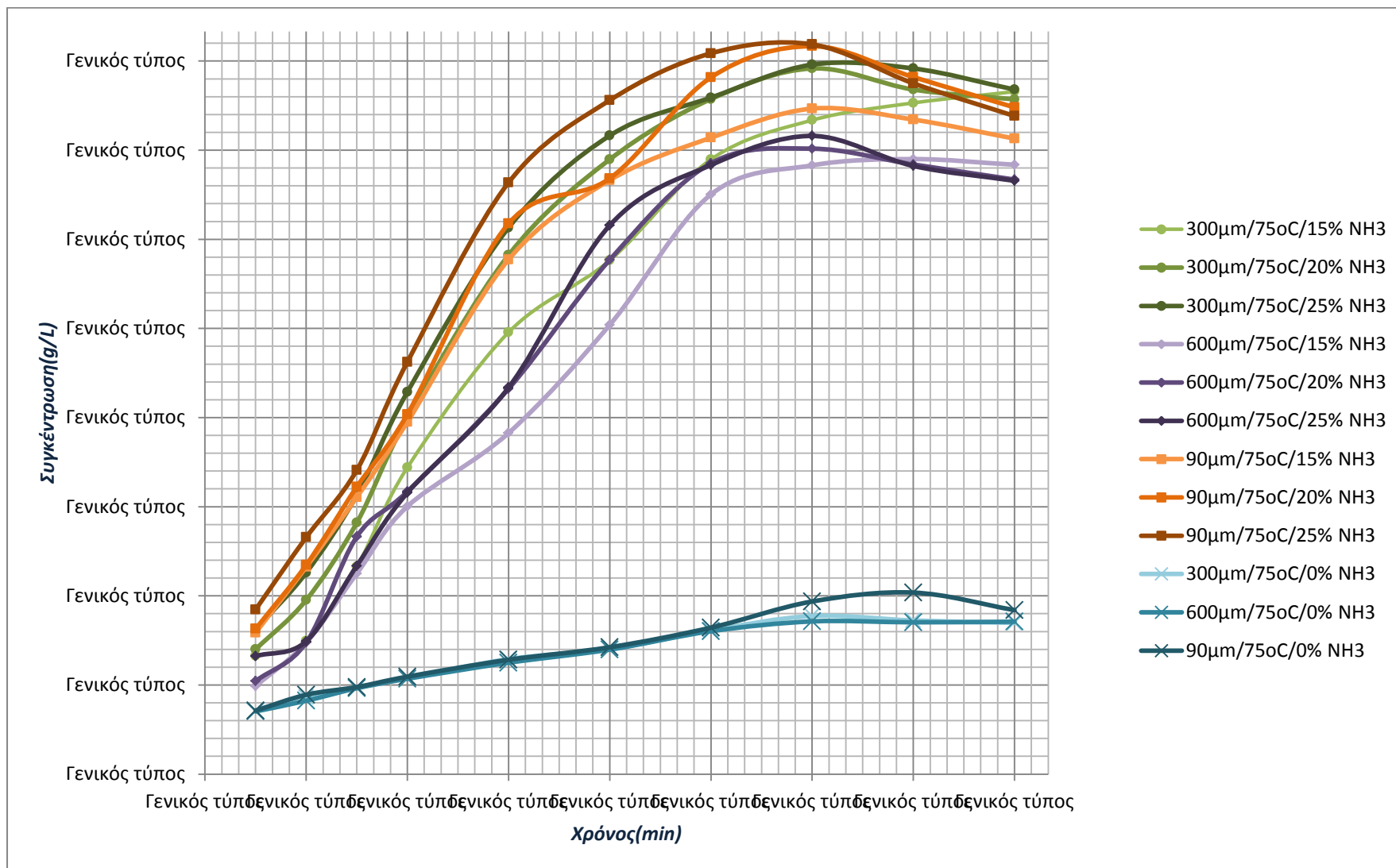
Όπως αναφέρθηκε στο μεθοδολογικό κομμάτι της εργασίας(Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>, §2.2.5), η θερμοκρασία στο εσωτερικό της σφαιρικής φιάλης προσδιορίστηκε στους 95°C. Στη θερμοκρασία αυτή, με τη βοήθεια του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, αποσπώνται σχεδόν αποκλειστικά οι πεντόζες του υλικού καθώς είναι τα σάκχαρα που απελευθερώνονται με την περισσότερη ευκολία στις δεδομένες συνθήκες. Επομένως, οι συγκεντρώσεις σακχάρων που παρουσιάζονται στους πίνακες παραπάνω, αναφέρονται σε συγκεντρώσεις πεντοζών που απελευθερώνονταν καθ' όλη τη διάρκεια της χημικής υδρόλυσης στο διάλυμα.

Τα παρακάτω διαγράμματα, αποτυπώνουν την απόσπαση των πεντοζών που περιγράφηκε αναλυτικά για κάθε δείγμα στην πορεία του χρόνου. Επιπρόσθετα, η κατηγοριοποίηση των διαγραμμάτων πραγματοποιείται σύμφωνα με τους μεταβλητούς παράγοντες της θερμοκρασίας, του μεγέθους άχυρου καθώς και της συγκέντρωσης υδατικής αμμωνίας οι οποίοι εξετάστηκαν στην εργασία αυτή.

i. Καμπύλες Ξυλόζης/ Μεταβλητή θερμοκρασία



Διάγραμμα 2.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλόζης από δείγματα προεπεξεργασμένα στους 65°C



Διάγραμμα 3.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλόζης από δείγματα προεπεξεργασμένα στους 75°C

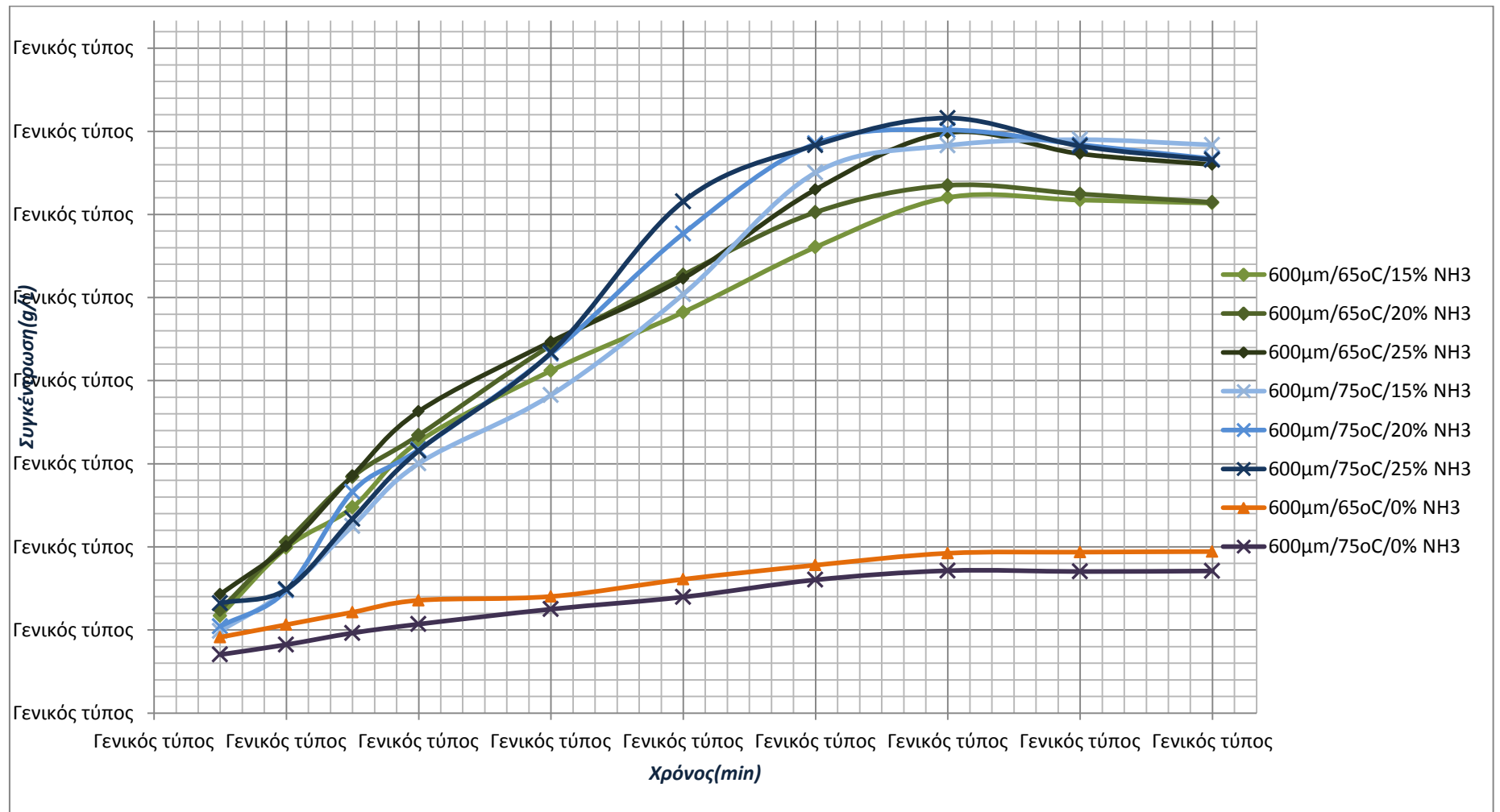
Αρχικά, εξετάστηκε η μεταβολή της συμπεριφοράς του άχυρου βρώμης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Όπως παρατηρείται και στα παραπάνω διαγράμματα, μεταβάλλοντας έστω και μία παράμετρο, η εικόνα των αποτελεσμάτων αλλάζει σημαντικά.

Συγκεκριμένα, εστιάζοντας στο διάγραμμα προεπεξεργασίας του άχυρου στους 65°C για 10h, γίνεται αισθητή η διαφορά στην απελευθέρωση σακχάρων λόγω προσθήκης υδατικής αμμωνίας κατά την προεπεξεργασία. Συγκεκριμένα, η διαφορά αυτή εκτιμάται σε 69-74% αύξηση σακχάρων. Επιπλέον, οι μέγιστες τιμές σακχάρων- στις οποίες επικεντρώνεται το περισσότερο ενδιαφέρον- προκύπτουν κατά το χρονικό διάστημα της τρίτης ώρας της χημικής υδρόλυσης ενώ το μέγιστο της συγκεντρώσεως των σακχάρων φτάνει τα 23,23g/L(90μm/65°C/25% NH<sub>4</sub>OH).

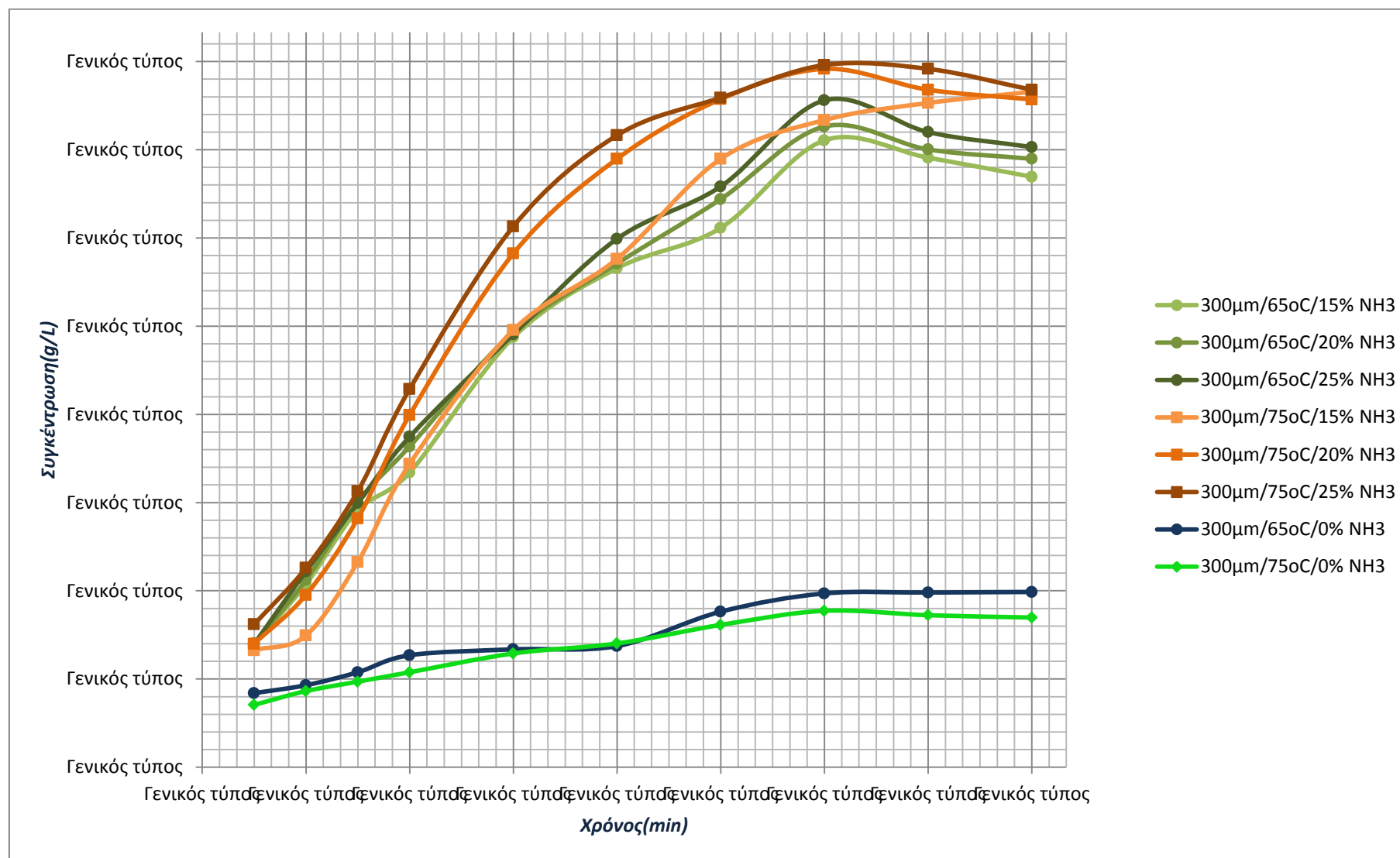
Από την άλλη πλευρά, αυξάνοντας 10°C τη θερμοκρασία της προεπεξεργασίας, τροποποιείται εντελώς το διάγραμμα σακχάρων(Διάγραμμα 3) με τις μέγιστες τιμές να εμφανίζονται νωρίτερα(στις 2,75h) και να φτάνουν έως και τα 24,56 g/L(90μm/75°C/25% NH<sub>4</sub>OH). Παράλληλα, στις συγκεκριμένες αυτές καμπύλες που εμφανίζονται τα μεγαλύτερα ποσοστά των συγκεντρώσεων(90μm/75°C/25% NH<sub>4</sub>OH και 90μm/75°C/20% NH<sub>4</sub>OH), παρατηρείται επίσης σημαντική καταστροφή των κυτταρικών δομών του άχυρου που προσδιορίζεται με την πτώση των τιμών των σακχάρων κατά τη διάρκεια της τρίτης ώρας μέχρι και τη λήξη της χημικής υδρόλυσης.

Γενικά, η θερμοκρασία θεωρείται σημαντικός παράγοντας στην απελευθέρωση σακχάρων από λιγνοκυτταρινούχα υλικά όπως το άχυρο. Η αύξηση αυτής επιφέρει γρηγορότερα μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων σακχάρων και ταυτόχρονα επιδρά θετικά στην αύξηση της παραγόμενης ποσότητας αυτών. Από την άλλη πλευρά, δημιουργεί πολύ πιο γρήγορα παραπροϊόντα κατά τη διάρκεια της χημικής υδρόλυσης τα οποία είναι αποτέλεσμα της καταστροφής της κυτταρικής δομής του υλικού που αναφέρθηκε παραπάνω.

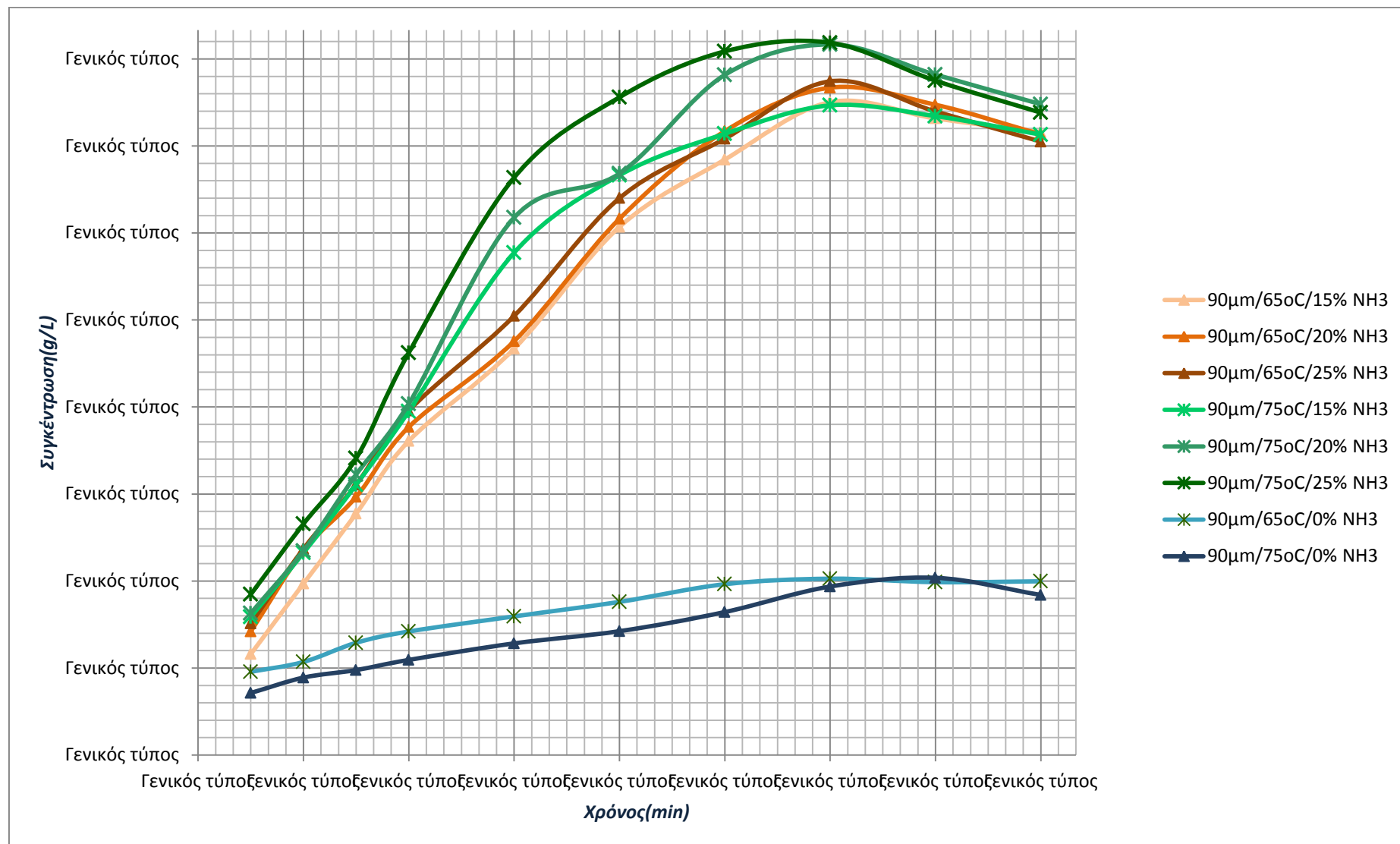
ii. Καμπύλες Ξυλόζης/ Μεταβλητό μέγεθος υλικού



Διάγραμμα 4.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλόζης για προεπεξεργασμένα δείγματα 600µm



Διάγραμμα 5.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλόζης για προεπεξεργασμένα δείγματα 300μm



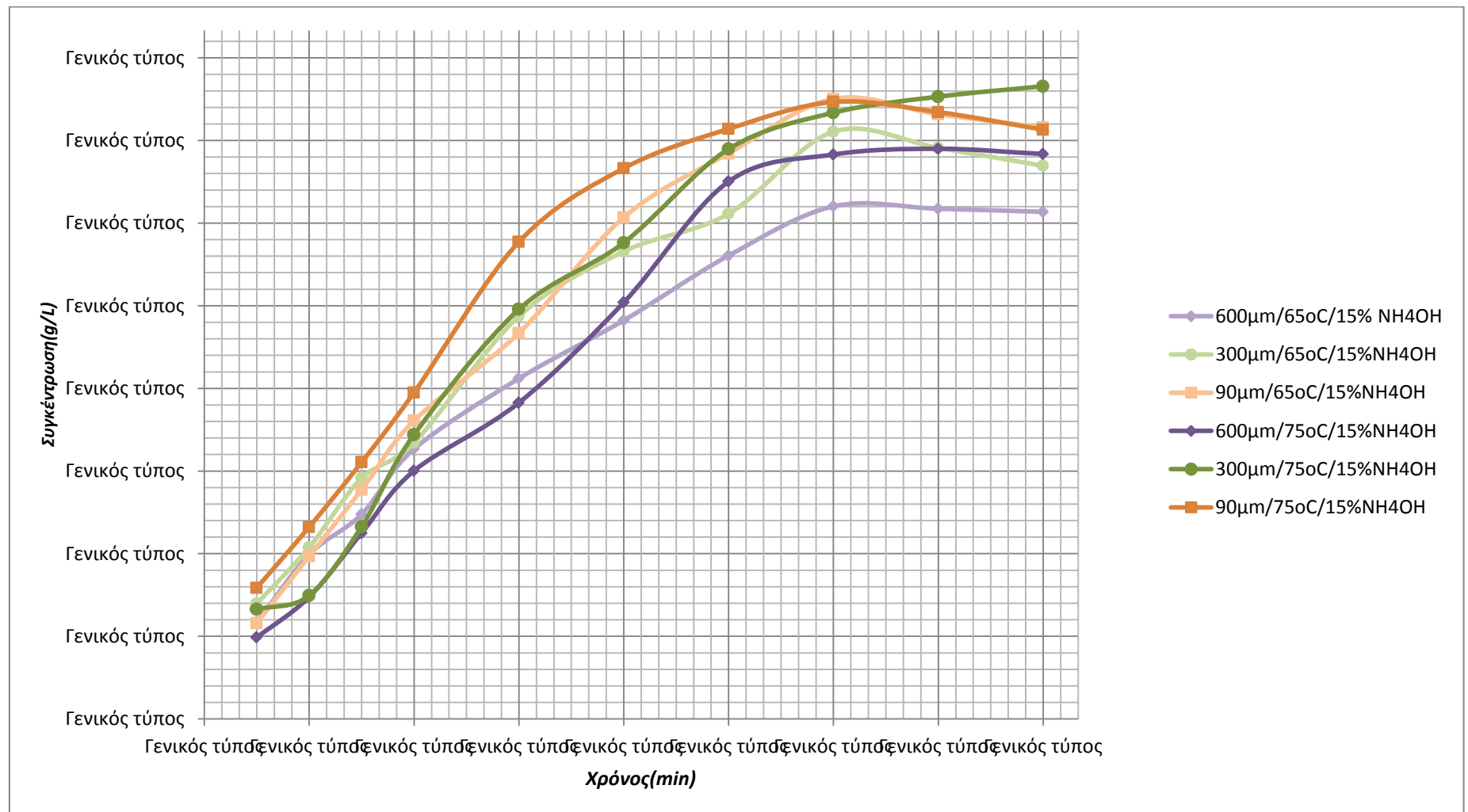
Διάγραμμα 6.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλότητας για προεπεξεργασμένα δείγματα 90μm

Όπως αποδεικνύεται και από τα διαγράμματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, το μέγεθος του άχυρου επιδρά σημαντικά στο βαθμό ευκολίας απόσπασης των σακχάρων από το υλικό.

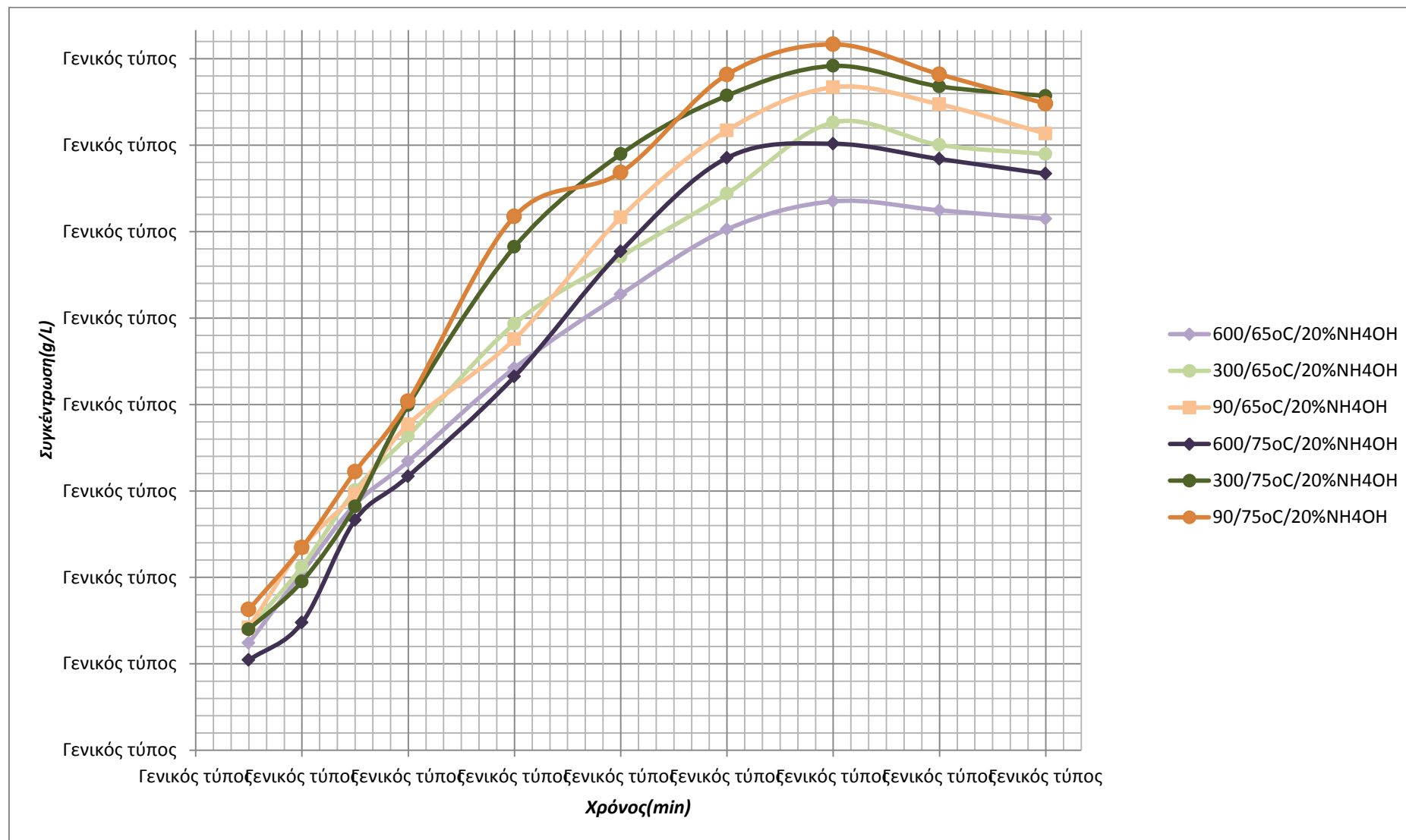
Παρατηρώντας τις καμπύλες που σχηματίζονται και στα τρία διαγράμματα γίνεται φανερό η αντιστρόφως ανάλογη σχέση που υπάρχει ανάμεσα στο μέγεθος και τη συγκέντρωση σακχάρων. Συγκεκριμένα, όσο μειώνεται το μέγεθος του υλικού, τόσο αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των σακχάρων που παράγονται ενώ το γεγονός αυτό, οφείλεται στην αύξηση της επιφάνειας των σωματιδίων του άχυρου στην οποία έχουν πρόσβαση οι χημικές ουσίες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της σημαντικότητας του ρόλου του μεγέθους παρατηρείται στη σύγκριση ανάμεσα στις καμπύλες των 600μm και των 300 ή 90μm και την απόσπαση των αντίστοιχων σακχάρων. Ειδικότερα, συγκρίνοντας ενδεικτικά τις μέγιστες συγκεντρώσεις σακχάρων για τα 600μm και τα 90μm(κρατώντας τη θερμοκρασία στους 65°C και τη συγκέντρωση 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) προκύπτει διαφορά 12,5%(αύξηση) για τα τελευταία.

Από την άλλη πλευρά, εστιάζοντας στις καμπύλες των διαγραμμάτων των 300 και 90μm, παρατηρούνται ελάχιστες διαφορές όσον αφορά την απελευθέρωση σακχάρων. Συγκεκριμένα, οι μέγιστες τιμές για τα 300μm κυμαίνονται στα 23,88g/L ενώ για τα 90μm στα 24,56g/L. Επιπλέον, αντιστοιχίζοντας την κατανάλωση ενέργειας που απαιτείται για τη δημιουργία μεγέθους άχυρου 90μm με την ανάλογη ποσότητα σακχάρων που αποσπάται μετά τη χημική υδρόλυση και συγκρίνοντας με τα αντίστοιχα νούμερα για μέγεθος άχυρου 300μm, προκύπτει πως τα τελευταία είναι λιγότερο ενεργοβόρα και ελάχιστα λιγότερο αποδοτικά όσον αφορά τα σάκχαρα.

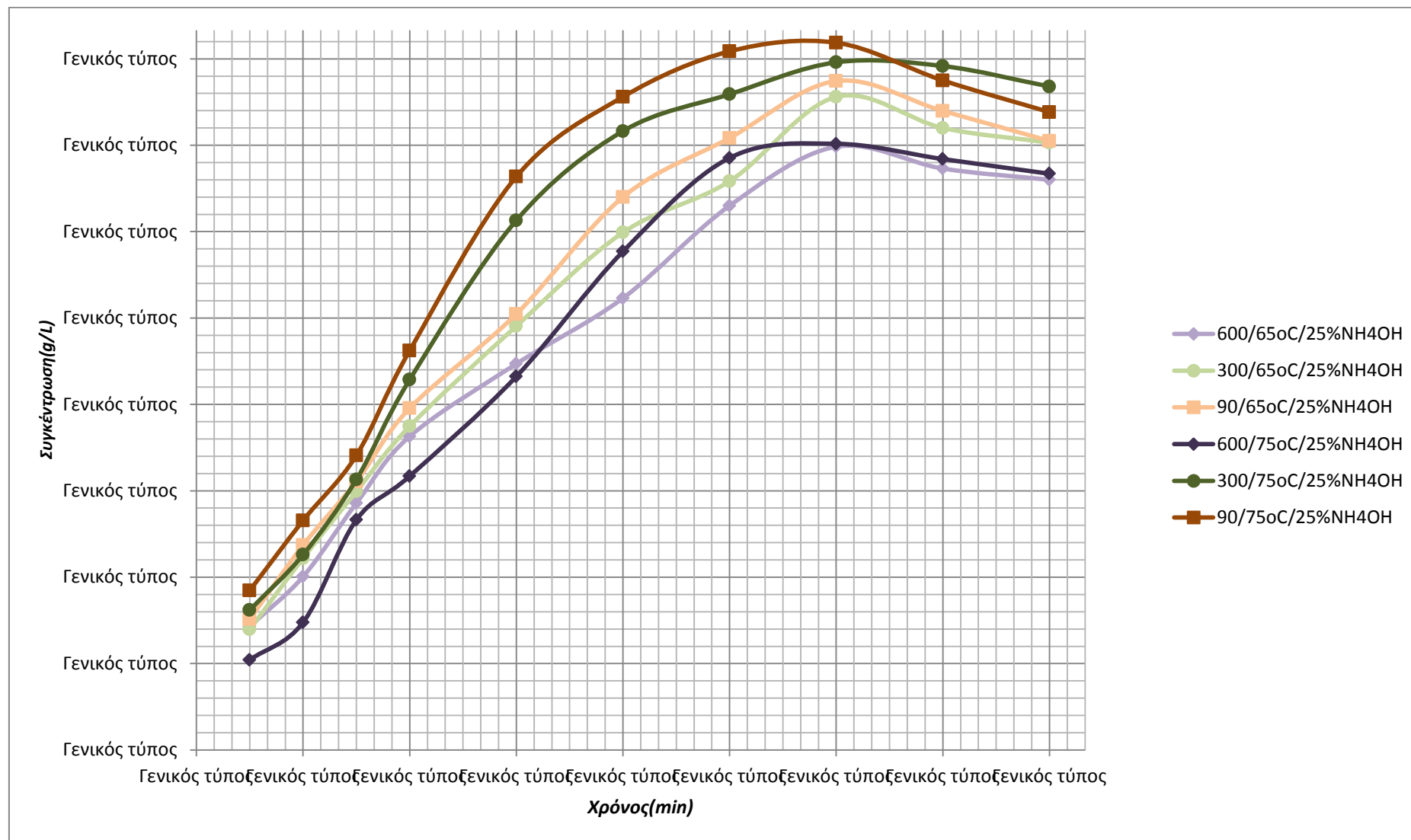
iii. Καμπύλες Ξυλόζης/ Μεταβλητή συγκέντρωση αμμωνίας



Διάγραμμα 7.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλόζης για προεπεξεργασμένα με 15% NH<sub>4</sub>OH δείγματα



Διάγραμμα 8.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλότητας για προεπεξεργασμένα με 20%  $\text{NH}_4\text{OH}$  δείγματα



Διάγραμμα 9.: Διάγραμμα απεικόνισης καμπυλών ξυλότητας για προεπεξεργασμένα με 25% NH<sub>4</sub>OH δείγματα

Ο εμποτισμός του δείγματος άχυρου με  $\text{NH}_4\text{OH}$  βοηθάει σε αρκετά σημαντικό βαθμό στην τροποποίηση της κυτταρικής δομής αυτού έχοντας ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση κάποιων σακχάρων στο στάδιο της προεπεξεργασίας και πολύ περισσότερων στο στάδιο της χημικής υδρόλυσης. Απόδειξη αποτελεί η σύγκριση των συγκεντρώσεων σακχάρων μεταξύ ανεπεξέργαστων δειγμάτων και αντίστοιχων επεξεργασμένων με ποσότητες  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Διάγραμμα 2, Διάγραμμα 3).

Παράλληλα, όσον αφορά τα παραπάνω διαγράμματα απεικόνισης των καμπυλών ξυλόζης για προεπεξεργασμένα με διαφορετικές ποσότητες  $\text{NH}_4\text{OH}$  δείγματα, παρατηρείται η αναμενόμενη αύξηση των συγκεντρώσεων σακχάρων καθώς η ποσότητα προστιθέμενης  $\text{NH}_4\text{OH}$  αυξάνεται. Επιπρόσθετα, όπως και στην περίπτωση των καμπυλών συναρτήσεως του μεγέθους του υλικού, τα διαγράμματα των 20% και 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες. Συγκεκριμένα, οι μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων για δείγματα ίδιων συνθηκών προεπεξεργασίας και υδρόλυσης αλλά διαφορετικών συγκεντρώσεων  $\text{NH}_4\text{OH}$  (20% και 25%) έχουν ελάχιστες διαφορές μεταξύ τους. Για παράδειγμα, παίρνοντας την περίπτωση δειγμάτων 90μm/75°C σε συγκέντρωση 20% και 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$ , οι μέγιστες τιμές σακχάρων που εκλύονται ισούνται με 24,5g/L και 24,56g/L. Η αύξηση στα σάκχαρα δεν είναι μεγάλη συγκριτικά με την αύξηση των αντίστοιχων δειγμάτων από συγκεντρώσεις 15% σε 20%  $\text{NH}_4\text{OH}$  (22,4g/L και 24,56g/L).

Επιπλέον, τα δείγματα συγκεντρώσεων 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  παρουσιάζουν παραπροϊόντα κατά τη διάρκεια της τρίτης ώρας της αντίδρασης. Κάτι τέτοιο θεωρείται μη επιθυμητό καθώς με τον τρόπο αυτό, οι συγκεντρώσεις σακχάρων μειώνονται. Πτωτική τάση χαρακτηρίζει και τις καμπύλες ξυλόζης για προεπεξεργασμένα με 20%  $\text{NH}_4\text{OH}$  δείγματα άχυρου βρώμης των οποίων όμως οι καμπύλες παρουσιάζουν μικρότερη κλίση. Από την άλλη πλευρά, στα δείγματα που προεπεξεργάστηκαν με 15%  $\text{NH}_4\text{OH}$  δεν παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης μετά την τρίτη ώρα-όπου και παρουσιάζονται οι μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων σακχάρων- αλλά μία σταθερή κατάσταση η οποία επιβραδύνεται βαθμιαία και με πολύ αργούς ρυθμούς.

### 3.1.4. Κινητική μελέτη πειραματικών αποτελεσμάτων

Ουσιώδες σημείο μελέτης μιας αντίδρασης θεωρείται η εύρεση του ρυθμού(ταχύτητας) με τον οποίο αυτή πραγματοποιείται καθώς και της ενέργειας ενεργοποίησής της. Οι παράγοντες αυτοί θεωρούνται κομμάτι της χημικής κινητικής ενώ ο προσδιορισμός τους βασίζεται αποκλειστικά στη θερμοκρασία και συνεπώς την εξίσωση και το διάγραμμα του Arrhenius.

Θεωρώντας ως αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (batch) το σύστημα όπου μελετήθηκε η χημική υδρόλυση του άχυρου, έγινε προσπάθεια προσδιορισμού των παραπάνω παραγόντων χρησιμοποιώντας τη διαφορική μέθοδο για τα κινητικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τις αντιδράσεις της χημικής υδρόλυσης. Πιο συγκεκριμένα, ο τρόπος εκτέλεσης της μεθόδου περιελάμβανε τα παρακάτω βήματα:

- ✓ Δημιουργία πίνακα πειραματικών κινητικών μετρήσεων όπου υπό σταθερή θερμοκρασία, καταγράφονται οι συγκεντρώσεις σακχάρων με την παρέλευση του χρόνου(ανά ίσα χρονικά διαστήματα).
- ✓ Κατάλληλη επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων με στόχο την παρουσίαση του ρυθμού της αντίδρασης  $r(dC/dt)$  και της αντίστοιχης γραφικής παράστασης  $\ln r$  συναρτήσεως του  $\ln C$  όπου  $C$  οι συγκεντρώσεις των σακχάρων της αντίδρασης.  
Η γραφική παράσταση αυτή προκύπτει από τη γραμμικοποίηση με λογαρίθμηση της κινητικής εξίσωσης

$$r = k(T)C^n \quad \text{σε} \quad \ln r = \ln k(T) + \ln C$$

ώστε η σύγκριση με τα κινητικά αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα να είναι εύκολη ενώ δίνει ευθεία γραμμή με κλίση ίση με την τάξη της αντίδρασης και τεταγμένη επί την αρχή των αξόνων ίση με  $\ln k(T)$ .

- ✓ Στατιστική επεξεργασία των πειραματικών κινητικών αποτελεσμάτων καθώς και των κινητικών σταθερών των αντιδράσεων με σκοπό τον έλεγχο της ισχύς του μοντέλου για τους πειραματικούς παράγοντες που εξετάζονται(ποσοστό συγκέντρωσης αμμωνίας και θερμοκρασία προεπεξεργασίας δειγμάτων).

Η σχέση στην οποία βασίστηκε η κινητική μελέτη, παρουσιάζεται παρακάτω:

$$k = k' C_{NH_4OH}^x T^y \quad \text{ή}$$

$$\ln k = \ln k' + x \ln C_{NH_4OH} + y \ln T$$

όπου  $k$  ο προεκθετικός παράγοντας της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης σε  $s^{-1}$

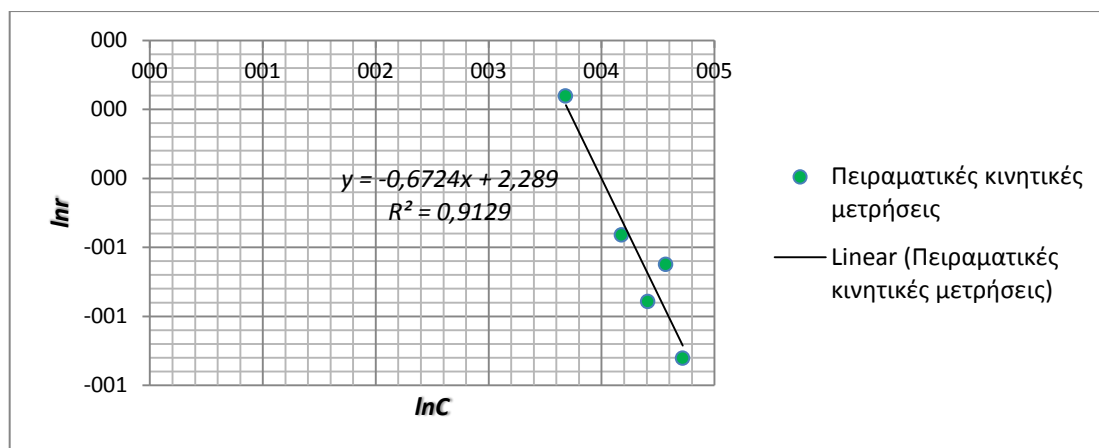
$C_{NH_4OH}$  η συγκέντρωση αμμωνίας στο δείγμα σε  $mol/m^3$  και  $x$  ο συντελεστής της συγκέντρωσης αυτής

$T$  η θερμοκρασία προεπεξεργασίας του δείγματος σε  $K$  και  $y$  ο συντελεστής της θερμοκρασίας αυτής.

Ενδεικτικά, επιλέχθηκε η παρουσίαση των αποτελεσμάτων για μέγεθος άχυρου 600μm. Στους παρακάτω πίνακες, επεξεργάστηκαν οι πειραματικές κινητικές μετρήσεις προκειμένου να δημιουργηθούν τα διαγράμματα για την εύρεση της τάξης και της σταθεράς ταχύτητας μιας εξίσωσης ρυθμού που ακολουθούν.

**Πίνακας 13.: Πίνακας παρουσίασης πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 65°C/15%  $NH_4OH$  δείγματος άχυρου βρώμης**

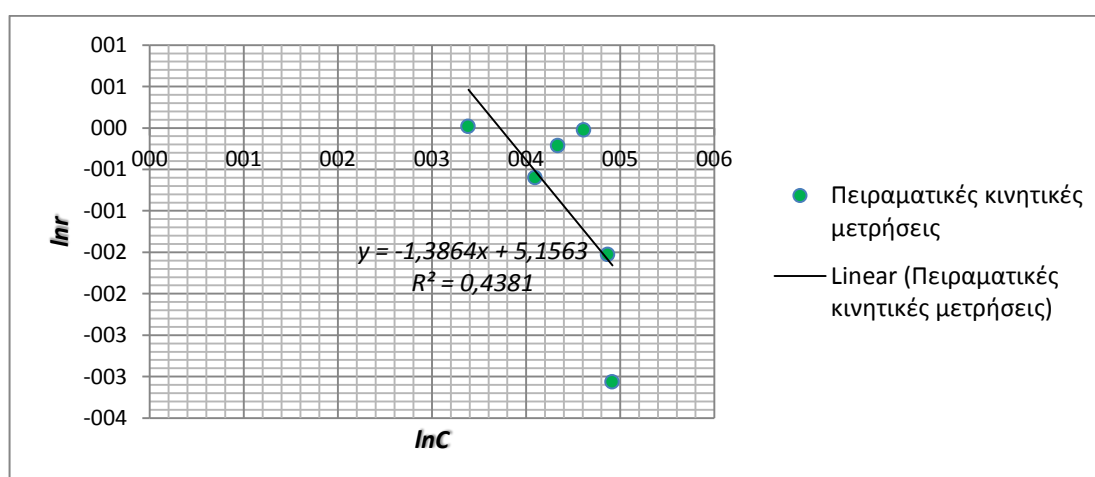
| Χρόνος<br>(min) | $C_{NH_4OH}(mol/m^3)$ | $\Delta C$ | $\Delta T(K)$ | $r=\Delta C/\Delta T(mol/m^3s)$ | $\ln r$ | $\ln C$ |
|-----------------|-----------------------|------------|---------------|---------------------------------|---------|---------|
| 30              | 39,80                 | 25,53      | 30,00         | 0,85                            | -0,16   | 3,68    |
| 60              | 65,33                 | 17,07      | 30,00         | 0,57                            | -0,56   | 4,18    |
| 90              | 82,40                 | 14,07      | 30,00         | 0,47                            | -0,76   | 4,41    |
| 120             | 96,47                 | 15,67      | 30,00         | 0,52                            | -0,65   | 4,57    |
| 150             | 112,13                | 11,93      | 30,00         | 0,40                            | -0,92   | 4,72    |
| 180             | 124,07                | -0,60      | 30,00         | -0,020                          |         |         |
| 210             | 123,47                | -0,73      | 30,00         | -0,024                          |         |         |
| 240             | 122,73                |            |               |                                 |         |         |



Διάγραμμα 10.: Γραφική παράσταση του  $\ln r$  συναρτήσει του  $\ln C$  για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 65°C/15%  $\text{NH}_4\text{OH}$

Πίνακας 14.: Πίνακας παρουσίασης πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 75°C/15%  $\text{NH}_4\text{OH}$  δείγματος άχυρου βρώμης

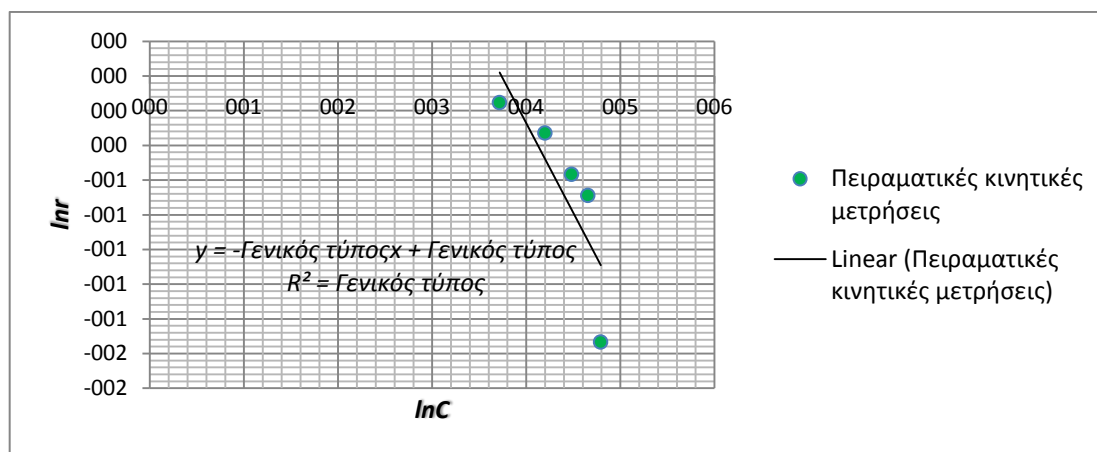
| Χρόνος (min) | $C_{\text{NH}_4\text{OH}} (\text{mol/m}^3)$ | $\Delta C$ | $\Delta T (\text{K})$ | $r = \Delta C / \Delta T (\text{mol/m}^3\text{s})$ | $\ln r$ | $\ln C$ |
|--------------|---------------------------------------------|------------|-----------------------|----------------------------------------------------|---------|---------|
| 30           | 29,53                                       | 30,53      | 30,00                 | 1,02                                               | 0,02    | 3,39    |
| 60           | 60,07                                       | 16,47      | 30,00                 | 0,55                                               | -0,60   | 4,10    |
| 90           | 76,53                                       | 24,27      | 30,00                 | 0,81                                               | -0,21   | 4,34    |
| 120          | 100,80                                      | 29,27      | 30,00                 | 0,98                                               | -0,02   | 4,61    |
| 150          | 130,07                                      | 6,53       | 30,00                 | 0,22                                               | -1,52   | 4,87    |
| 180          | 136,60                                      | 1,40       | 30,00                 | 0,05                                               | -3,06   | 4,92    |
| 210          | 138,00                                      | -1,27      | 30,00                 | -0,04                                              |         |         |
| 240          | 136,73                                      |            |                       |                                                    |         |         |



Διάγραμμα 11.: Γραφική παράσταση του  $\ln r$  συναρτήσει του  $\ln C$  για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 75°C/15%  $\text{NH}_4\text{OH}$

Πίνακας 15.: Πίνακας παρουσίασης πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 65°C/20% NH<sub>4</sub>OH δείγματος άχυρου βρώμης

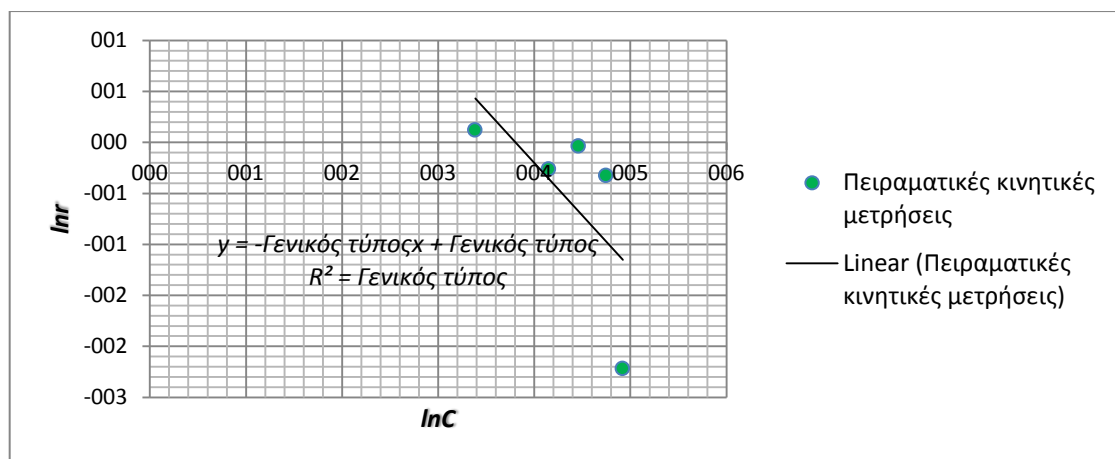
| Χρόνος (min) | C <sub>NH<sub>4</sub>OH</sub> (mol/m <sup>3</sup> ) | ΔC    | ΔT(K) | r=ΔC/ΔT(mol/m <sup>3</sup> s) | lnr   | lnC  |
|--------------|-----------------------------------------------------|-------|-------|-------------------------------|-------|------|
| 30           | 41,13                                               | 25,73 | 30,00 | 0,86                          | -0,15 | 3,72 |
| 60           | 66,87                                               | 21,60 | 30,00 | 0,72                          | -0,33 | 4,20 |
| 90           | 88,47                                               | 17,00 | 30,00 | 0,57                          | -0,57 | 4,48 |
| 120          | 105,47                                              | 15,07 | 30,00 | 0,50                          | -0,69 | 4,66 |
| 150          | 120,53                                              | 6,47  | 30,00 | 0,22                          | -1,53 | 4,79 |
| 180          | 127,00                                              | -2,07 | 30,00 | -0,07                         |       |      |
| 210          | 124,93                                              | -2,00 | 30,00 | -0,07                         |       |      |
| 240          | 122,93                                              |       |       |                               |       |      |



Διάγραμμα 12.: Γραφική παράσταση του ln r συναρτήσει του ln C για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 65°C/20% NH<sub>4</sub>OH

Πίνακας 16.: Πίνακας παρουσίασης πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 75°C/20% NH<sub>4</sub>OH δείγματος άχυρου βρώμης

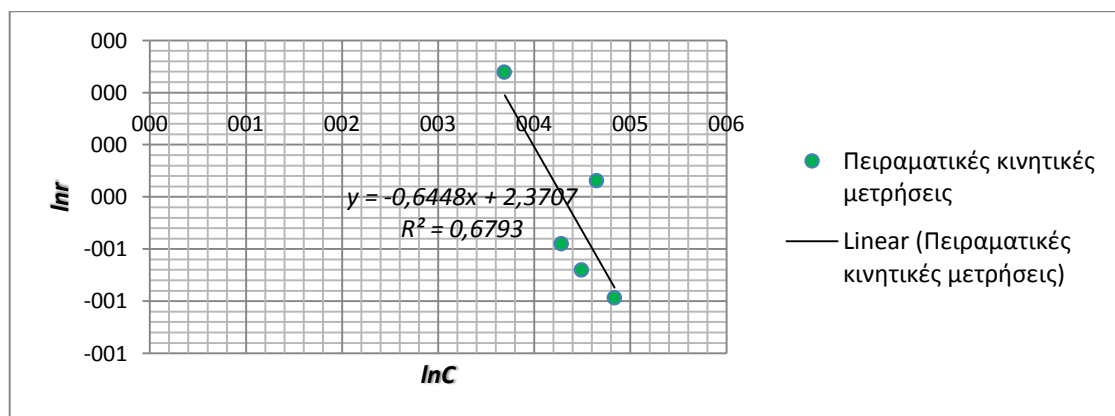
| Χρόνος (min) | C <sub>NH<sub>4</sub>OH</sub> (mol/m <sup>3</sup> ) | ΔC    | ΔT(K) | r=ΔC/ΔT(mol/m <sup>3</sup> s) | lnr   | lnC  |
|--------------|-----------------------------------------------------|-------|-------|-------------------------------|-------|------|
| 30           | 29,53                                               | 33,87 | 30,00 | 1,13                          | 0,12  | 3,39 |
| 60           | 63,40                                               | 23,07 | 30,00 | 0,77                          | -0,26 | 4,15 |
| 90           | 86,47                                               | 28,93 | 30,00 | 0,96                          | -0,04 | 4,46 |
| 120          | 115,40                                              | 21,67 | 30,00 | 0,72                          | -0,33 | 4,75 |
| 150          | 137,07                                              | 3,27  | 30,00 | 0,11                          | -2,22 | 4,92 |
| 180          | 140,33                                              | -3,53 | 30,00 | -0,12                         |       |      |
| 210          | 136,80                                              | -3,40 | 30,00 | -0,11                         |       |      |
| 240          | 133,40                                              |       |       |                               |       |      |



Διάγραμμα 13.: Γραφική παράσταση του  $\ln r$  συναρτήσει του  $\ln C$  για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 75°C/20%  $\text{NH}_4\text{OH}$

Πίνακας 17.: Πίνακας παρουσίασης πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 65°C/25%  $\text{NH}_4\text{OH}$  δείγματος άχυρου βρώμης

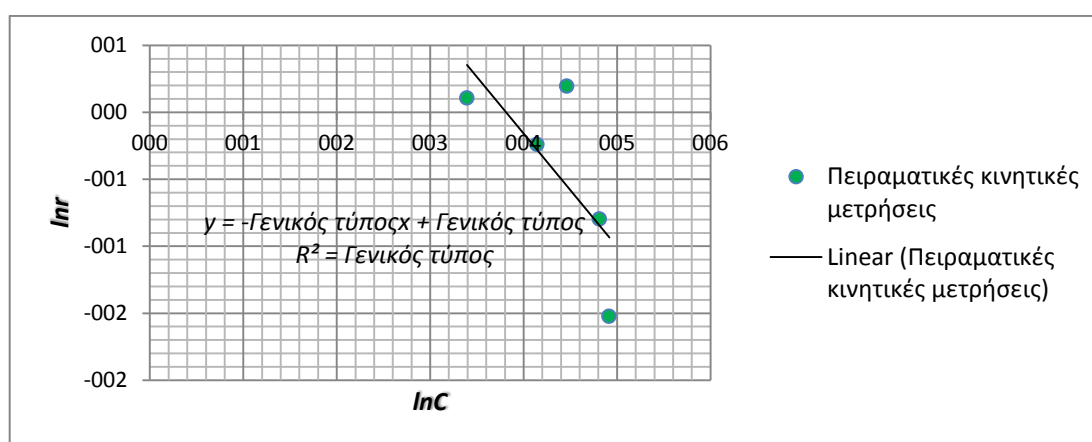
| Χρόνος (min) | $C_{\text{NH}_4\text{OH}}(\text{mol/m}^3)$ | $\Delta C$ | $\Delta T(\text{K})$ | $r = \Delta C / \Delta T (\text{mol/m}^3\text{s})$ | $\ln r$ | $\ln C$ |
|--------------|--------------------------------------------|------------|----------------------|----------------------------------------------------|---------|---------|
| 30           | 40,13                                      | 32,47      | 30,00                | 1,08                                               | 0,08    | 3,69    |
| 60           | 72,60                                      | 16,80      | 30,00                | 0,56                                               | -0,58   | 4,28    |
| 90           | 89,40                                      | 15,20      | 30,00                | 0,51                                               | -0,68   | 4,49    |
| 120          | 104,60                                     | 21,40      | 30,00                | 0,71                                               | -0,34   | 4,65    |
| 150          | 126,00                                     | 13,67      | 30,00                | 0,46                                               | -0,79   | 4,84    |
| 180          | 139,67                                     | -5,07      | 30,00                | -0,17                                              |         |         |
| 210          | 134,60                                     | -2,60      | 30,00                | -0,09                                              |         |         |
| 240          | 132,00                                     |            |                      |                                                    |         |         |



Διάγραμμα 14.: Γραφική παράσταση του  $\ln r$  συναρτήσει του  $\ln C$  για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 65°C/25%  $\text{NH}_4\text{OH}$

Πίνακας 18.: Πίνακας παρουσίασης πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 75°C/25% NH<sub>4</sub>OH δείγματος άχυρου βρώμης

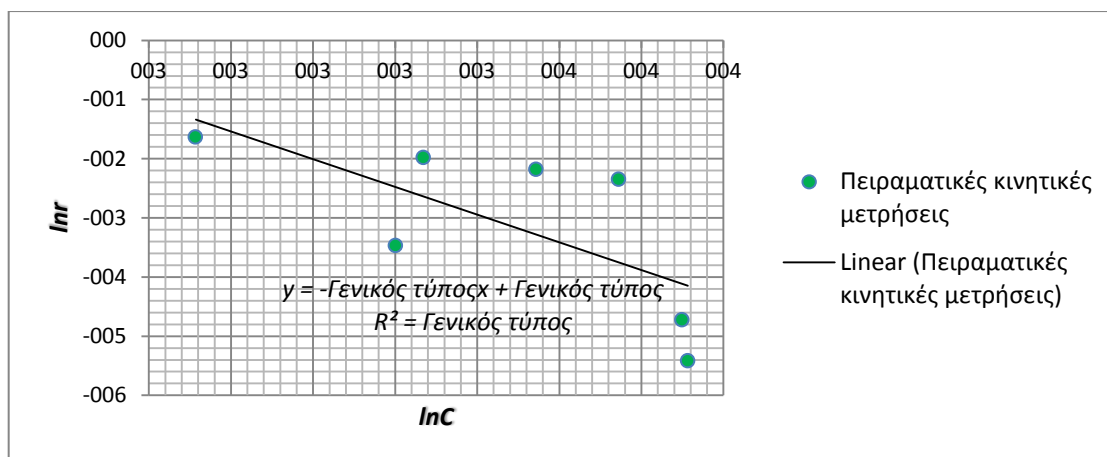
| Χρόνος (min) | C <sub>NH<sub>4</sub>OH</sub> (mol/m <sup>3</sup> ) | ΔC    | ΔT(K) | r=ΔC/ΔT(mol/m <sup>3</sup> s) | lnr   | lnC  |
|--------------|-----------------------------------------------------|-------|-------|-------------------------------|-------|------|
| 30           | 29,80                                               | 33,33 | 30,00 | 1,11                          | 0,11  | 3,39 |
| 60           | 63,13                                               | 23,60 | 30,00 | 0,79                          | -0,24 | 4,15 |
| 90           | 86,73                                               | 36,40 | 30,00 | 1,21                          | 0,19  | 4,46 |
| 120          | 123,13                                              | 13,53 | 30,00 | 0,45                          | -0,80 | 4,81 |
| 150          | 136,67                                              | 6,53  | 30,00 | 0,22                          | -1,52 | 4,92 |
| 180          | 143,20                                              | -6,73 | 30,00 | -0,22                         |       |      |
| 210          | 136,47                                              | -3,33 | 30,00 | -0,11                         |       |      |
| 240          | 133,13                                              |       |       |                               |       |      |



Διάγραμμα 15.: Γραφική παράσταση του ln r συναρτήσει του ln C για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 75°C/25% NH<sub>4</sub>OH

Πίνακας 19.: Πίνακας παρουσίασης πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 65°C/0% NH<sub>4</sub>OH δείγματος άχυρου βρώμης

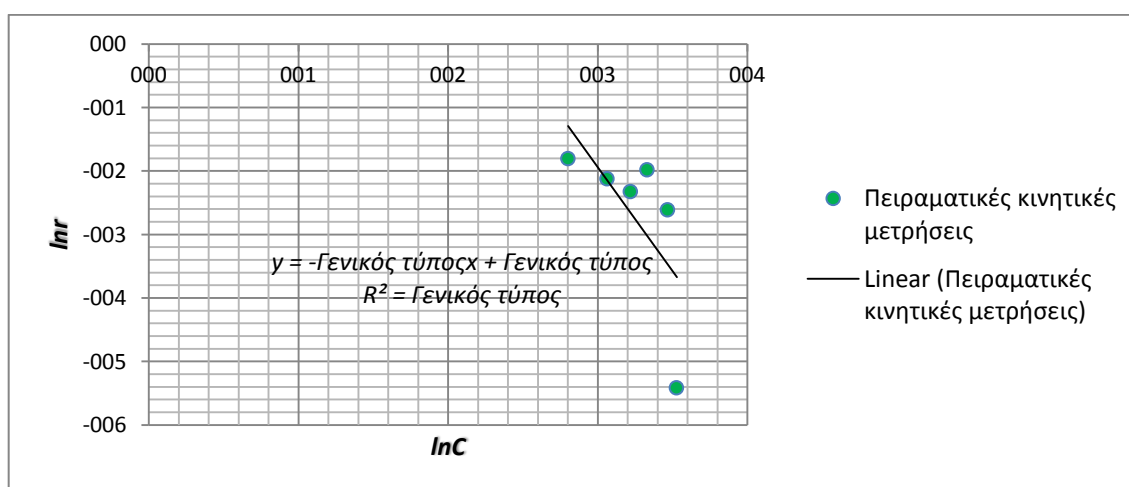
| Χρόνος (min) | C <sub>NH<sub>4</sub>OH</sub> (mol/m <sup>3</sup> ) | ΔC   | ΔT(K) | r=ΔC/ΔT(mol/m <sup>3</sup> s) | lnr   | lnC  |
|--------------|-----------------------------------------------------|------|-------|-------------------------------|-------|------|
| 30           | 21,27                                               | 5,87 | 30,00 | 0,20                          | -1,63 | 3,06 |
| 60           | 27,13                                               | 0,93 | 30,00 | 0,03                          | -3,47 | 3,30 |
| 90           | 28,07                                               | 4,13 | 30,00 | 0,14                          | -1,98 | 3,33 |
| 120          | 32,20                                               | 3,40 | 30,00 | 0,11                          | -2,18 | 3,47 |
| 150          | 35,60                                               | 2,87 | 30,00 | 0,10                          | -2,35 | 3,57 |
| 180          | 38,47                                               | 0,27 | 30,00 | 0,01                          | -4,72 | 3,65 |
| 210          | 38,73                                               | 0,13 | 30,00 | 0,00                          | -5,42 | 3,66 |
| 240          | 38,87                                               |      |       |                               |       |      |



Διάγραμμα 16.: Γραφική παράσταση του  $\ln r$  συναρτήσει του  $\ln C$  για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 65°C/0% NH<sub>4</sub>OH

Πίνακας 20.: Πίνακας παρουσίασης πειραματικών κινητικών μετρήσεων προεπεξεργασμένου στους 75°C/0% NH<sub>4</sub>OH δείγματος άχυρου βρώμης

| Χρόνος (min) | $C_{\text{NH}_4\text{OH}}(\text{mol/m}^3)$ | $\Delta C$ | $\Delta T(\text{K})$ | $r = \Delta C / \Delta T (\text{mol/m}^3\text{s})$ | $\ln r$ | $\ln C$ |
|--------------|--------------------------------------------|------------|----------------------|----------------------------------------------------|---------|---------|
| 30           | 16,47                                      | 4,93       | 30,00                | 0,16                                               | -1,81   | 2,80    |
| 60           | 21,40                                      | 3,60       | 30,00                | 0,12                                               | -2,12   | 3,06    |
| 90           | 25,00                                      | 2,93       | 30,00                | 0,10                                               | -2,33   | 3,22    |
| 120          | 27,93                                      | 4,13       | 30,00                | 0,14                                               | -1,98   | 3,33    |
| 150          | 32,07                                      | 2,20       | 30,00                | 0,07                                               | -2,61   | 3,47    |
| 180          | 34,27                                      | -0,20      | 30,00                | -0,01                                              |         |         |
| 210          | 34,07                                      | 0,13       | 30,00                | 0,00                                               | -5,42   | 3,53    |
| 240          | 34,20                                      |            |                      |                                                    |         |         |



Διάγραμμα 17.: Γραφική παράσταση του  $\ln r$  συναρτήσει του  $\ln C$  για δείγμα άχυρου βρώμης προεπεξεργασμένο στους 75°C/0% NH<sub>4</sub>OH

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτουν ευθείες γραμμές οι οποίες προσδιορίζουν την τάξη της αντίδρασης μέσω της κλίσης τους καθώς και τη σταθερά ταχύτητας  $k$  της αντίδρασης μέσω της τεταγμένης επί την αρχή  $[\ln k(T)]$ . Με τον τρόπο αυτό, προσδιορίζονται οι τιμές που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και αφορούν το μέγεθος 600μm του άχυρου.

Πίνακας 21.: Πίνακας παρουσίασης παραγόντων της κινητικής σχέσης  $\ln k = \ln k' + x \ln C_{NH_4OH} + y \ln T$

| Περιγραφή δείγματος                | $\ln k$ | $\ln T$ | $\ln C_{NH_4OH}$ |
|------------------------------------|---------|---------|------------------|
| 600μm/ 65°C/ 15%NH <sub>4</sub> OH | 2,29    | 5,82    | 1,14             |
| 600μm/ 75°C/ 15%NH <sub>4</sub> OH | 5,16    | 5,85    | 1,14             |
| 600μm/ 65°C/ 20%NH <sub>4</sub> OH | 3,86    | 5,82    | 1,43             |
| 600μm/ 75°C/ 20%NH <sub>4</sub> OH | 3,92    | 5,85    | 1,43             |
| 600μm/ 65°C/ 25%NH <sub>4</sub> OH | 2,37    | 5,82    | 1,65             |
| 600μm/ 75°C/ 25%NH <sub>4</sub> OH | 3,22    | 5,85    | 1,65             |
| 600μm/ 65°C/ 0%NH <sub>4</sub> OH  | 12,99   | 5,82    | 0                |
| 600μm/ 75°C/ 0%NH <sub>4</sub> OH  | 7,88    | 5,85    | 0                |

Αναλύοντας τα παραπάνω κινητικά αποτελέσματα με τη μέθοδο της παλινδρόμησης, προέκυψε μία παραλλαγή της αναλυτικής σχέσης Arrhenius προσαρμοσμένη στα δεδομένα της εργασίας. Συγκεκριμένα, η σχέση αυτή παρουσιάζεται παρακάτω ενώ εμφανίζει συντελεστή προσδιορισμού  $R^2$  ίσο με 0,78.

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT'}} C_{NH_4OH}^x T^y \text{ ή γραμμικοποιώντας}$$

$$\ln k = 76,77 - 4,69 \ln C_{NH_4OH} - 11,41 \ln T$$

όπου  $k$  ο προεκθετικός παράγοντας της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης σε  $s^{-1}$

$C_{NH_4OH}$  η συγκέντρωση αμμωνίας στο δείγμα σε  $mol/m^3$  και  $x$  ο συντελεστής της συγκέντρωσης αυτής

$T$  η θερμοκρασία προεπεξεργασίας του δείγματος σε K και  $y$  ο συντελεστής της θερμοκρασίας αυτής

$T'$  η θερμοκρασία της αντίδρασης χημικής υδρόλυσης του δείγματος σε K.

Εστιάζοντας τις εξισώσεις που προέκυψαν, παρατηρείται ότι στη γραμμικοποιημένη μορφή της σχέσης δεν εμφανίζεται ο όρος της ενέργειας ενεργοποίησης  $E$ . Αυτό συμβαίνει διότι η τιμή 76,77 περιλαμβάνει το σύνολο του όρου  $k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$  που εμφανίζεται στην πρώτη εξίσωση.

Η σχέση αυτή, βασίζεται σε πειραματικά αποτελέσματα και το γεγονός ότι ο συντελεστής  $R^2$  προσεγγίζει το 80% δείχνει πως το μοντέλο που περιγράφεται από την παραπάνω εξίσωση για τους συγκεκριμένους παράγοντες που μελετήθηκαν, ισχύει ικανοποιητικά.

# Συμπεράσματα

---

Σκοπό της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η πειραματική μελέτη της συμπεριφοράς ενός λιγνοκυτταρινούχου υλικού όπως το άχυρο βρώμης, όταν αυτό υποβάλλεται σε μία σειρά από προεπεξεργασίες. Για την επίτευξη του στόχου αυτού, μελετήθηκαν διεξοδικά τόσο φυσικές όσο και χημικές μέθοδοι επεξεργασίας. Ο συνδυασμός αυτός, θεωρήθηκε και αποδείχτηκε περισσότερο αποτελεσματικός από τη χρήση μεμονωμένων μεθόδων στη συγκεκριμένη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα.

Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση παραγόντων όπως η θερμοκρασία της προεπεξεργασίας, το ποσοστό συγκέντρωσης της αμμωνίας στο διάλυμα καθώς και το μέγεθος κοπής του υλικού, στη μετέπειτα απελευθέρωση σακχάρων.

Μέσα από την πειραματική διαδικασία αλλά και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψαν μία σειρά από αξιοσημείωτα συμπεράσματα. Ειδικότερα:

- ✓ Η φυσική μέθοδος της κοπής αποτελεί απαραίτητο κομμάτι της προετοιμασίας του δείγματος ενώ η δράση της θεωρείται καταλυτική για τα μετέπειτα στάδια προεπεξεργασίας. Όπως αποδείχτηκε και πειραματικά, υπάρχει μία αντιστρόφως ανάλογη σχέση μεταξύ του μεγέθους του υλικού και των σακχάρων. Συγκεκριμένα, όσο μικρότερο ήταν το μήκος του άχυρου τόσο μεγαλύτερο το ποσοστό σακχάρων που απελευθερώθηκε κατά τη διάρκεια της χημικής υδρόλυσης.
- ✓ Ο μαχαιρόμυλος με τη βοήθεια του οποίου πραγματοποιήθηκε η κοπή του άχυρου βρώμης αποδείχτηκε αναξιόπιστος. Αυτό αποδείχτηκε από την ανάλυση μεγέθους με τη μέθοδο πολλαπλών κοσκίνων. Συγκεκριμένα, ενώ θεωρητικά το εύρος των μηκών του άχυρου μετά την κοπή θα έπρεπε να κυμαινόταν γύρω στα 500μm, αυτό πειραματικά δεν αποδείχτηκε, έχοντας ταυτόχρονα μεγάλες αποκλίσεις από τις θεωρητικές καμπύλες σύγκρισης.
- ✓ Ο εμποτισμός του δείγματος με υδατική αμμωνία(μέθοδος SAA) αποτέλεσε την κύρια μορφή προεπεξεργασίας του δείγματος άχυρου. Η μέθοδος αυτή αν και ήπιας προκατεργασίας, αποδείχτηκε αρκετά αποδοτική. Εκτός των ικανοποιητικών συγκεντρώσεων σακχάρων που αποφέρει, θεωρείται μία μέθοδος με χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση η οποία δεν προκαλεί

διάβρωση των μηχανικών μέσων, δεν παράγει τοξικά προϊόντα ενώ το κόστος της εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποσότητα υδατικής αμμωνίας που χρησιμοποιείται.

- ✓ Η μέθοδος μέτρησης των αναγωγικών σακχάρων που χρησιμοποιήθηκε, αποδείχτηκε ιδιαίτερα αξιόπιστη. Απαιτείται όμως σωστή εφαρμογή της μεθοδολογίας καθώς σε αντίθετη περίπτωση δημιουργούνται αιωρούμενα σωματίδια στο δείγμα με αποτέλεσμα να αυξάνεται το πειραματικό σφάλμα και η ανακρίβεια των μετρήσεων.

Η μέθοδος SAA που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, θεωρείται -εκτός από υποσχόμενη ήπιας μορφής προεπεξεργασία- νέα συγκριτικά με άλλες χημικές μεθόδους. Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε επιτυχημένη πειραματική μελέτη της μεθόδου SAA εστιάζοντας σε συγκεκριμένους παράγοντες επίδρασης όπως η θερμοκρασία και το μέγεθος του υλικού. Μελλοντικές πειραματικές προσπάθειες πάνω στη συγκεκριμένη μέθοδο, θα μπορούσαν να επικεντρωθούν στην εξέταση διαφορετικών παραγόντων επίδρασης καθώς και τρόπους βελτίωσής της. Επιπρόσθετα, περισσότερη έρευνα θα μπορούσε να εξελίξει τη μέθοδο αυτή εστιάζοντας στην εύρεση των βέλτιστων συνθηκών προεπεξεργασίας του άχυρου.

# Αναφορές- Βιβλιογραφία

---

Balat M., B. H. (2008). Progress in bioethanol progressing. *Progress in Energy and Combustion Science*; 34 (5) , pp. 551-573.

Balat, M. (2010). Production of bioethanol from lignocellulosic materials via biochemical pathway: A review. *Energy Conversion Management* 2011; 52 , pp. 858-875.

Canli O., E. S. (2011). Effects of extremely low magnetic field on the production of invertase by *Rhodotorula glutinis*. *Toxicology and Industrial Health* 27(1) , pp. 35-39.

Chundawat S.P.S., B. V. (2010). Thermochemical pretreatment of lignocellulosic biomass. In *Bioalcohol production, Biochemical conversion of lignocellulosic biomass*.

Ewanick S., B. R. (2010). Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass. In *Bioalcohol production, Biochemical conversion of lignocellulosic biomass* (pp. 3-23).

G.L., M. (1959). Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Analytical Chemistry* 31(3) , pp. 426-428.

Galbe M., Z. G. (2007). Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production. *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology*; 108 , pp. 41-65.

Hansen A.T. Mads, K. J. (2011). Pretreatment and enzymatic hydrolysis of wheat straw(*Triticum aestivum* L.)- The impact of lignin relocation and plant tissues on enzymatic accessibility. *Bioresource Technology* , pp. 2804-2811.

Hayes, D. (2009). An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. *Catalysis Today*; 145 (1-2) , pp. 138-151.

Kumar P., B. D. (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis biofuel production. *Industrial& Engineering Chemical Research*;48 , pp. 3713-3729.

Kumar R., S. S. (2008). Bioconversion of lignocellulosic biomass: Biochemical and molecular perspectives. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*; 35 (5) , pp. 337-391.

Mabee W.E., S. J. (2007, June 11-12). Deployment of 2nd- generation biofuels. *Technology Learning and Deployment Workshop, International Energy Agency* .

Mabee, W. E., & Saddler, J. N. (2010). Bioethanol from lignocellulosics: Status and perspectives in Canada. *Bioresource Technology*; 101 , pp. 4806-4813.

Martin-Lara M.A., H. F. (2009). Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions. *Biochemical Engineering Journal* 44 , pp. 151-159.

Mosier N., W. C. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*; 96 , pp. 673-686.

Pauly M., K. K. (2008). Cell wall carbohydrates and their modifications as a resource for biofuels. *Plant J*; 54 , pp. 559-68.

Pimentel, D., Cooperstein, S., Randell, H., Sorrentino, S., Filiberto, D., Kaye, B., et al. (2007). Ecology of Increasing Diseases: Population Growth and Environmental Degradation. *Human Ecology*; 35 , pp. 653-668.

Sánchez O.J., C. C. (2008). Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology* 99 (13) , pp. 5270-5295.

Sims R.E.H., M. W. (2010). An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technology*; 101 , pp. 1570-1580.

Taherzadeh M.J., K. K. (2007). Acid- based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. *BioResources*(2) , pp. 472-99.

Wooley, R., Sheehan, J., Ruth, M., & Ibsen, K. (1999). Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis current and futuristic scenarios. *National Renewable Energy Laboratory Tech. Rpt., NREL/TP-580-26157, US Dept. of Energy* .