ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΩΝ ΚΑΙ
ΒΙΩΣΙΜΩΝ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΟΞΙΝΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΛΙΓΝΟΚΥΤΤΑΡΙΝΟΥΧΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΔΕΥΤΕΡΗΣ ΓΕΝΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ ΣΤΕΦΑΝΙΑΣ ΣΙΤΡΑ

ΧΑΝΙΑ, 2012

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

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

Καθηγητής ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΧΡΗΣΤΙΔΗΣ

Λέκτορας ΔΑΝΑΗ ΒΕΝΙΕΡΗ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή και εκπαιδευτικό κ. Θεοχάρη Τσούτσο, αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την εποικοδομητική και δημιουργική συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Γεώργιο Χρηστίδη, καθηγητή στο τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, για την πολύτιμη βοήθεια του που μου πρόσφερε απλόχερα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον Νικόλαο Βακόνδιο, υποψήφιο διδάκτορα στο εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, για την πολύτιμη βοήθεια του και την καθοδήγησή μου κατά την εκπόνηση των πειραμάτων και την συγγραφή του κειμένου της διπλωματικής.

Ευχαριστώ τον Ιωάννη Σαραντόπουλο για την συνεχή και άμεση βοήθειά του κατά το πρώτο μέρος της διπλωματικής.

Ευχαριστώ την Βασιλική Καχριμανίδου, για τη συμβολή της στο τρίτο μέρος της διπλωματικής, χωρίς την οποία δεν ήταν εφικτή η ολοκλήρωση του.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Μαρία Πολίτη για την βοήθεια της και την υποστηρικτική της παρουσία.

Τέλος ευχαριστώ την κ. Δανάη Βενιέρη, λέκτορα στο τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, για το χρόνο της και την παρουσία της.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ……………………………………………………………...4

ABSTRACT……………………………………………………………..5

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ……………………………………………………………7

1.1 Γενικά στοιχεία για τα βιοκαύσιμα………………………………………8

1.2 Βιοντίζελ………………………………………………………………11

1.3 Βιοαιθανόλη……………………………………………………………12

1.3.1 Πλεονεκτήματα της βιοαιθανόλης……….…………………………14

1.3.2 Μειονεκτήματα της βιοαιθανόλης……………..…………………..16

1.4 Σκοπός διπλωματικής εργασίας……………………………………17

2. ΔΙΕΘΝΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ………………………... 18

2.1 Ο ρόλος της επεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων πρώτων υλών..19

2.2 Φυσική επεξεργασία ……………………………………………..……19

2.2.1 Μηχανική Λειοτρίβηση………………………………………………20

2.2.2 Πυρόλυση…………………………………………………...........21

2.2.3 Ακτινοβολία……………………………………………………...22

2.3 Φυσικοχημική Επεξεργασία..……………………………………23

2.3.1 Έκρηξη ατμού ……………..……………………………………23

2.3.2 Ammonia Fiber Explosion (AFEX)……………………..……………..25

2.3.3 Liquid hot Water (LHW)…………………………………….............26

2.4 Χημική Επεξεργασία ………..……………………………………27

2.4.1 Οζόνωση ……………………………………..…………………….27

2.4.2 Αλκαλική Επεξεργασία ……………………………………………….28

2.4.3 Επεξεργασία με Οξύ …………………………………………………….29

2.5 Βιολογική Επεξεργασία ….……………………………………30

2.6 Τεχνικές Υδρόλυσης …………..………………………………….31

2.6.1 Χημική Υδρόλυση ………………………………………………….…32

2.6.1(ι) Υδρόλυση με αραιό οξύ ……………………………………….……..32

2.6.1(ιι) Υδρόλυση με πυκνό οξύ ……………………………………………....33

2.6.2 Ενζυματική Υδρόλυση ……………………………………………..…34

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ……………………………………………………..35

3.1 Τεμαχισμός άχυρου…………………………………………………….36

3.1.1 Τεμαχισμός άχυρου σε 3cm……………………………………………36

3.1.2 Τεμαχισμός άχυρου με μαχαιρόμυλο …………………………………37

3.2 Επεξεργασία με αραιό θειικό οξύ (H_2SO_4)………………………………38

3.3 Επεξεργασία με όζον (O_3) - Οζόνωση……………………………..……41

3.4 Μέτρηση σακχάρων………………………………………………….45

3.4.1 Μέτρηση της γλυκόζης με τη μέθοδο reflectoquant……………………….45

3.4.2 Μέτρηση της ξυλόζης με τη μέθοδο δινιτροσαλικυλικού οξέος(DNS)….. 46

3.5 Μέτρηση κρυσταλλικότητας…………………………………………………47

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ……………………………………………………………49
4.1 Αποτελέσματα συγκέντρωσης γλυκόζης με τη μέθοδο RQflex………..50
4.1.1 Επεξεργασία με θειικό οξύ (H2SO4)…………………………………..…..50
4.1.2 Επεξεργασία με όζον (O3)…………………………………………………...53
4.1.3 Συγκεντρωτική απεικόνιση συγκέντρωσης γλυκόζης………………………54
4.2 Αποτελέσματα συγκέντρωσης ξυλόζης με τη μέθοδο DNS……………..54
4.2.1 Καμπύλη βαθμονόμησης ξυλόζης…………………………………………54
4.2.2 Συγκεντρωτική απεικόνιση συγκέντρωσης ξυλόζης………………………...60
4.3 Αποτελέσματα κρυσταλλικότητας κατόπιν μετρήσεως με Xray………....61
4.3.1 Συγκεντρωτική απεικόνιση κρυσταλλικότητας…………………..…………63

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ………………………………………………………………...64
5.1 Επεξεργασία με θειικό οξύ (H_2SO_4) για ανάκτηση ποσότητας γλυκόζης……………………………………………………………………...65
5.2 Επεξεργασία με όζον (O_3) για ανάκτηση ποσότητας γλυκόζης………...67
5.3 Επεξεργασία με θειικό οξύ για ανάκτηση ποσότητας ξυλόζης……....…68
5.4 Μέτρηση κρυσταλλικότητας………………………………………………...70

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ………………………………………………………..73

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ…………………………………………………………...76

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τον τελευταίο αιώνα παρατηρείται έντονη αύξηση του πληθυσμού της Γης καθώς και εκβιομηχανοποίηση πολλών χωρών. Το γεγονός αυτό προκαλεί αυξημένη κατανάλωση ενέργειας καθώς και ένταση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), και στρέφει το ενδιαφέρον σε εναλλακτικές μορφές ενέργειας που δεν έχουν ως βάση το πετρέλαιο. Η παραγωγή βιοαιθανόλης από λιγνοκυτταρινούχα υλικά είναι μία ενδιαφέρουσα εναλλακτική πηγή ενέργειας καθώς τα λιγνοκυτταρινούχα δεν ανταγωνίζονται τους βρώσιμους καρπούς και είναι οικονομικότερα από τις συμβατικές πρώτες ύλες.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία έγινε πειραματική μελέτη για την ανάκτηση ποσότητας σακχάρων από το άχυρο κριθαριού, προκειμένου στη συνέχεια να ζυμωθούν για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Επιλέχθηκαν συνθήκες ήπιας επεξεργασίας με σκοπό να διαπιστωθεί εάν είναι αποτελεσματικές για την ανάκτηση ικανοποιητικής ποσότητας σακχάρων προς τη ζύμωσή τους σε βιοαιθανόλη.

Η εργασία χωρίστηκε σε τρεις σειρές πειραμάτων. Η πρώτη σειρά αποτελείται από τέσσερα πειράματα στα οποία έγινε όξινη υδρόλυση με αραιό θειικό οξύ (H_2SO_4) προκειμένου να αποδεσμευτεί γλυκόζη από την κυτταρίνη. Η αποδέσμευση της γλυκόζης, υπό αυτές τις συνθήκες, δεν ήταν δυνατή από την κρυσταλλική κυτταρίνη παρά μόνο από την άμορφη με αποτέλεσμα η ανακτώμενη ποσότητα να μην επαρκεί για την ζύμωσή της σε βιοαιθανόλη. Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της οζόνωσης στην ανάκτηση γλυκόζης από την κυτταρίνη. Η επεξεργασία αυτή δεν απέφερε ικανοποιητικές συγκεντρώσεις γλυκόζης, καθώς πρόκειται για μία μέθοδο που δρα κυρίως για την απομάκρυνση της λιγνίνης και τη διάσπαση της ημικυτταρίνης ενώ όσον αφορά τη διάσπαση της κρυσταλλικής κυτταρίνης η οζόνωση προετοιμάζει το έδαφος για την ενζυματική υδρόλυση. Στην τελευταία σειρά πειραμάτων, η οποία αποτελείται από οκτώ πειράματα, μελετήθηκε η απόδοση της όξινης επεξεργασίας με αραιό H_2SO_4 για την ανάκτηση ξυλόζης. Τα αποτελέσματα της προκειμένης σειράς ήταν αρκετά ικανοποιητικά. Η ημικυτταρίνη από την οποία απελευθερώνεται η ξυλόζη διασπάται σε ήπιες συνθήκες με αποτέλεσμα να δίνει εκμεταλλεύσιμες ποσότητες ξυλόζης.

Οι μετρήσεις της γλυκόζης και της ξυλόζης πραγματοποιήθηκαν με τις μεθόδους reflectoquant και δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS) αντίστοιχα. Η πρώτη βασίζεται στις αρχές τις ανακλασιομετρίας (φωτομετρία ανάκλασης) ενώ η δεύτερη είναι μία φωτομετρική μέθοδος.

Επιπρόσθετα, για να διαπιστωθεί εάν η όξινη υδρόλυση με H_2SO_4 και η οζόνωση έχουν επίδραση στην κρυσταλλική κυτταρίνη έγινε μέτρηση της κρυσταλλικότητας με περιθλασίμετρο ακτινών Χ. Από τις μετρήσεις διαπιστώθηκε ότι η οζόνωση δεν επιδρά στη μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης. Από την άλλη πλευρά, η επεξεργασία με H_2SO_4 έχει διαφορετικά αποτελέσματα ανάλογα με τη συγκέντρωση του H_2SO_4. Μεγαλύτερη συγκέντρωση H_2SO_4 επιφέρει μείωση της κρυσταλλικότητας ενώ μικρότερη συγκέντρωση H_2SO_4 αύξησή της.

ABSTRACT

During the last century there has been a considerable growth in world population along with the industrialization of many countries. This has resulted in increased energy consumption as well as intensification of carbon dioxide (CO_2) emissions, focusing interest on alternative forms of energy not based on oil. Bioethanol production from lignocellulosic materials is an interesting alternative source of energy since lignocelluloses do not rival edible fruits and are more economical than conventional raw materials.

In this project experimental study was carried out in order to reclaim an amount of sugars from barley straw so that consequently they are fermented for bioethanol production. There were employed conditions of light processing with the aim of determining whether they were effectual to this production. The project was done in three stages of experiments. The first stage consists of four experiments where acid hydrolysis was performed with diluted sulfuric acid (H_2SO_4) in order to release glucose from cellulose. Under these conditions the release of glucose from crystalline cellulose was not possible but from the amorphous one and consequently the reclaimed quantity was insufficient to be fermented into bioethanol. In the second stage the effectiveness of ozonolysis in reclaiming glucose from cellulose was considered. This process did not produce sufficient amounts of glucose as it is a method employed for the removal of lignin and the

splitting of hemicelluloses, though as regards the splitting of crystalline cellulose ozonolysis paves the way for enzymatic hydrolysis. In the last stage of the experiments -consisted of eight- it was studied the return of acid processing with diluted H_2SO_4 for the reclamation of xylose. The results of this stage proved quite satisfactory. The semicellulose from which xylose is released breaks up under moderate conditions with a result of giving exploitable quantities of xylose. The measurements of glucose and xylose were taken by using the methods reflectoquant and dinitrosalikylic acid (DNS) respectively. The former is based on the principles of reflectometry and the latter is a photometric method.

Moreover in order to determine whether acid hydrolysis with H_2SO_4 as well as ozonolysis have an effect on crystalline cellulose an X-Ray diffractometer was used. It was determined from the measurements that ozonolysis has no effect on the reduction of cellulose crystallinity. On the other hand processing with H_2SO_4 produces different results depending on the concentration of H_2SO_4. Greater concentration of H_2SO_4 results in the reduction of crystallinity and smaller in the increase.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά στοιχεία για τα βιοκαύσιμα

Η εξάντληση των αποθεμάτων του πετρελαίου, καθώς και οι αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον από τη χρήση ορυκτών καυσίμων, έχει οδηγήσει σε ραγδαία αύξηση του ενδιαφέροντος για τις εναλλακτικές πηγές ενέργειας. Τα βιοκαύσιμα θεωρούνται ως η μόνη βιώσιμη πηγή ενέργειας για το άμεσο μέλλον και μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για βιώσιμη ανάπτυξη από κοινωνικοοικονομική και περιβαλλοντική σκοπιά. [Τζημόπουλος, 2009]

Τα βιοκαύσιμα, όπως ορίζονται στην ευρωπαϊκή οδηγία, είναι υγρά ή αέρια καύσιμα για τις μεταφορές, που παράγονται από βιομάζα, η οποία αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Επιπλέον αποτελούν τη μοναδική μορφή Ανανεώσιμης Πηγής Ενέργειας (ΑΠΕ) που μπορεί να αναμειχθεί ή να αντικαταστήσει πλήρως το πετρέλαιο κίνησης και τη βενζίνη, χωρίς να χρειάζεται μετατροπή των κινητήρων του στόλου μεταφοράς. [Λάμπρου, 2008\ Μπεζεργιάννη, 2006]

Σύμφωνα με την Οδηγία 30 για την προώθηση των βιοκαυσίμων στις χώρες μέλη που εξέδωσε το 2003 η Ευρωπαϊκή Κοινότητα (ΕΚ), με τον όρο βιοκαύσιμα, νοούνται μία σειρά από διαφορετικά προϊόντα, όπως [Λάμπρου, 2008]:

- Βιοαιθανόλη: αιθανόλη η οποία παράγεται από βιομάζα ή/και από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων, για χρήση ως βιοκαύσιμο.
- Ντίζελ βιολογικής προέλευσης: μεθυλεστέρας ο οποίος παράγεται από φυτικά ή ζωικά έλαια, ποιότητας ντίζελ, για χρήση ως βιοκαύσιμο.
- Βιοαέριο: καύσιμο αέριο το οποίο παράγεται από βιομάζα ή/και από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων, το οποίο μπορεί να καθαριστεί φτάνοντας την ποιότητα του φυσικού αερίου, για χρήση ως βιοκαύσιμο ή ξυλαέριο.
- Βιομεθανόλη: μεθανόλη η οποία παράγεται από βιομάζα, για χρήση ως βιοκαύσιμο.

- Βιοδιμεθυλαιθέρας: διμεθυλαιθέρας ο οποίος παράγεται από βιομάζα, για χρήση ως βιοκαύσιμο.
- Βιο-ETBE (αιθυλοτριτοβουτυλαιθέρας): ETBE ο οποίος παράγεται από βιοαιθανόλη.
- Βιο-MTBE (μεθυλοτριτοβουτυλαιθέρας): καύσιμο το οποίο παράγεται από βιομεθανόλη.
- Συνθετικά βιοκαύσιμα: συνθετικοί υδρογονάνθρακες ή μείγματα συνθετικών υδρογονανθράκων που έχουν παραχθεί από βιομάζα.
- Βιοϋδρογόνο: υδρογόνο το οποίο παράγεται από βιομάζα ή/και από βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα αποβλήτων για χρήση ως βιοκαύσιμο.
- Καθαρά φυτικά έλαια: έλαια από ελαιούχα φυτά, παραγόμενα με συμπίεση, έκθλιψη ή ανάλογες μεθόδους, φυσικά ή εξευγενισμένα αλλά μη χημικώς τροποποιημένα, όταν είναι συμβατά με τον τύπο του οικείου κινητήρα και τις αντίστοιχες προϋποθέσεις όσον αφορά τις εκπομπές.

Τα βιοκαύσιμα αποτελούν ένα σημαντικό άξονα της ενεργειακής στρατηγικής της Ευρωπαϊκής κοινότητας, που στοχεύει ευρύτερα στην εξασφάλιση της διάθεσης ενέργειας συμβατής με τις περιβαλλοντικές δεσμεύσεις. Η διάθεση των βιοκαυσίμων στην χώρα μας έχει θεσμοθετηθεί με το νόμο 3423/2005 που προήλθε από την κοινοτική οδηγία 2003/30/ΕΚ, καθιστώντας επιτακτική την ανάπτυξη ανταγωνιστικών υποδομών και τεχνολογίας για την παραγωγή τους. Πέρα του θεσμικού πλαισίου, η παραγωγή και χρήση των βιοκαυσίμων επιβάλλεται αφενός για την ελάττωση της εξάρτησης από το πετρέλαιο και τις χώρες που το παράγουν, και αφετέρου για την προστασία του περιβάλλοντος [Μπεζεργιάννη, 2006]. Σύμφωνα με την οδηγία 2009/28/ΕΚ η παραγωγή βιοκαυσίμων θα πρέπει να είναι αειφόρος. Η ΕΚ θα πρέπει να προωθήσει τα κριτήρια για την ανάπτυξη των βιοκαυσίμων δεύτερης και τρίτης γενιάς καθώς και την ενίσχυση της έρευνας στο γεωργικό τομέα. Η αυξανόμενη ζήτηση βιοκαυσίμων και βιορευστών συνεπάγεται την ενθάρρυνση προστασίας των εδαφών με βιοκοιλότητα δηλαδή πρωτογενή δάση, δασικές εκτάσεις γηγενών ειδών, απειλούμενων ή υπό εξαφάνιση οικοσυστημάτων. Για το λόγο αυτό καθίσταται αναγκαία η πρόβλεψη κριτηρίων αειφορίας προκειμένου να διασφαλιστεί ότι τα βιοκαύσιμα και τα βιορευστά δεν προέρχονται από εδάφη με τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά. Για το σκοπό αυτό σχεδιάζονται καθεστώτα στήριξης της παρασκευής βιοκαυσίμων από απόβλητα, λιγνοκυτταρινούχα υλικά, φύκια κλπ.

Η πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων είναι γνωστή ως βιομάζα [Μπεζεργιάννη, 2006]. Ως βιομάζα ορίζεται γενικά η ύλη που έχει βιολογική (οργανική) προέλευση και πρακτικά περιλαμβάνεται σε αυτήν οποιοδήποτε υλικό προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από το φυτικό κόσμο. Αναλυτικότερα, οι πηγές των βιοκαυσίμων μπορεί να είναι [Λάμπρου, 2008]:

- Ενεργειακά φυτά, φυτά δηλαδή που καλλιεργούνται προορισμένα για την παραγωγή ενέργειας.
- Φυτά που περιέχουν κυτταρίνη ή είναι ξυλώδη, σ' αυτά συμπεριλαμβάνονται χόρτα, δέντρα, υπολείμματα από φυτά ή επεξεργασία ξύλου.
- Οργανικά απόβλητα ποικίλων κατηγοριών, όπως αστικά, αγροτικά, εμπορικά και βιομηχανικά.

Από τη στιγμή που έχει σχηματισθεί η βιομάζα, μπορεί πλέον να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας για τους ανθρώπους και τα ζώα (τροφή), για τα φυτά (λίπασμα) και για τις μηχανές (βιοκαύσιμα) [Λάμπρου, 2008].
Βασικό πλεονέκτημα της βιομάζας σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα είναι ότι αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Ενώ το πετρέλαιο χρειάζεται κάποιες χιλιάδες χρόνια κάτω από υψηλή θερμοκρασία για να δημιουργηθεί, η βιομάζα που παράγεται από μονοετή φυτά, όπως π.χ. ο αραβόσιτος, μπορεί να ανανεώνεται κάθε χρόνο. Επίσης, η παραγωγή και χρήση των βιοκαυσίμων σε ορθολογική βάση είναι ουδέτερη όσον αφορά τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Εξασφαλίζεται οικολογική ισορροπία, αφού όσο CO_2 παράγεται κατά τη καύση της βιομάζας απορροφάται κατά την παραγωγή της, αποτελώντας, έτσι, εναλλακτική λύση αντικατάστασης των συμβατικών καυσίμων. Το κόστος και οι δυνατότητες μείωσης των εκπομπών του CO_2 κατά αυτόν τον τρόπο εξαρτάται από την απόδοση της ενεργειακής μετατροπής κατά τη παραγωγή και τη καύση της βιομάζας και από τον τύπο του καυσίμου που υποκαθιστά [Λάμπρου, 2008].
Τα βιοκαύσιμα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλους τομείς της καθημερινής ζωής. Ένας από τους κυριότερους είναι ο τομέας των μεταφορών όπου τα πιο διαδεδομένα βιοκαύσιμα είναι η βιοαιθανόλη και το βιοντίζελ.

1.2 Βιοντίζελ

Βιοντίζελ ονομάζονται οι εστέρες ανώτερων λιπαρών οξέων οι οποίοι έχουν συναφείς φυσικές ιδιότητες με το καύσιμο ντίζελ και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατά του.

Αντίθετα με ότι έχει επικρατήσει στην καθημερινή γλώσσα, ο όρος βιοντίζελ εκφράζει μια πολύ συγκεκριμένη ομάδα χημικών ενώσεων τους μεθυλεστέρες των ανώτερων λιπαρών οξέων οι οποίοι προέρχονται από οργανικά έλαια και όχι οποιοδήποτε καύσιμο οργανικής προέλευσης το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες έναυσης με συμπίεση (κινητήρες ντίζελ). Το γεγονός ότι οι μεθυλεστέρες προέρχονται από πρώτες ύλες οργανικής βάσης, οι οποίες είναι ανανεώσιμες, δικαιολογεί το χαρακτηρισμό τους ως βιοκαύσιμα. [Sarantopoulos, 2011]

Η δυνατότητα του βιοντίζελ να υποκαταστήσει το συμβατικό ντίζελ σε κινητήρες εσωτερικής καύσης είναι γνωστή εδώ και 2 δεκαετίες. Το βιοντίζελ προτάθηκε ως εναλλακτική λύση αντί των σκέτων φυτικών ελαίων τα οποία τις περισσότερες φορές παρουσιάζουν χαρακτηριστικά που τα καθιστούν ακατάλληλα για χρήση στους κινητήρες εσωτερικής καύσης. Τα τελευταία 10 χρόνια η παραγωγή βιοντίζελ έχει σημειώσει ιδιαίτερη ανάπτυξη στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), που είναι και ο μεγαλύτερος παραγωγός παγκοσμίως, και ιδιαίτερα στη Γερμανία. Η αύξηση αυτή της παραγωγής ενισχύεται από την επιταγή της κοινοτικής οδηγίας 2009/28/ΕΚ η οποία προβλέπει την έρευνα και την εισαγωγή των βιοκαυσίμων δεύτερης και τρίτης γενιάς στις αγορές των κρατών μελών ώστε μέχρι το 2020 το 10% της ενέργειας στις μεταφορές να προέρχεται από ΑΠΕ.

Η παραγωγή του βιοντίζελ στην ΕΕ φτάνει το 80% της παγκόσμιας παραγωγής. Πολλές χώρες έχουν ξεκινήσει την πρόσμιξη συμβατικού ντίζελ με βιοντίζελ στοχεύοντας στην επιμήκυνση της «ζωής» της μηχανής και στην ταυτόχρονη μείωση της μόλυνσης του περιβάλλοντος. Οι χώρες της ΕΚ κατέχουν την πρώτη θέση στην παγκόσμια παραγωγή και χρήση βιοντίζελ καταλαμβάνοντας πάνω από 85% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής. Αυτό οφείλεται, όπως προαναφέρθηκε, κυρίως στη Γερμανία που εισχώρησε δυναμικά στο χώρο τόσο της παραγωγής όσο και της χρήσης του βιοντίζελ, με αποτέλεσμα τώρα να της ανήκει πάνω από το μισό της συνολικής ευρωπαϊκής αγοράς βιοντίζελ. Η παραγωγή βιοντίζελ έχει αυξηθεί εκθετικά τα τελευταία χρόνια. Συγκεκριμένα στη δεκαετία από το 1993-2003, η παραγωγή του δεκαπλασιάστηκε [Μπεζεργιάννη, 2006]. Το 2012 υπολογίζεται ότι στην Ελλάδα καταναλώνονται 470,000.00t ετησίως [www.chemist.gr].

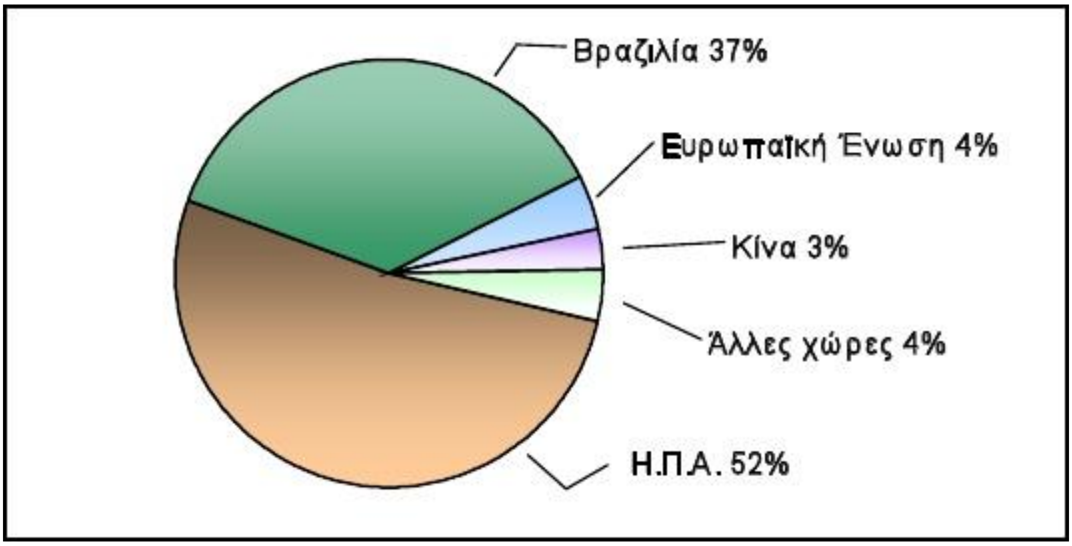
1.3 Βιοαιθανόλη

Η βιοαιθανόλη είναι η αιθανόλη που παράγεται από βιομάζα και χρησιμοποιείται κυρίως ως καύσιμο στα αυτοκίνητα, αλλά και στη βιομηχανία αλκοολούχων ποτών. Η διεργασία παραγωγής της βιοαιθανόλης αποτελείται από τη μετατροπή της βιομάζας σε σάκχαρα, τη ζύμωση αυτών και τον καθαρισμό του μίγματος με φυγοκέντρηση ή διήθηση προκειμένου να απομακρυνθούν τα ανεπιθύμητα συστατικά του και να ανακτηθεί μόνο το καθαρό κλάσμα. Από τη ζύμωση των σακχάρων που περιέχονται στα φυτά, με τη βοήθεια μικροοργανισμών, όπως ζύμες και βακτήρια παράγεται βιοαιθανόλη με σημαντική περιεκτικότητα νερού. Για την απομάκρυνση του νερού, μετά τη ζύμωση, ακολουθεί η απόσταξη του ένυδρου μίγματος με αποτέλεσμα τη μετατροπή του σε άνυδρο, κατάλληλο για να αναμιχθεί με τη βενζίνη. Η διαδικασία παραλαβής της βιοαιθανόλης είναι το τελευταίο στάδιο παραγωγής και περιλαμβάνει την απόσταξη και την αφυδάτωση με θέρμανση. [Τζημόπουλος, 2009\ Δρίτσας, 2008]

Η βιοαιθανόλη από σακχαρούχες και αμυλούχες πρώτες ύλες καλείται βιοαιθανόλη 1^{ης} γενιάς, της οποίας η τεχνολογία παραγωγής είναι ευρέως διαδεδομένη και εφαρμόζεται σε πολλές χώρες. Ωστόσο, αυτά τα φυτά χρησιμοποιούνται και για την παραγωγή τροφίμων, η οποία ανταγωνίζεται την παραγωγή της βιοαιθανόλης και περιορίζει την ανάπτυξή της, καθώς δημιουργούνται ηθικά ζητήματα. Η βιοαιθανόλη από κυτταρινούχες ύλες ονομάζεται βιοαιθανόλη 2^{ης} γενιάς και αποτελεί σημαντική ελπίδα για το μέλλον, διότι οι κυτταρινούχες πρώτες ύλες βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία, κοστίζουν λιγότερο και δεν χρησιμοποιούνται για διατροφικούς σκοπούς. Αυτή τη στιγμή η βιοαιθανόλη 2^{ης} γενιάς δεν παράγεται σε εμπορική κλίμακα, εξ αιτίας του κόστους παραγωγής. Αναμένεται όμως σύντομα να εισέλθει στην αγορά, καθώς η τεχνολογία εξελίσσεται με γοργούς ρυθμούς, και να δημιουργηθούν έτσι οι προϋποθέσεις σοβαρού ανταγωνισμού της βιοαιθανόλης με τα ορυκτά καύσιμα. [Τζημόπουλος, 2009]

Όσον αφορά την παγκόσμια παραγωγή βιοαιθανόλης, το 2008 η παραγωγή αυτής ανήλθε στα 65,600,000,000.00L, με το 52% της παραγωγής να ανήκει στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής. Οι Η.Π.Α. χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη τον αραβόσιτο, δυνητικής απόδοσης 50,000,000,000.00L, στον οποίο μπορούν να προστεθούν γεωργικά υπολείμματα, ξύλο, στερεά δημοτικά απόβλητα και ενεργειακές καλλιέργειες, με μια δυνατότητα παγκόσμιας παραγωγής 300,000,000,000L, η οποία μπορεί να αντικαταστήσει τη χρήση ορυκτών καυσίμων περίπου κατά 30%. Η δεύτερη μεγαλύτερη παραγωγός βιοαιθανόλης είναι η Βραζιλία, η οποία κατέχει το 37% της παγκόσμιας παραγωγής και χρησιμοποιεί ως πρώτη ύλη το ζαχαροκάλαμο. Στην ΕΕ, η αιθανόλη καταναλώνεται στην Ισπανία, τη Γαλλία, τη Γερμανία και τη Σουηδία. Η τελευταία μάλιστα, κατέχει τα πρωτεία χρήσης της βιοαιθανόλης ως καύσιμο στην Ευρώπη, με τη λειτουργία 1,200 πρατηρίων βιοαιθανόλης και έναν στόλο 116,000 αυτοκινήτων κινούμενων με αιθανόλη. [Τζημόπουλος, 2009]

Εικόνα 1.2 Κατανομή παγκόσμιας παραγωγής βιοαιθανόλης το 2008 [Τζημόπουλος, 2009]



Στην αυτοκινητοβιομηχανία η πρώτη μεγάλης κλίμακας χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο έγινε στις αρχές του 1900. Στην Αμερική, αυτοκίνητα όπως το μοντέλο Τ του Henry Ford και άλλα στις αρχές του 1920, κινούνταν με αιθανόλη. Η αιθανόλη όμως δεν έμεινε για πολύ στο προσκήνιο, αφού το φθηνό πετρέλαιο την αντικατέστησε πολύ γρήγορα. Η κατάσταση αυτή διατηρήθηκε ως την πετρελαϊκή κρίση της δεκαετίας του 1970. Το 1975 η κυβέρνηση της Βραζιλίας εισήγαγε το πρόγραμμα «Proalcool» που σκοπό είχε την αντικατάσταση της βενζίνης με αλκοόλη και έτσι η αιθανόλη επανήλθε στο εμπορικό προσκήνιο. Κατά την πρώτη δεκαετία παρήχθησαν πάνω από 50,000,000,000L αιθανόλης, ενώ το 1989 το 40% των οχημάτων της Βραζιλίας χρησιμοποιούσαν αιθανόλη (95%) και το υπόλοιπο 60% μίγμα βενζίνης και αιθανόλης [Παπανικολάου, 2006]. Σήμερα η Βραζιλία αποτελεί εξαγωγέα βιοκαυσίμων, ενώ το 80% των αυτοκινήτων της χώρας κινούνται μόνο με βιοαιθανόλη. [www.biofuelsdigest.com]

1.3.1 Πλεονεκτήματα της βιοαιθανόλης

Η αιθανόλη ως καύσιμο έχει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών καυσίμων, με κυριότερο ίσως την μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Πιο συγκεκριμένα, τα πλεονεκτήματα της είναι [Παπανικολάου, 2006]:

- Είναι μη ορυκτό καύσιμο του οποίου η παρασκευή και η καύση δεν αυξάνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου καθώς όσο διοξείδιο του άνθρακα παράγεται κατά την καύση του τόσο απορροφάται κατά την παραγωγή της βιομάζας.
- Είναι βιοαποικοδομήσιμη, μη τοξική και διαλυτή στο νερό, με αποτέλεσμα να μην προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον σε περίπτωση διαρροής.
- Η χρήση της μπορεί να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές CO_2, αφού η παραγωγή της μέσω της ζύμωσης της βιομάζας, αποτελεί μέρος του κύκλου του άνθρακα (C).
- Η υψηλή περιεκτικότητα της σε οξυγόνο (O_2), μειώνει τα επίπεδα του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και μάλιστα σε μεγαλύτερο ποσοστό από οποιοδήποτε άλλον οξυγονοποιητή. Εκτιμάται πως η μείωση είναι της τάξεως του 25–30 %. Στην Αγγλία εκτιμάται πως η μείωση των εκπομπών των οξειδίων του άνθρακα με τη χρήση βιοαιθανόλης σε ποσοστό 5 %, ισοδυναμεί με την απομάκρυνση από την κυκλοφορία 1,000,000.00 αυτοκινήτων.

- Με τη χρήση μειγμάτων αιθανόλης μειώνονται δραστικά οι εκπομπές υδρογονανθράκων, οι οποίοι αποτελούν μία από τις κύριες αιτίες για τη μείωση του στρώματος του όζοντος
- Τα υψηλής συγκέντρωσης αιθανόλης μείγματα μειώνουν τις εκπομπές μονοξειδίου του αζώτου (NO) σε ποσοστό μεγαλύτερο του 20%.
- Τα υψηλής συγκέντρωσης αιθανόλης μίγματα μπορούν να μειώσουν κατά 30 % τις εκπομπές των πτητικών οργανικών συστατικών (Volatile Organic Compounds-VOCs).
- Σαν ενισχυτής των αριθμών οκτανίων, μπορεί να μειώσει κατά 50% ή και περισσότερο, τις εκπομπές του βενζενίου και του βουταδιενίου, τα οποία είναι καρκινογόνα.
- Μειώνει επίσης σημαντικά τις εκπομπές του διοξειδίου του θείου (SO_2) αλλά και της σωματιδιακής ουσίας (Particulate matter), καθώς η περιεκτικότητά της σε θείο (S) είναι χαμηλή έως μηδενική.
- Σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα των οποίων τα αποθέματα είναι πεπερασμένα, η αιθανόλη συγκαταλέγεται στις ΑΠΕ, αφού προέρχεται από τη βιομάζα
- Αυξάνει των αριθμό των οκτανίων της βενζίνης με μικρό κόστος.
- Η μηχανή αποδίδει καλύτερα, γίνεται υψηλότερη συμπίεση και το σύστημα καύσης είναι καθαρότερο.
- Μειώνεται η εξάρτηση των κρατών από το πετρέλαιο.
- Δημιουργούνται νέες προοπτικές απασχόλησης στον γεωργικό τομέα, καθώς ανοίγει ο δρόμος για τις ενεργειακές καλλιέργειες όπως του ζαχαροκάλαμου, του σόργου κ.ά.
- Παράγεται εύκολα ακόμα και σε οικογενειακή κλίμακα και αποδίδει 34% περισσότερη ενέργεια από αυτή που απαιτείται για την παραγωγή της.

1.3.2 Μειονεκτήματα της βιοαιθανόλης

Αν και η χρήση της καύσιμης αιθανόλης συγκεντρώνει σημαντικά πλεονεκτήματα, υπάρχει και η αντίθετη άποψη που θεωρεί πως η χρήση της δεν θα λειτουργήσει θετικά. Πιο συγκεκριμένα [Παπανικολάου, 2006]:

- Διατυπώνεται η άποψη ότι είναι πιο σημαντικό να χρησιμοποιηθεί η βιομάζα ως τροφή για να αντιμετωπιστεί η παγκόσμια πείνα, παρά να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή αιθανόλης.
- Το ενεργειακό περιεχόμενο της αιθανόλης, ισοδυναμεί με τα 2/3 του αντίστοιχου της βενζίνης. Συνεπώς χρειάζεται περισσότερη αιθανόλη για να καλυφθεί η ίδια απόσταση από ένα όχημα.
- Το κόστος παραγωγής της αιθανόλης είναι ακόμα υψηλότερο από της βενζίνης.
- Πιστεύεται πως η μείωση των εκπομπών δεν είναι σημαντική και ελάχιστα συνεισφέρει στη βελτίωση της κατάστασης του περιβάλλοντος.
- Απαιτείται κρατική στήριξη και ενίσχυση, ενημέρωση του κοινού και απεμπλοκή από την πολιτική.

1.4 Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι :

- Να εξεταστεί η χρήση λιγνοκυτταρινούχων υλικών για να αποφευχθεί η καλλιέργεια εκτάσεων προς την παραγωγή πρώτης ύλης για τα βιοκαύσιμα. Τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά προέρχονται από τα υπολείμματα της γεωργίας, της υλοτομίας ή της χαρτοβιομηχανίας με αποτέλεσμα να η εύρεσή τους να είναι εύκολη, οικονομική και ενεργειακά συμφέρουσα.

- Να μελετηθεί η αποτελεσματικότητα ήπιων συνθηκών ώστε με χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας, οικονομικότερο και περιβαλλοντικά φιλικότερο τρόπο να αποδεσμευτούν τα σάκχαρα από τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά.

- Να μελετηθεί της επίδρασης της όξινης υδρόλυσης με αραιό θειικό οξύ (H_2SO_4) και της οζόνωσης στην ανάκτηση σακχάρων από το άχυρο.

- Να διερευνηθεί η επίδραση των δύο προαναφερθέντων μεθόδων επεξεργασίας στην κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΔΙΕΘΝΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2. ΔΙΕΘΝΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2.1 Ο ρόλος της προεπεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων πρώτων υλών

Για τη διευκόλυνση των μικροοργανισμών προς τη ζύμωση των σακχάρων της λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας απαιτείται πρώτα η μετατροπή της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης σε απλά σάκχαρα. Η μετατροπή αυτή βασίζεται στη μέθοδο της υδρόλυσης (σακχαροποίηση), της διάσπασης δηλαδή των πολυσακχαριτών σε εξόζες και πεντόζες, οι οποίες στη συνέχεια μπορούν να ζυμωθούν για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Η υδρόλυση της κυτταρίνης θεωρείται ως το κύριο στάδιο της υδρόλυσης και μπορεί να είναι είτε όξινη (με χρήση πυκνού ή αραιού διαλύματος οξέος), είτε ενζυμική, με χρήση ειδικών ενζύμων, τις κυτταρινάσες. Η ενζυμική υδρόλυση της κυτταρίνης, ωστόσο, συναντά διάφορα εμπόδια λόγω της σύνδεσης της δεύτερης με τη λιγνίνη και την ημικυτταρίνη με δεσμούς υδρογόνου. Ο ρυθμός της κυτταρινόλυσης είναι αντιστρόφως ανάλογος με την περιεκτικότητα της βιομάζας σε λιγνίνη. Επίσης η κρυσταλλικότητα της δομής της κυτταρίνης, ο βαθμός πολυμερισμού και η επιφάνεια πρόσβασης των ενζύμων αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες της αποτελεσματικότητας της υδρόλυσης. Ο ρυθμός υδρολύσεως ακατέργαστης λιγνοκυτταρινούχου βιομάζας είναι αργός, ενώ η αποτελεσματικότητα συχνά δεν ξεπερνά το 20%. Έτσι, πριν από την ενζυμική υδρόλυση πρέπει να προηγηθεί κατάλληλη προεπεξεργασία της πρώτης ύλης ώστε να αφαιρεθεί η λιγνίνη, να υδρολυθεί ολόκληρη ή μέρος της ημικυτταρίνης και να τροποποιηθεί η δομή της κυτταρίνης, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η προσβασιμότητα των ενζύμων στην κυτταρίνη. [Τζημόπουλος, 2009]

2.2 Φυσική επεξεργασία

Η φυσική επεξεργασία προηγείται όλων των υπόλοιπων επεξεργασιών και πραγματοποιείται με σκοπό την αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων του υλικού [Τσούτσος, 1990], καθώς και την μείωση της κρυσταλλικότητας και του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης. [Taherzadeh et al., 2008]

Στη φυσική επεξεργασία δεν χρησιμοποιούνται χημικά αντιδραστήρια και τυπικά περιλαμβάνει: [Zheng et al., 2009]

- Μηχανική λειοτρίβηση
- Ακτινοβολία
- Πυρόλυση [Yaman, 2004]

2.2.1 Μηχανική λειοτρίβηση

Τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά μπορούν να λεπτοαλεθούν με συνδυασμό των μεθόδων κρούσης, λείανσης και αλέσματος. Συμβατικές μηχανές λείανσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να διαχωρίσουν και να διαλύσουν τις ίνες της κυτταρίνης. [Balat, 2009\ Yaman, 2004]

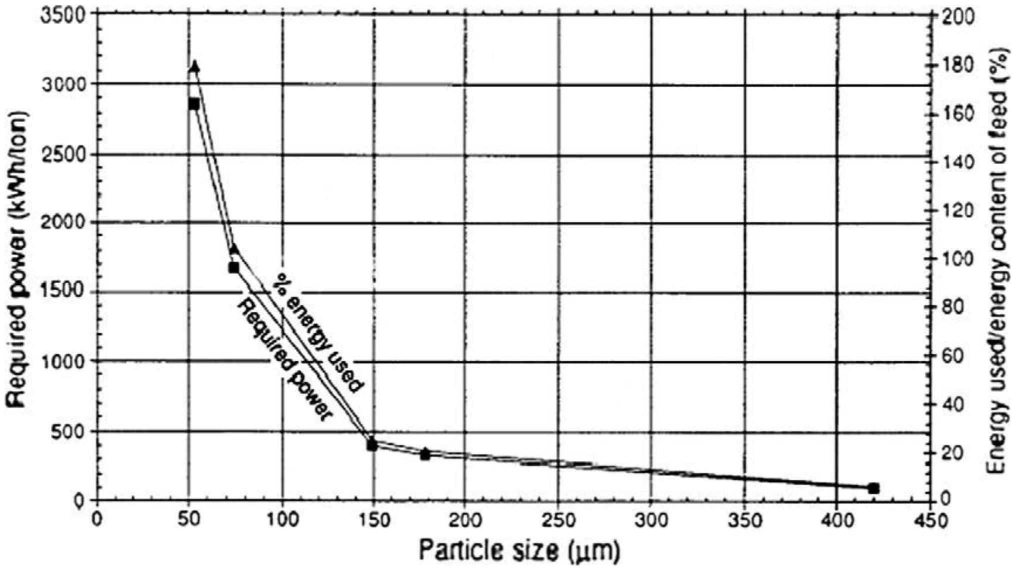
Μετά την επεξεργασία με κρούση το μέγεθος των λιγνοκυτταρινούχων υλικών είναι μεταξύ 10.0-30.0mm, ενώ κατόπιν επεξεργασίας με λείανση και άλεσμα το μέγεθος τους φτάνει στα 0.2-2.0mm. [Balat, 2009]

Υπάρχουν διάφοροι τύποι αλέσματος όπως: άλεσμα με μαχαίρια, με μπάλα, με συμπίεση. Έχει αποδειχθεί ότι ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για την μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης είναι με χρήση δονητικής μπάλας άλεσης και αυτό γιατί πρόκειται για μία αυτοματοποιημένη διαδικασία με την οποία το υλικό αποσπάται από την μπάλα και επαναλέθεται έως ότου να φτάσει στο επιθυμητό μέγεθος.

Τα θετικά στοιχεία της μηχανικής λειοτρίβησης περιλαμβάνουν τον έλεγχο της θερμοκρασίας, την απλή λειτουργία των μηχανών, την αποφυγή χρήσης χημικών αντιδραστηρίων καθώς επίσης και την ανακύκλωση [Horton et al., 1980]. Επιπλέον, μειώνοντας τον όγκο του υλικού δημιουργείται δυνατότητα χρήσης του σε μεγάλες συγκεντρώσεις ακόμη και σε αντιδραστήρα μικρού όγκου, με αποτέλεσμα να μειώνεται το κόστος επένδυσης. Αυξάνοντας την ειδική επιφάνεια και το μέγεθος των πόρων του υλικού αυξάνονται και οι πιθανότητες για ανάκτηση μεγαλύτερης ποσότητας σακχάρων. [Alvira et al., 2010]

Από την άλλη πλευρά όμως οι τεχνικές αυτές είναι χρονοβόρες καθώς χρειάζεται αρκετός χρόνος για να φτάσουν τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά στο επιθυμητό μέγεθος, ακριβές και ενεργειακά απαιτητικές. Η ενέργεια που απαιτείται για την μηχανική λειοτρίβηση εξαρτάται από το τελικό μέγεθος του υλικού και τα χαρακτηριστικά της βιομάζας, όπως η ελαστικότητα, η αντοχή σε θλίψη, κρούση και διάτμηση. Στο διάγραμμα 2.1 που ακολουθεί φαίνεται ότι οι ενεργειακές απαιτήσεις αυξάνονται κατακόρυφα καθώς το μέγεθος μειώνεται. [Balat, 2009]

Διάγραμμα 2.1 Ενεργειακές απαιτήσεις για την άλεση των στερεών αστικών αποβλήτων με μπάλα άλεσης [Balat, 2009]



2.2.2 Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι μέθοδος προεπεξεργασίας των λιγνοκυτταρινούχων υλικών, δεδομένου ότι η βιομάζα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την επεξεργασία αυτή. Με την πυρόλυση προκαλείται θερμική μετατροπή της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης σε ζυμώσιμα σάκχαρα με ικανοποιητικές αποδόσεις. Τα υλικά επεξεργάζονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 573K. Σε αυτήν τη θερμοκρασία η κυτταρίνη αποσυντίθεται γρήγορα με αποτέλεσμα να παράγονται αέρια προϊόντα και υπολείμματα πυρολιγνιτικών υλικών όπως ξυλόπισσα και ξυλάνθρακας. [Balat, 2009\ Μαντάνης et al., 1998]

Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η αποσύνθεση είναι πολύ αργή και τα προϊόντα που παράγονται είναι λιγότερο πτητικά. Οι Fan et al (1987) αναφέρουν ότι υδρόλυση με αραιό θειικό οξύ (σε συνθήκες 1N H_2SO_4, 370K, 2.5h) των προϊόντων της πυρόλυσης είχε ως αποτέλεσμα τη μετατροπή 80% της κυτταρίνης σε σάκχαρα με τη γλυκόζη να έχει το κύριο ποσοστό, πάνω από 50%. Σύμφωνα με τους Shafizadeh και Lai (1975) χαμηλότερες ακόμη θερμοκρασίες μπορούν να επιτευχθούν με την προσθήκη χλωριούχου ψευδαργύρου ($ZnCl_2$) ή ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3). [Kumar et al., 2009\ Sun et al., 2002]

Η πυρόλυση προηγείται συνήθως της ενζυματικής υδρόλυσης και χρησιμοποιείται κυρίως για χαρτί, εφημερίδες και χαρτόνι σύμφωνα με μελέτες της Leustean (2009). Έχει ενδιαφέρον η χρήση της όταν είναι δυνατόν να αξιοποιηθούν τα προϊόντα που παράγονται δηλαδή το αέριο, ο βιοάνθρακας και το βιοέλαιο. [Balat, 2009\ Μαντάνης et al., 1998]

2.2.3 Ακτινοβολία

Η ακτινοβολία με ακτίνες γάμμα, δέσμες ηλεκτρονίων, μικροκύματα, υπερήχους και παλμικά ηλεκτρικά πεδία καθιστούν την μετέπειτα επεξεργασία των λιγνοκυτταρινούχων υλικών με υδρόλυση πιο αποτελεσματική στη μετατροπή της κυτταρίνης σε γλυκόζη καθώς επίσης βελτιώνουν την πεπτικότητα της κυτταρικής βιομάζας. [Zheng et al., 2009\ Taherzadeh et al., 2008]

Οι Kumakura και Kaetsu (1983) μελέτησαν την επίδραση της ακτινοβολίας για την επεξεργασία της βαγάσσης, του υπολείμματος από την εξαγωγή των σακχάρων, πριν από ενζυματική υδρόλυση. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η προεπεξεργασμένη βαγάσση με ακτινοβολία οδηγούσε σε διπλή απόδοση της γλυκόζης με υδρόλυση σε σύγκριση με την μη προεπεξεργασμένη. Αυτό συμβαίνει γιατί με την ακτινοβολία οι σύνδεσμοι της κυτταρίνης των λιγνοκυτταρινούχων υποβαθμίζονται σε εύθραυστες ίνες χαμηλού μοριακού βάρους με αποτέλεσμα στη συνέχεια να ανακτάται ευκολότερα η γλυκόζη. [Taherzadeh et al., 2008]

Ο τρόπος δράσης της μεθόδου αυτής αφορά τις αλλαγές των χαρακτηριστικών της κυτταρικής βιομάζας συμπεριλαμβανομένων της αύξησης της ειδικής επιφάνειας, μείωσης του βαθμού πολυμερισμού και της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης, υδρόλυση της ημικυτταρίνης και μερική αποπολυμεροποίηση της λιγνίνης. Μεγάλη ακτινοβολία πάνω από 100MR μπορεί να οδηγήσει στην αποσύνθεση ακόμη και των ολιγοσακχαριτών και της δομής του δακτυλίου της γλυκόζης. [Taherzadeh et al., 2008]

Παρ' ότι η μέθοδος της ακτινοβολίας βοηθά σημαντικά στην υποβάθμιση της κυτταρίνης και την ανάκτηση της γλυκόζης πρόκειται για μία μέθοδο αργή, απαιτητική σε ενέργεια, ακριβή και με δυσκολίες στη βιομηχανική εφαρμογή. [Taherzadeh et al., 2008]

2.3 Φυσικοχημική επεξεργασία

Η φυσικοχημική επεξεργασία αφορά τη φυσική επεξεργασία από την οποία προκύπτουν χημικά φαινόμενα.

Η φυσικοχημική επεξεργασία περιλαμβάνει:

- Έκρηξη ατμού
- Ammonia fiber explosion (AFEX)
- Liquid hot water (LHW)

2.3.1 Έκρηξη ατμού

Η προεπεξεργασία με έκρηξη ατμού είναι η πιο κοινή μέθοδος για τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά. Με τη μέθοδο αυτή η λειοτριβημένη βιομάζα επεξεργάζεται αρχικά σε μεγάλη πίεση κορεσμένου ατμού, ενώ στη συνέχεια η πίεση μειώνεται ταχύτατα με αποτέλεσμα τα υλικά να υπόκεινται σε μία εκρηκτική αποσύνθεση. Ξεκινά σε θερμοκρασίες 433-533K με αντίστοιχη πίεση 0.69-4.83MPa για αρκετά δευτερόλεπτα και στη συνέχεια για μερικά λεπτά το δείγμα εκτίθεται σε ατμοσφαιρική πίεση για να ψυχθεί. [Balat, 2009\ McMillan, 1994]

Η έκρηξη ατμού χωρίς κατάλυση αναφέρεται σε μία τεχνική προεπεξεργασίας στην οποία η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα θερμαίνεται από ατμό υψηλής πίεσης χωρίς την προσθήκη οποιωνδήποτε χημικών ουσιών. Το μίγμα βιομάζας ατμού διατηρείται για ένα χρονικό διάστημα προκειμένου να προωθηθεί η υδρόλυση της ημικυτταρίνης, ενώ περατώνεται με μία εκρηκτική αποσυμπίεση. Οι Negro et al (2003) μελέτησαν την επεξεργασία με έκρηξη ατμού σε βιομάζα από λεύκες και κατέληξαν ότι τα καλύτερα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν στους 483K για 4min. Αυτά αναφέρονται στην ανάκτηση της κυτταρίνης πάνω από 95%, στην απόδοση της υδρόλυσης της τάξης του 60% και στην ανάκτηση της ξυλόζης από το υγρό κλάσμα της τάξης του 41%. [Balat, 2009\ Negro et al., 2003]

Η έκρηξη ατμού με καταλύτη θειικό οξύ (H_2SO_4) ή διοξείδιο του θείου (SO_2) ή διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) συνήθως 0.3-2%w/w έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου και της θερμοκρασίας της επεξεργασίας καθώς επίσης και την αποτελεσματικότερη υδρόλυση. Επιπλέον μειώνεται η παραγωγή ανασταλτικών ουσιών και επιτυγχάνεται η πλήρης αφαίρεση της ημικυτταρίνης.

Το H_2SO_4 είναι ένας ισχυρός καταλύτης ο οποίος αυξάνει σημαντικά το ποσοστό αφαίρεσης της ημικυτταρίνης και σε συνθήκες 433-473K, συγκέντρωση οξέος 0.9%w/w για 20min σύμφωνα με τους Ballesteros et al. (2006) τα αποτελέσματα που επιφέρει είναι σημαντικά. Το SO_2 φαίνεται πιο ελκυστικό από το προηγούμενο καθώς δεν απαιτεί αντιδραστήρα κατασκευασμένο από ακριβά υλικά και δημιουργεί ένα πιο εύπεπτο υπόστρωμα για ζύμωση. Σε συνθήκες 1-4%w/w συγκέντρωση οξέος, 433-503K και για επεξεργασία 10min δημιουργήθηκαν τα καλύτερα αποτελέσματα. Το κυριότερο μειονέκτημα του SO_2 είναι η υψηλή τοξικότητα που παρουσιάζει η οποία μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την υγεία. Παρ' όλα αυτά η χρήση του είναι κυρίως σε βιομηχανικές μεθόδους που χρησιμοποιούν καθιερωμένες τεχνικές. [Balat, 2009\ Negro et al., 2003\ Sassner et al., 2008]

Η επεξεργασία σε δύο στάδια έχει προταθεί σε διάφορες μελέτες. Στο πρώτο στάδιο διαλυτοποιείται η ημικυτταρίνη σε χαμηλή θερμοκρασία ενώ στο δεύτερο διαλυτοποιείται η κυτταρίνη σε υψηλότερη θερμοκρασία άνω των 483K. Η μέθοδος αυτή προσφέρει επιπλέον πλεονεκτήματα όπως υψηλότερες αποδόσεις σε αιθανόλη και καλύτερη χρήση των πρώτων υλών.

Η έκρηξη ατμού σε σύγκριση με άλλες μεθόδους προεπεξεργασίας προσφέρει τη δυνατότητα για χαμηλότερη επένδυση κεφαλαίου, σημαντικά λιγότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον, είναι ενεργειακά αποδοτικότερη, κάνει χρήση λιγότερο επικίνδυνων χημικών και τοποθετεί της προϋποθέσεις για ολοκληρωτική ανάκτηση των σακχάρων. Οι συμβατικές μηχανικές μέθοδοι απαιτούν 70% περισσότερη ενέργεια από αυτήν της έκρηξης ατμού προκειμένου να επιτύχουν την ίδια μείωση μεγέθους. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή θεωρείται αποτελεσματικότερη από πλευράς κόστους για σκληρό ξύλο και κατάλοιπα γεωργίας. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι το μέγεθος των σωματιδίων, η θερμοκρασία και ο χρόνος διαμονής. [Balat, 2009\ Kumar et al., 2009\ Carvalheiro et al., 2008]

Συνοψίζοντας, τα αποτελέσματα της μεθόδου αυτής έγκεινται στη μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης, στην ευκολότερη υδρόλυση της ημικυτταρίνης καθώς και στην απολιγνινοποίηση της βιομάζας.

2.3.2 Ammonia fiber explosion (AFEX)

Η μέθοδος AFEX είναι ένα άλλο είδος της φυσικοχημικής προεπεξεργασίας κατά την οποία τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά εκτίθενται αρχικά σε υγρή αμμωνία (NH_3) υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης για ένα χρονικό διάστημα, ενώ στη συνέχεια η πίεση μειώνεται ταχύτατα προκαλώντας γρήγορα σακχαροποίηση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Η μέθοδος αυτή δεν ελευθερώνει τα σάκχαρα αλλά επιτρέπει στα πολυμερή ημικυτταρίνη και κυτταρίνη να προσβληθούν ενζυματικά και να μετατραπούν σε μονομερή. Η έννοια της AFEX είναι παρόμοια με αυτήν της έκρηξης ατμού. Σε μία τυπική διαδικασία της μεθόδου η δοσολογία της υγρής NH_3 είναι 1-2kg NH_3/kg ξηρής βιομάζας, η θερμοκρασία 363K και ο χρόνος παραμονής 30min. [Sun et al., 2002\ Balat, 2009]

Η AFEX μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προεπεξεργασία πολλών λιγνοκυτταρινούχων υλικών όπως τριφύλλι, άχυρο, στελέχη καλαμποκιού, μαλακό ξύλο, εφημερίδες κλπ. [Sun et al., 2002]

Η προεπεξεργασία με τη μέθοδο αυτή δε διαλύει σημαντικά την ημικυτταρίνη. Σύμφωνα με τους Mes-Hartee et al. (1988) που πραγματοποίησαν συγκριτικές μελέτες μεταξύ της έκρηξης ατμού και της AFEX διαπίστωσαν ότι, ενώ με την έκρηξη ατμού η ημικυτταρίνη διαλυτοποιείται, για την AFEX δεν ισχύει το ίδιο. Η διαδικασία αυτή είναι αποτελεσματικότερη σε υλικά με χαμηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη, για το λόγο αυτό δεν ενδείκνυται στις εφημερίδες. [Sun et al., 2002]

Για να μειωθεί το κόστος και να προστατευθεί το περιβάλλον η NH_3 πρέπει να ανακυκλώνεται μετά την προεπεξεργασία. Στη διαδικασία ανάκτησής της χρησιμοποιούνται υπέρθερμοι ατμοί NH_3 θερμοκρασίας 473K προκειμένου να εξατμιστούν και να ανακτηθούν τα υπολείμματά της που υπάρχουν στην επεξεργασμένη βιομάζα. Για την απόσυρση των ατμών της NH_3 χρησιμοποιείται σύστημα που διαθέτει ελεγκτή πίεσης. Η AFEX δεν παράγει ανασταλτικές ουσίες για τα επόμενα στάδια οπότε δεν είναι απαραίτητη η πλύση της βιομάζας με νερό. [Sun et al., 2002\ Balat, 2009\ Alvira et al., 2010]

2.3.3 Liquid hot water (LHW)

Η επεξεργασία με LHW είναι υδροθερμική και δεν χρησιμοποιούνται καταλύτες και χημικές ουσίες, ενώ δεν απαιτεί ταχεία αποσυμπίεση. Η πίεση που ασκείται χρησιμεύει στη διατήρηση του νερού σε υγρή κατάσταση σε υψηλές θερμοκρασίες (433-513K) καθώς επίσης και για να προκαλέσει αλλαγές στη δομή των λιγνοκυτταρινούχων. Κύριος στόχος του LHW είναι να διαλυτοποιήσει την ημικυτταρίνη, να κάνει την κυτταρίνη πιο προσιτή και να αποφευχθεί ο σχηματισμός ανασταλτικών ουσιών. [Alvira et al., 2010]

Η ιλύς που παράγεται μετά την προεπεξεργασία μπορεί να φιλτραριστεί προκειμένου να ανακτηθεί το στερεό κλάσμα εμπλουτισμένο σε κυτταρίνη και το υγρό πλούσιο σε σάκχαρα από την ημικυτταρίνη. Για να αποφευχθεί ο σχηματισμός ανασταλτικών ουσιών πρέπει το pH να διατηρηθεί μεταξύ 4 και 7 καθώς στο συγκεκριμένο εύρος τα σάκχαρα από την ημικυτταρίνη διατηρούνται σε μορφή ολιγομερών και ο σχηματισμός μονομερών ελαχιστοποιείται. Έχει αποδειχθεί ότι με την προεπεξεργασία του LHW μπορεί να αφαιρεθεί έως και το 80% της ημικυτταρίνης. Για τη βελτιστοποίηση της ανάκτησης των σακχάρων από την ημικυτταρίνη καθώς και της ενίσχυσης της ενζυματικής υδρόλυσης έχει μελετηθεί η επεξεργασία σε δύο στάδια. Η πλήρης απολιγνινοποίηση της βιομάζας δεν είναι εφικτή μόνο με επεξεργασία με LHW εξ αιτίας της ανασυμπύκνωσης των διαλυτών συστατικών που προέρχονται από λιγνίνη. [Alvira et al., 2010\ Balat, 2009]

Σε γενικές γραμμές η LHW είναι μία ελκυστική μέθοδος επεξεργασίας από οικονομική άποψη καθώς δεν απαιτείται καταλύτης, η κατασκευή του αντιδραστήρα μπορεί να είναι απλή και οικονομική εξ αιτίας της χαμηλής διάβρωσης. Επιπλέον διαλύεται η ημικυτταρίνη, απολιγνινοποιείται μερικώς η βιομάζα και δεν παράγονται παραπροϊόντα. Σε σύγκριση με την έκρηξη ατμού, γίνεται υψηλότερη ανάκτηση πεντοζών καθώς επίσης σχηματίζεται μικρότερη ποσότητα παραπροϊόντων. Παρόλα αυτά οι υψηλές απαιτήσεις σε νερό και ενέργεια συμβάλουν στη μη ανάπτυξη της μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα. [Alvira et al., 2010\ Taherzadeh et al., 2008]

2.4 Χημική επεξεργασία

Η χημική επεξεργασία αρχικά αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε εκτενώς στη βιομηχανία χαρτιού προκειμένου να απολιγνινοποιηθούν τα κυτταρινούχα υλικά και να παραχθεί υψηλής ποιότητας χαρτί. [Zheng et al., 2009]

Η χημική προεπεξεργασία έχει ως πρωτεύοντα σκοπό την βιοδιασπασιμότητα της κυτταρίνης αφαιρώντας τη λιγνίνη και την ημικυτταρίνη. Επιπλέον, βοηθά σημαντικά στη μείωση του βαθμού πολυμερισμού και της κρυσταλλικότητας της δομής της κυτταρίνης. [Zheng et al., 2009]

Είναι η πιο πολυμελετημένη τεχνική προεπεξεργασίας και περιλαμβάνει τις παρακάτω μεθόδους [Zheng et al., 2009]:

- Οζόνωση
- Αλκαλική Επεξεργασία
- Όξινη επεξεργασία

2.4.1 Οζόνωση

Το όζον είναι ισχυρό οξειδωτικό με μεγάλη αποτελεσματικότητα στην απολιγνινοποίηση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Η οζονόλυση περιλαμβάνει τη χρήση αερίου όζοντος για να διασπάσει τη λιγνίνη και την ημικυτταρίνη και να αυξήσει τη βιοδιασπασιμότητα της κυτταρίνης. Η προεπεξεργασία συνήθως πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου και είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση της λιγνίνης χωρίς τη δημιουργία τοξικών παραπροϊόντων, που θα μπορούσαν να επηρεάσουν αρνητικά την υδρόλυση και τη ζύμωση. [Balat, 2009\ Alvira et al., 2010\ Taherzadeh et al., 2008]

Το όζον μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την υποβάθμιση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης σε πολλά λιγνοκυτταρινούχα υλικά όπως άχυρο σίτου, αγροτικά υποπροϊόντα, φιστίκια, πράσινο χόρτο, πεύκο, άχυρο βαμβακιού και πριονίδι από λεύκα. Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε, άχυρο σίτου και σίκαλης προεπεξεργάστηκαν με όζον με σκοπό να αυξήσουν την μετέπειτα ενζυματική υδρόλυση εκτείνοντας τα δυνητικά ζυμώσιμα σάκχαρα. Η απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης μετά την οζόνωση του άχυρου σίτου και σίκαλης αυξήθηκαν στα 88.6% και 57% αντίστοιχα σε σύγκριση με αυτά των 29% και 16% αντίστοιχα χωρίς την επεξεργασία. [Balat, 2009\ Alvira et al., 2010]

Οι κυριότεροι παράμετροι στην προεπεξεργασία με όζον είναι η υγρασία του δείγματος, το μέγεθος του και η συγκέντρωση του όζοντος στη ροή του αερίου. Μεταξύ των παραμέτρων αυτών ουσιαστικός παράγοντας είναι το ποσοστό του νερού στην πρώτη ύλη, που έχει και την σημαντικότερη επίδραση στη διαλυτοποίηση. Η βέλτιστη περιεκτικότητα σε νερό βρέθηκε ότι είναι 30% που αντιστοιχεί στο σημείο κορεσμού των ινών. [Alvira et al., 2010]

Η οζονόλυση είναι ελκυστική μέθοδος καθώς δεν αφήνει όξινα, βασικά ή τοξικά υπολείμματα στο επεξεργασμένο υλικό όπως επίσης το όζον μπορεί εύκολα να αποσυντεθεί με χρήση αντιδραστήρα καταλυτικής κλίνης ή αυξάνοντας τη θερμοκρασία. Αυτό σημαίνει ότι η διαδικασία αυτή σχεδιάστηκε για να μειώσει την περιβαλλοντική ρύπανση. Το μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι απαιτείται μεγάλη ποσότητα όζοντος που καθιστά τη διαδικασία ακριβή. [Balat, 2009\ Alvira et al., 2010\ Kumar et al., 2009]

2.4.2 Αλκαλική επεξεργασία

Η αλκαλική επεξεργασία είναι κυρίως μία διαδικασία απολιγνινοποίησης στην οποία μπορεί να διαλυτοποιηθεί και ποσότητα ημικυτταρίνης. Η αλκαλική επεξεργασία αναφέρεται στην εφαρμογή που έχουν τα αλκάλια να απομακρύνουν τη λιγνίνη και τα διάφορα υποκατάστατα ουρονικών οξέων που υπάρχουν πάνω στην ημικυτταρίνη με αποτέλεσμα να μειώνουν τη δυνατότητα πρόσβασης των ενζύμων σε αυτήν και την κυτταρίνη. [Balat, 2009\ Zheng et al., 2009]

Η διαδικασία αυτή γίνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία και πίεση συγκριτικά με άλλες μεθόδους. Μπορεί η αλκαλική επεξεργασία να πραγματοποιείται σε συνθήκες περιβάλλοντος, ο χρόνος επεξεργασίας όμως διαρκεί από ώρες μέχρι και μέρες αντί για δευτερόλεπτα και λεπτά. [Balat, 2009]

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι αρκετά, σημαντικό της μειονέκτημα όμως είναι ότι χρειάζεται πολλά χημικά αντιδραστήρια με αποτέλεσμα να καθίσταται οικονομικά ασύμφορη. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν βάσεις όπως τα υδροξείδια του ασβεστίου ($Ca(OH)_2$), της αμμωνίας (NH_3OH), του καλίου ($KaOH$)

και του νατρίου (NaOH). Αυτά είναι κατάλληλα χημικά για την προεπεξεργασία των λιγνοκυτταρινούχων υλικών αν και η αποτελεσματικότητα της αλκαλικής επεξεργασίας εξαρτάται από την περιεκτικότητα της πρώτης ύλης σε λιγνίνη. Μεταξύ των τεσσάρων υδροξειδίων η χρήση του NaOH έχει μελετηθεί περισσότερο και έχει δειχθεί ότι το αραιωμένο NaOH είναι το πλέον κατάλληλο για την επεξεργασία λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Αυτό συμβαίνει γιατί προκαλεί διόγκωση που οδηγεί σε αύξηση της εσωτερικής επιφάνειας, μείωση της κρυσταλλικότητας, διαχωρισμό της σύνδεσης μεταξύ της λιγνίνης και των υδατανθράκων και διαταράσσει τη δομή της λιγνίνης [Sun et al., 2001\ Leastean, 2009\ Balat, 2009]. Η χρήση του $Ca(OH)_2$ γνωστού και ως υδράσβεστος έχει επίσης μελετηθεί εκτενώς. Η επίδρασή του αφορά κυρίως την απομάκρυνση της άμορφης λιγνίνης αυξάνοντας έτσι την απόδοση της ενζυματικής υδρόλυσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση των μη παραγωγικών περιοχών προσρόφησης για τα ένζυμα και την αύξηση της δυνατότητας πρόσβασης στην κυτταρίνη. Το $Ca(OH)_2$ επίσης αφαιρεί τις ακετυλομάδες από την ημικυτταρίνη μειώνοντας τα εμπόδια για τα ένζυμα και ενισχύοντας την πεπτικότητα της κυτταρίνης. Έχει αποδειχθεί ότι το $Ca(OH)_2$ δρα επιτυχώς σε στελέχη καλαμποκιού σε θερμοκρασίες από 258-423K για 3-13h. Η επεξεργασία με το $Ca(OH)_2$ έχει χαμηλότερο κόστος και λιγότερες απαιτήσεις ασφάλειας σε σύγκριση με το NaOH και το KOH και μπορεί εύκολα να ανακτηθεί με αντίδραση με CO_2. [Zheng et al., 2009]

2.4.3 Όξινη επεξεργασία

Ο βασικός σκοπός της συγκεκριμένης επεξεργασίας είναι να διαλυτοποιήσει την ημικυτταρίνη και να κάνει την κυτταρίνη πιο προσιτή στα ένζυμα. Συνήθως στοχεύει σε υψηλά επίπεδα σακχάρων από τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά. Η όξινη επεξεργασία μπορεί να εκτελεστεί με αραιό ή πυκνό οξύ. Παρά ταύτα, η χρήση του πυκνού οξέος είναι λιγότερη επιθυμητή για την παραγωγή αιθανόλης εξαιτίας των ανασταλτικών ενώσεων που δημιουργεί. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη χρήση θειικού (H_2SO_4), νιτρικού (HNO_3) ή υδροχλωρικού οξέος (HCl). Από τα τρία προαναφερθέντα προτιμάται το H_2SO_4 καθώς είναι αποτελεσματικό και δεν δημιουργεί περιβαλλοντικά προβλήματα όπως το HCl. Μπορεί να λειτουργήσει είτε σε υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή περιεκτικότητα οξέος είτε σε χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή περιεκτικότητα οξέος. [Alvira et al., 2010\ Balat, 2009\ Tsoutsos et al., 2011]

Η τεχνική με το αραιό οξύ έχει εξελιχθεί επιτυχώς στην επεξεργασία αγροτικών πρώτων υλών όπως κοτσάνια καλαμποκιού και άχυρο σίτου και σίκαλης. Υψηλά επίπεδα υδρόλυσης έχουν επιτευχθεί με τη χρήση H_2SO_4. Σύμφωνα με τους Saha et al. (2005) τα επίπεδα σακχάρων έφτασαν το 74% όταν το άχυρο σίτου επεξεργάστηκε με 0.75%w/w H_2SO_4 για 1h στους 394K ενώ σύμφωνα με τους Cara et al. (2008) τα επίπεδα υδρόλυσης έφτασαν το 76.5% ύστερα από επεξεργασία του ελαιόδεντρου με 1.4%w/w H_2SO_4 στους 483K. Η επεξεργασία με αραιό οξύ είναι η πιο αποδεκτή και επιθυμητή μέθοδος για ευρύ φάσμα υλικών. Διαφορετικοί τύποι αντιδραστηρίων έχουν εφαρμοστεί για την διαδικασία όπως αντιδραστήρας διαλείποντος έργου ή αντιδραστήρας εμβολικής ροής [Silverstein et al., 2008\ Zhu et al., 2008]. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι διαλυτοποιεί την ημικυτταρίνη κυρίως σε ξυλάνη καθώς επίσης και σε ζυμώσιμα σάκχαρα. Ανάλογα με τη θερμοκρασία της διαδικασίας παράγονται κάποια παραπροϊόντα όπως η φουρφουράλη και η υδροξυμεθυλ-φουρφουράλη επηρεάζοντας τη δράση των μικροοργανισμών στο στάδιο της ζύμωσης. Παρόλα αυτά η τεχνική επεξεργασίας με αραιό οξύ πολύ λιγότερα παραπροϊόντα σε σύγκριση με το πυκνό. Το πυκνό οξύ με τη σειρά του παρότι έχει σημαντική επίδραση στη διαλυτοποίηση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης είναι τοξικό, διαβρωτικό, επικίνδυνο και απαιτεί αντιδραστήρα κατασκευασμένο με αντιδιαβρωτικά υλικά που καθιστούν την τεχνική αυτή οικονομικά ασύμφορη. Επιπλέον το οξύ πρέπει να ανακτηθεί και να ανακυκλωθεί μετά τη διαδικασία. Για το λόγο αυτό σταδιακά καταργείται. [Zheng et al., 2009\ Sivers et al., 1995]

2.5 Βιολογική επεξεργασία

Η βιολογική επεξεργασία των λιγνοκυτταρινούχων υλικών αφορά τη χρήση μικροοργανισμών προκειμένου να επεξεργασθεί η βιομάζα και να ενισχυθεί η ενζυματική υδρόλυση στο επόμενο στάδιο. Η εφαρμογή των μικροοργανισμών αφορά κυρίως την υποβάθμιση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης αλλά σε πολύ μικρό βαθμό της κυτταρίνης καθώς αντιστέκεται περισσότερο στην επίθεση των μικροοργανισμών. [Taherzadeh et al., 2008]

Διάφοροι μύκητες έχουν χρησιμοποιηθεί όπως για παράδειγμα ο καφέ και ο λευκός μύκητας αποσύνθεσης. Ο λευκός μύκητας είναι μεταξύ των δύο ο πιο αποτελεσματικός για τα λιγνοκυτταρινούχα [Sun et al., 2002]. Οι Taniguchi et al. (2005) αξιολόγησαν τη βιολογική επεξεργασία του άχυρου ρυζιού χρησιμοποιώντας τέσσερεις λευκούς μύκητες σήψης (Phanerochaete chrysosporium, Trametes versicolor, Ceriporiopsos subvermispora και Pleurotus ostreatus). Με βάση τις ποσοτικές και διαρθρωτικές αλλαγές στα συστατικά του προεπεξεργασμένου άχυρου ρυζιού καθώς και την ευαισθησία στην ενζυματική υδρόλυση. Η προεπεξεργασία με P. ostreatus έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της λιγνίνης παρά της ημικυτταρίνης και αυξάνει την ευαισθησία των λιγνοκυτταρινούχων στην ενζυματική υδρόλυση. [Taherzadeh et al., 2008]

Μερικά βακτήρια μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν στη βιολογική επεξεργασία. Οι Kurakake et al. (2007) μελέτησαν τη βιολογική επεξεργασία σε χαρτί γραφείου με δύο στελέχη βακτηρίων τα Sphingomonas paucimobilis και Bacilicus circulans για ενζυματική υδρόλυση των χαρτιών γραφείου από τα δημοτικά απορρίμματα. Σε ευεργετικές συνθήκες η ανάκτηση των σακχάρων φτάνει μέχρι και το 94% για χαρτιά γραφείου. [Taherzadeh et al., 2008]

Τα κύρια πλεονεκτήματα της βιολογικής επεξεργασίας είναι οι χαμηλές απαιτήσεις σε ενέργεια, οι ήπιες συνθήκες επεξεργασίας και το γεγονός ότι δεν περιλαμβάνονται χημικά. Παρόλα αυτά όμως είναι αρκετά χρονοβόρα διαδικασία και ο ρυθμός ανάκτησης των σακχάρων είναι πολύ αργός. [Taherzadeh et al., 2008]

2.6 Τεχνικές υδρόλυσης

Η υδρόλυση γενικά περιλαμβάνει τη διάσπαση των πολυμερών της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης στα μονομερή της. Η ολοκληρωμένη υδρόλυση της κυτταρίνης έχει σαν αποτέλεσμα την γλυκόζη και της ημικυτταρίνης διάφορες πεντόζες και εξόζες. Η υδρόλυση μπορεί να γίνει χημικά ή ενζυματικά. [Taherzadeh et al., 2007]

2.6.1 Χημική υδρόλυση

Η χημική υδρόλυση περιλαμβάνει την έκθεση των λιγνοκυτταρινούχων υλικών σε ένα χημικό για μια χρονική περίοδο σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και καταλήγει στα μονομερή σάκχαρα από κυτταρίνη και ημικυτταρίνη. Τα οξέα είναι αυτά που χρησιμοποιούνται στην χημική υδρόλυση. Το θειικό οξύ είναι αυτό που έχει διερευνηθεί περισσότερο αν και άλλα οξέα όπως το υδροχλωρικό χρησιμοποιούνται επίσης. [Harrris et al., 1984\ Hashem et al., 1993]

Η υδρόλυση με οξέα μπορεί να χωριστεί σε δυο κατηγορίες :

- Υδρόλυση με πυκνό οξύ
- Υδρόλυση με αραιό οξύ

2.6.1(ι) Υδρόλυση με αραιό οξύ (H_2SO_4)

Μεταξύ όλων των μεθόδων χημικής υδρόλυσης η μέθοδος με αραιό οξύ είναι η πιο εφαρμοσμένη. Είναι μία μέθοδος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως μέθοδος προεπεξεργασίας πριν την ενζυματική υδρόλυση είτε ως κύρια μέθοδος υδρόλυσης των λιγνοκυτταρινούχων σε σάκχαρα. Η πρώτη φορά που καθιερώθηκε η υδρόλυση με αραιό οξύ ήταν πιθανότατα η διαδικασία Scholler. Πρόκειται για διαδικασία διαλείποντος έργου στην οποία ξυλώδες υλικό διατηρούταν στα 0.5%w/w θειικού οξέος σε πίεση 1260Pa για 45min. Οι περισσότερες μέθοδοι πλέον γίνονται στον συγκεκριμένο αντιδραστήρα και διαρκούν λίγα λεπτά. [Taherzadeh et al., 2007]

Ένα παράδειγμα κινητικής μελέτης για μονοσταδιακή υδρόλυση με αραιό οξύ σε συνθήκες 0.5% w/w H_2SO_4, θερμοκρασία 461-507K και περίοδο έκθεσης 7min έδειξε ότι η ημικυτταρίνη μπορεί να υδρολυθεί σε θερμοκρασία μικρότερη των 473K και να ανακτηθεί το 80% των σακχάρων. Η κυτταρίνη για την ανάκτηση της γλυκόζης υδρολύεται σε υψηλότερη θερμοκρασία άνω των 493K και αυτό οφείλεται στην κρυσταλλική της μορφή. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της υδρόλυσης με αραιό οξύ σε ένα στάδιο είναι η δημιουργία παραπροϊόντων που μειώνουν τα επίπεδα σακχάρων καθώς επίσης αναστέλλουν το σχηματισμό αιθανόλης κατά τη διαδικασία της ζύμωσης. Ισχυρά παραπροϊόντα είναι η φουρφουράλη, το οξικό οξύ, το ουρονικό οξύ, η φορμαλδεΰδη κλπ. [Taherzadeh et al., 2007]

Προκειμένου να αποφευχθεί η υποβάθμιση των μονοσακχαριτών όπως και ο σχηματισμός ανασταλτικών παραγόντων η υδρόλυση με αραιό οξύ γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο οι συνθήκες είναι ήπιες και η ημικυτταρίνη μετατρέπεται σε μονοσακχαρίτες, ενώ στο δεύτερο στάδιο οι συνθήκες γίνονται εντονότερες και επιτρέπουν την υδρόλυση της κυτταρίνης. Η επεξεργασία σε δύο στάδια προτιμάται σε σχέση με την επεξεργασία σε ένα στάδιο. Αυτό συμβαίνει γιατί διαχωρίζοντας την υδρόλυση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης αναμένονται υψηλότερα επίπεδα σακχάρων. Επιπλέον εξαιτίας της δυσκολίας που παρουσιάζουν οι πεντόζες στη ζύμωση σε αιθανόλη ο διαχωρισμός και η ανάκτηση των εξοζών στο δεύτερο στάδιο καθιστούν τη διαδικασία της ζύμωσης των σακχάρων σε αιθανόλη πιο εύκολη. [Tsoutsos et al., 2011]

Γενικά, η μεγαλύτερη απόδοση σε πεντόζες και εξόζες από την ημικυτταρίνη προέρχονται από το πρώτο στάδιο της τάξης των 80-95% των διαθέσιμων σακχάρων στο οποίο τα επίπεδα της γλυκόζης είναι χαμηλά 40-60%. Το γεγονός αυτό δεν αποτελεί σημαντικό πρόβλημα εξαιτίας της οικονομικής τιμής των λιγνοκυτταρινούχων καθώς και της ύπαρξης εναλλακτικής για ξήρανση και καύση των υπολειμμάτων της κυτταρίνης και της λιγνίνης σε ενεργειακό συγκρότημα προκειμένου να παραχθεί ηλεκτρισμός και θέρμανση. [Taherzadeh et al., 2007]

2.6.1(ιι) Υδρόλυση με πυκνό οξύ

Η υδρόλυση των λιγνοκυτταρινούχων με πυκνό θειικό οξύ είναι συγκριτικά με άλλες μία παλιά τεχνική. Ο Braconnot ήταν ο πρώτος το 1819 που ανακάλυψε ότι η κυτταρίνη μπορεί να μετατραπεί σε ζυμώσιμα σάκχαρα με χρήση πυκνού οξέος. [Taherzadeh et al., 2007\ Sherrard et al., 1945]

Η υδρόλυση με πυκνό οξύ δίνει γενικά υψηλά ποσοστά σακχάρων όπως για παράδειγμα 90% επί των θεωρητικών επιπέδων της γλυκόζης και κατά συνέπεια υψηλότερα επίπεδα αιθανόλης σε σύγκριση με την υδρόλυση με αραιό οξύ. Επιπλέον το πυκνό οξύ μπορεί να δράσει και σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως 313K που είναι καθαρό πλεονέκτημα από ενεργειακής πλευράς. Το μειονέκτημα της μεθόδου αυτής εντοπίζεται στη συγκέντρωση του οξέος, η οποία είναι πολύ υψηλή της τάξης του 30-70% και η διάλυση του οξέος σε συνδυασμό με την θέρμανση του το καθιστούν εξαιρετικά διαβρωτικό. Για το λόγο αυτό η διαδικασία αυτή απαιτεί αντιδραστήρα κατασκευασμένο από μη μεταλλικά, ακριβά κράματα όπως πχ κεραμικά. Επιπλέον μειονέκτημα της μεθόδου είναι η παραγωγή γύψου κατά τη διαδικασία εξουδετέρωσης του θειικού οξέος. Εκτός αυτών το ενδιαφέρον για εμπορική χρήση της υδρόλυσης με πυκνό οξύ μειώνεται από το γεγονός ότι απαιτείται μεγάλο κεφάλαιο. [Taherzadeh et al., 2007]

Παρ όλα τα μειονεκτήματα η τεχνική αυτή είναι ακόμη ενδιαφέρουσα. Ολλανδικές ερευνητικές ομάδες την αξιοποιούν σε διαδικασία που ονομάζεται ‘’ Biosulfurol’’. Στη διαδικασία αυτή η βιομάζα εμποτίζεται με 70% H_2SO_4 και στη συνέχεια υδρολύεται προσθέτοντας νερό. Το οξύ στη συνέχεια ανακτάται μερικώς με τη μορφή υδρόθειου από την αναερόβια επεξεργασία των λυμάτων. [Taherzadeh et al., 2007]

2.6.2 Ενζυματική υδρόλυση

Η χημική υδρόλυση έχει ως σημαντικό μειονέκτημα την μετατροπή των σακχάρων σε παραπροϊόντα. Αυτή η υποβάθμιση μπορεί να εμποδιστεί χρησιμοποιώντας την ενζυματική υδρόλυση ευνοώντας 100% την μετατροπή της κυτταρίνης σε γλυκόζη. Όταν η υδρόλυση καταλύεται από ένζυμα τότε ονομάζεται ενζυματική υδρόλυση. [Balat, 2009]

Η ενζυματική υδρόλυση των φυσικών λιγνοκυτταρινούχων υλικών είναι μία πολύ αργή διαδικασία εξαιτίας της παρεμπόδισης της κυτταρίνης από δομικούς παράγοντες όπως οι σύνδεσμοι λιγνίνης κυτταρίνης και η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης. [Pan et al., 2006]

Το κόστος της μεθόδου αυτής είναι μικρό σε σύγκριση με την χημική ή την αλκαλική υδρόλυση καθώς πραγματοποιείται σε ήπιες συνθήκες (pH=4.8 και 318-323K) και δεν παρουσιάζει προβλήματα διάβρωσης. Η ενζυματική υδρόλυση έχει μέχρι στιγμής υψηλή απόδοση της τάξης των 75-85% στη ανάκτηση σακχάρων, και εξελίσσεται ακόμη μιας και είναι μέθοδος των τελευταίων 10 ετών. Η τεχνική αυτή είναι μια φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία η οποία περιλαμβάνει τα ένζυμα κυτταρινάση και ημικυτταρινάση που υδρολύουν τα λιγνοκυτταρινούχα σε ζυμώσιμα σάκχαρα. [Balat, 2009\ Sun et al., 2002]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Τεμαχισμός άχυρου

Ο τεμαχισμός του άχυρου είναι μία φυσική μέθοδος η οποία αποσκοπεί στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας και του μεγέθους των πόρων του υλικού. Με τον τρόπο αυτό διευκολύνεται η διάσπαση του κυτταρικού τοιχώματος του άχυρου ώστε να είναι ευκολότερη η απομάκρυνση της λιγνίνης και η απελευθέρωση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης.

Στις αρχές Μάρτιου 2011 έγινε η μεταφορά 20kg άχυρου από κριθάρι από τη Μάνδρα Λαρίσης στα Χανιά. Πρόκειται για κριθάρι από τη σοδειά του 2010 το οποίο συλλέχθηκε κατά τη θερινή περίοδο και συγκεκριμένα τέλους Ιουνίου.

Το άχυρο ήταν σε μία άμορφη μάζα, χωρίς κάποιο συγκεκριμένο σχήμα, με μεγάλα τεμάχια στελεχών καλαμιάς, κάτι το οποίο καθιστούσε τη χρήση του αδύνατη. Γι αυτό το λόγο ήταν απαραίτητα τα παρακάτω στάδια επεξεργασίας:

3.1.1 Τεμαχισμός άχυρου σε 3cm

Αρχικά τεμαχίστηκε το άχυρο σε μέγιστο μέγεθος 3cm, ώστε στη συνέχεια να είναι εφικτή η διέλευση του από το μαχαιρόμυλο. Η διαδικασία αυτή ήταν αρκετά χρονοβόρα και επίπονη καθώς δεν υπήρχε εξοπλισμός και έπρεπε να κοπούν 5kg άμορφης μάζας άχυρου με το χέρι (Εικόνα 3.1). Σε πρώτη φάση έγινε μία προσπάθεια με ψαλίδι κατά την οποία επιστρατεύθηκαν και άλλα άτομα. Παρ' όλη την επιμονή και την υπομονή των εμπλεκομένων, η μέθοδος αυτή αποδείχθηκε ανίκανη για την ποσότητα και την ποιότητα του άχυρου. Στη συνέχεια έγιναν και άλλες ανεπιτυχείς απόπειρες για την επίτευξη του τεμαχισμού. Τέλος, η διαδικασία αυτή ολοκληρώθηκε επιτυχώς με τη χρήση Moulinex (Multi Moulinette), 300W (Εικόνα 3.2).

Εικόνα 3.1 Κόψιμο με ψαλίδι **Εικόνα 3.2 Τεμαχισμός με Moulinex**

3.1.2 Τεμαχισμός άχυρου με μαχαιρόμυλο

Στη συνέχεια για την περαιτέρω άλεση του άχυρου σε 0.5mm και 0.25mm, μέγεθος κατάλληλο για την μετέπειτα επεξεργασία του άχυρου με οξύ και όζον, πραγματοποιήθηκε διέλευση από μαχαιρόμυλο (Εικόνα 3.3). Για να αποφευχθεί η στόμωση της σήτας του κοσκίνου που διαθέτει ο μαχαιρόμυλος, αρχικά αλέσθηκε το άχυρο από 3cm σε 0.5mm και στη συνέχεια από 0.5mm σε 0.25mm. Κατά το πρώτο στάδιο της διαδικασίας δεν αντιμετωπίστηκε κάποιο πρόβλημα και η ροή της άλεσης ήταν ομαλή. Κατά το δεύτερο στάδιο όμως χρειάστηκε αρκετές φορές να διακοπεί η διαδικασία λειοτρίβησης του άχυρου, προκειμένου να καθαριστεί η σήτα του κόσκινου με βουρτσάκι και βελόνα.

Εικόνα 3.3 Μαχαιρόμυλος με σκούπα

Όπου:

1. Μαχαίρια
2. Κόσκινο με σήτα 0.5mm
3. Κόσκινο με σήτα 0.25mm
4. Χωνί για εισαγωγή του άχυρου
5. Υποδοχή για το χωνί
6. Πλαστικός σωλήνας που συνδέει τον μαχαιρόμυλο με τη σκούπα και οδηγεί το δείγμα στο δοχείο συλλογής.
7. Δοχείο συλλογής του άχυρου
8. Σκούπα

3.2 Επεξεργασία με αραιό θειικό οξύ (H_2SO_4)

Η επεξεργασία του άχυρου με H_2SO_4 γίνεται προκειμένου να απομακρυνθεί η λιγνίνη, και να αποδεσμευτεί η γλυκόζη και η ξυλόζη από την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη αντίστοιχα. Η δομή της λιγνίνης δεν σχετίζεται με τα απλά μόρια των σακχάρων με αποτέλεσμα να μην μπορεί να διασπασθεί και να μετατραπεί σε βιοαιθανόλη. Οι πολυσακχαρίτες από την άλλη πλευρά, όπως η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη, είναι δύσκολο να ζυμωθούν απευθείας και για το λόγο αυτό χρειάζεται η διάσπασή τους. Γι' αυτό το λόγο γίνεται επεξεργασία με H_2SO_4.

Τα υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- 20g άχυρου
- H_2SO_4

Οι συσκευές είναι :

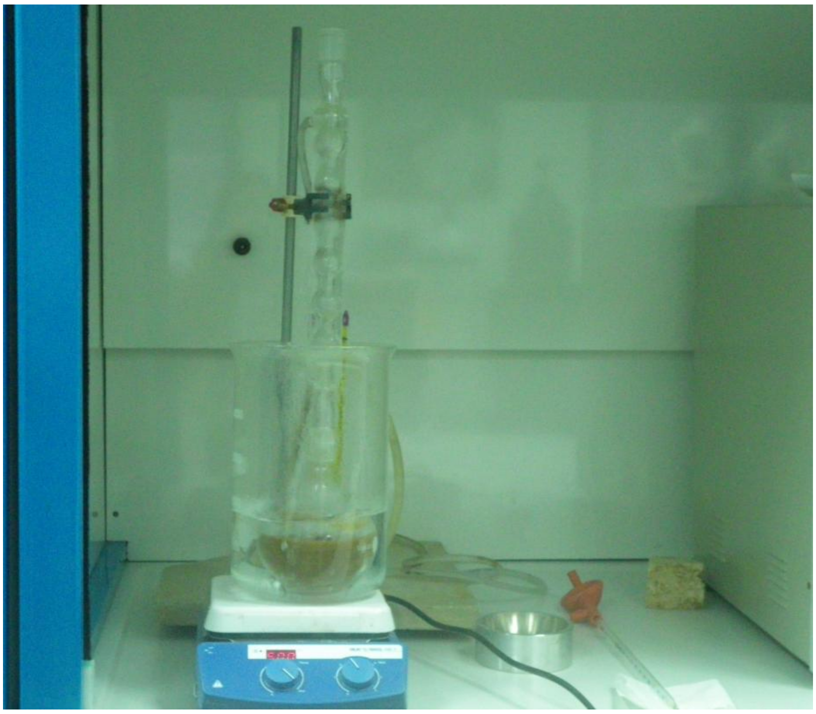
- Θερμαινόμενο αναδευτήρα (IKA C-MAG HS 7)
- Ζυγαριά ακριβείας 2 ψηφίων
- Ογκομετρικό σωλήνας300mL
- Ποτήρι ζέσεως 200mL
- Ποτήρι ζέσεως 100mL
- Ποτήρι ζέσεως 3,000mL
- Κωνική φιάλη 500mL
- Στρογγυλή φιάλη 500mL
- Μαγνήτης ανάδευσης
- Πιπέτα
- Πουάρ
- Κουτάλι
- Θερμόμετρο 100^oC

Πειραματική διαδικασία σε βήματα (Εικόνα 3.4) :

1. Σε ποτήρι ζέσεως, ζυγίζονται 20g άχυρου τα οποία στη συνέχεια τοποθετούνται στην στρογγυλή φιάλη.
2. Σε ογκομετρικό σωλήνα μετριούνται 300mL απιονισμένου νερού τα οποία μεταφέρονται σε κωνική φιάλη.
3. Σε μικρό ποτήρι ζέσεως 100mL τοποθετείται μικρή ποσότητα H_2SO_4.
4. Με πιπέτα και πουάρ μεταφέρεται 1.5mL ή 2.25mL, ανάλογα με την περιεκτικότητα H_2SO_4 που επιθυμείται στο διάλυμα, στην κωνική φιάλη.
5. Το μείγμα απιονισμένου νερού και H_2SO_4 μεταφέρεται στην στρογγυλή φιάλη καθώς και ένας μαγνήτης ανάδευσης.

6. Σε ποτήρι ζέσεως 3,000mL, τοποθετείται 1.5L νερού βρύσης και αυτό με τη σειρά του τοποθετείται στον θερμαινόμενο αναδευτήρα (IKA C-MAG HS 7).
7. Η στρογγυλή φιάλη με το μείγμα άχυρου, απιονισμένου νερού και H_2SO_4 τοποθετείται μέσα στο ποτήρι ζέσεως 3,000mL και συνδέεται με τον σωλήνα επανακυκλοφορίας.
8. Ανοίγεται η βρύση, ρυθμίζεται η θερμοκρασία στους 500^oC και η ταχύτητα από το μαγνήτη ανάδευσης στα 3Mot.
9. Τοποθετείται το θερμόμετρο μέσα στο ποτήρι ζέσεως 3,000mL, και μόλις η θερμοκρασία του νερού φτάσει στους 100^oC, η θερμοκρασία του αναδευτήρα μειώνεται στους 300^oC προκειμένου να μην εξατμίζεται γρήγορα το νερό.
10. Αφού το νερό φτάσει στους 100^oC αποσπάται δείγμα 1mL μετά από 15min, 30min, 40min, 1h, 2h, 2.5h, 3h και 3.5h και μετριέται η περιεκτικότητα των σακχάρων.

Εικόνα 3.4 Πείραμα επεξεργασίας με H_2SO_4 σε εξέλιξη



3.3 Επεξεργασία με όζον (O_3) – Οζόνωση

Η επεξεργασία με O_3 αποσκοπεί όπως και η επεξεργασία με H_2SO_4 στην απομάκρυνση της λιγνίνης και την αποδέσμευση των σακχάρων από την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη.

Η μέτρηση του όζοντος που αντέδρασε πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη μέθοδο 2350E: Ozone Demand/Requirement – Semi Batch Method. [Greenberg et al., 1992]

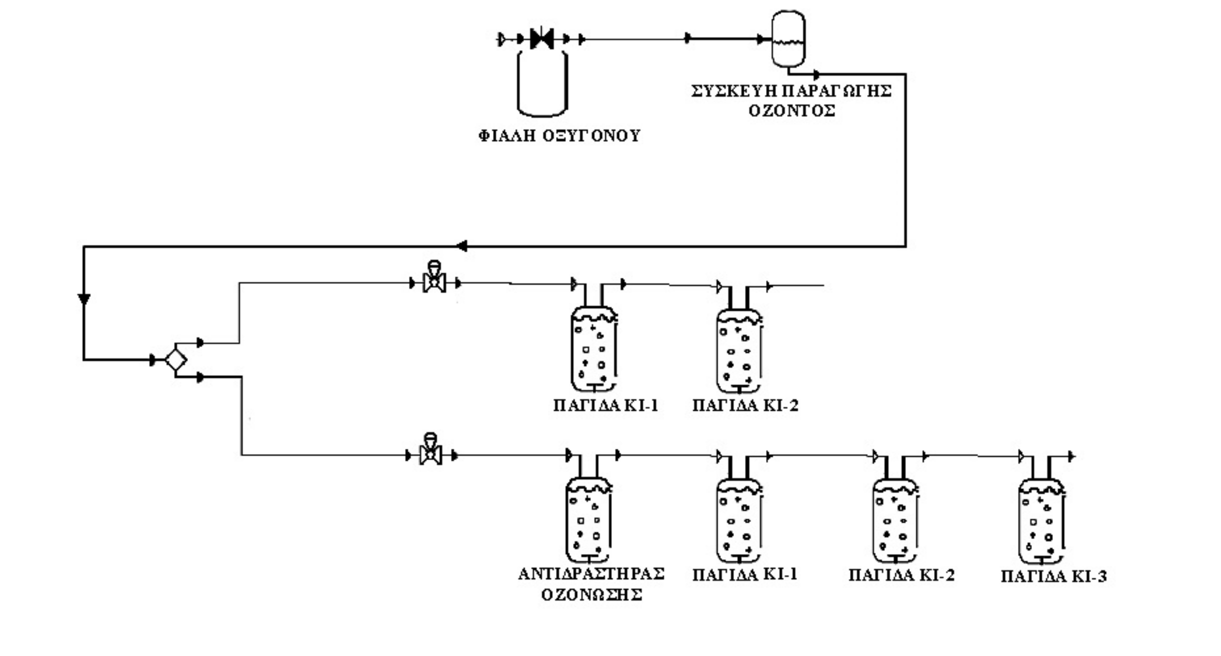
Τα υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- 50g άχυρου
- H_2SO_4
- IK
- $Na_2S_2O_3$
- Indigo
- Φιάλη ιατρικού οξυγόνου (O_2)

Οι συσκευές είναι (Εικόνα 3.4):

- Οζονιστήρας (OZONA PLANT LTD)
- Γυάλινοι σωλήνες με γυάλινους πορώδεις διαχυτήρες
- Αντιδραστήρας 1L τύπου κωνικής φιάλης με γυάλινο πορώδη διαχυτήρα και με καπάκι δειγματοληψίας.
- Γυάλινη σύριγγα 10mL
- Επιφάνεια μαγνητικής ανάδευσης
- Ποτήρια ζέσεως διαφόρων μεγεθών
- Ογκομετρικές φιάλες
- Κωνικές φιάλες
- Ογκομετρικοί σωλήνες
- Ζυγαριά ακριβείας 4 ψηφίων

Εικόνα 3.5 Σύστημα οζόνωσης



<u>Η οζόνωση περιλαμβάνει τα εξής στάδια:</u>

1. Αρχικά η βάνα εναλλαγής πορείας του αερίου είναι στραμμένη προς τις δύο ξεχωριστές παγίδες ΙΚ προκειμένου να μετρηθεί το παραγόμενο O_3.
2. Στη συνέχεια στρέφεται προς τον αντιδραστήρα ώστε το O_3 οδηγείται σε αυτόν.
3. Οι τρεις παγίδες μετά τον αντιδραστήρα έχουν τοποθετηθεί προκειμένου να δεσμευτεί και να υπολογιστεί το O_3 που δεν καταναλώνεται.

Για τον υπολογισμό του O_3 που καταναλώθηκε, αφαιρούμε από την ποσότητα παραγωγής O_3 την ποσότητα διαφυγής O_3.

<u>Πειραματική διαδικασία σε βήματα (Εικόνα 3.5) :</u>

1. Πλήρωση πέντε παγίδων O_3 με 2% KI.

   Ζυγίζονται 20g ιωδιούχου καλίου (KI) και εναποτίθενται σε ογκομετρική φιάλη 1L μαζί με 1L απιονισμένο νερό και μαγνήτη ανάδευσης. Το αιώρημα αναδεύεται προκειμένου να διαλυθεί πλήρως το KI. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να συμπληρωθεί η απαιτούμενη ποσότητα για το πείραμα.
2. Σε ποτήρι ζέσεως ζυγίζονται 50g άχυρου.

3. Σε ογκομετρικό σωλήνα προστίθενται 750mL απιονισμένου νερού
4. Τοποθετούνται στον αντιδραστήρα μαζί με μαγνήτη ανάδευσης και τίθεται σε λειτουργία η ανάδευση τους πάνω σε μαγνητική επιφάνεια ανάδευσης και μέσα στον απαγωγό.
5. Οι πέντε παγίδες τοποθετούνται και αυτές στον απαγωγό.
6. Το αέριο O_2 αρχικά οδηγείται στις τρεις ξεχωριστές παγίδες.
7. Ενεργοποιείται ο οζονιστήρας με παροχή O_2 5L/min καθώς και ο διακόπτης παραγωγής O_3.
8. Μετά από 10min, χρόνος αρκετός για σωστό υπολογισμό της παροχής O_3, η βάνα εναλλαγής της πορείας του αερίου στρέφεται προς τον αντιδραστήρα και ξεκινά ο χρόνος μέτρησης του πειράματος.
9. Στα χρονικά διαστήματα 30min,1h,2h,2.5h και 3h λαμβάνεται δείγμα 3mL του διαλύματος και μετρείται η συγκέντρωση των σακχάρων.
10. Μετά το πέρας του πειράματος υπολογίζεται το O_3 στις παγίδες με την μέθοδο: 2350E Ozone Demand/Requirement – Semi Batch Method. [Greenberg et al., 1992]

Εικόνα 3.6 Πείραμα Οζόνωσης σε εξέλιξη

<u>Αναλυτική μέθοδος μέτρησης O_3 με τιτλοδότηση :</u>

1. Δημιουργία αντιδραστηρίου H_2SO_4, 2N.

   Ανάδευση υδατικού διάλυματος 1L με 56mL πυκνού H_2SO_4.

2. Παρασκευή αντιδραστηρίου $Na_2S_2O_3$, 0.005N, 0.1N και 0.5N.

   Πχ.: Για τη δημιουργία 0.1N $Na_2S_2O_3$ σε 5g νερού προστίθενται 25g $Na_2S_2O_3$.

3. Δημιουργία Indigo σύμφωνα με τις οδηγίες της μεθόδου 4500-O3 B.

   Για το stock solution παρασκευάζεται διάλυμα 1L απιονισμένου νερού με 1mL πυκνού φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) και 770mg potassium indigo trisufonate ($C_{16}H_7N_2O_{11}S_3K_3$). Το διάλυμα αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περίπου 4 μήνες εφόσον έχει αποθηκευτεί σε σκοτάδι. Από το stock solution κατασκευάζεται αραιωμένο διάλυμα με 20mL stock solution , 10g δισόξινου φωσφορικού νατρίου (NaH_2PO_4), 7ml H_3PO_4 και τέλος γίνεται προσθήκη νερού εώς το 1L. Το αραιωμένο διάλυμα έχει διάρκεια μίας εβδομάδας [Greenberg et al., 1992].

4. Αφού μεταφερθεί το διάλυμα κάθε παγίδας σε κωνική φιάλη προστίθενται 10mL H_2SO_4, 2N και τοποθετούνται σε επιφάνεια μαγνητικής ανάδευσης.
5. Κάθε φιάλη τιτλοδοτείται με $Na_2SO_2O_3$ αρχικά μεγάλων συγκεντρώσεων και στη συνέχεια μικρότερων μέχρι το υγρό να γίνει άχρωμο.
6. Στην κωνική φιάλη στη συνέχεια προστίθεται 1mL Indigo και τιτλοδοτείται και πάλι μέχρι να αποχρωματιστεί.
7. Υπολογίζεται το O_3 που κατακρατήθηκε στις παγίδες IK με τον τύπο:

   Ozone dose (mg/min) = [(A+B)*N*24] / T

   Όπου:

   A,B= Ποσότητα, σε mL, που τιτλοδοτήθηκε

   N= Κανονικότητα

   T= Χρόνος (min)

Με χρήση του συγκεκριμένου τύπου μπορεί να υπολογιστεί το O_3 που παρέμεινε στον αντιδραστήρα. Αρχικά υπολογίζεται το O_3 που κατακρατείται στις παγίδες KI δίχως την διέλευσή του από τον αντιδραστήρα. Στη συνέχεια υπολογίζεται εκείνο που κατακρατείται κατόπιν διελεύσεως και με αφαίρεση προκύπτει το O_3 που παρέμεινε στον αντιδραστήρα.

3.4 Μέτρηση σακχάρων

Η παραλαβή και η μέτρηση των σακχάρων από τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά, όπως το άχυρο, είναι ίσως το σημαντικότερο στάδιο στη διαδικασία παραγωγής βιοαιθανόλης. Αυτό συμβαίνει διότι πλούσια σε σάκχαρα διαλύματα δίνουν αποδοτικότερη μετατροπή σε βιαιθανόλη. [Τσούτσος, 1990]

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία μετρήθηκε η γλυκόζη που αποδεσμεύτηκε από την άμορφη κυτταρίνη με τη μέθοδο reflectoquant, και η ξυλόζη που απελευθερώθηκε από την ημικυτταρίνη με τη μέθοδο δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS) [Miller, 1959].

Οι δύο μέθοδοι αναλύονται στη συνέχεια:

3.4.1 Μέτρηση της γλυκόζης με τη μέθοδο reflectoquant

Τα αντιδραστήρια είναι :

- Δείγμα διαλύματος
- Αντιδραστήριο TS-1

Οι συσκευές είναι :

- Ανακλασίμετρο RQflex 10, Merck
- Ποτήρι ζέσεως 10mL
- Σύριγγα 10mL
- Σύριγγα 1mL
- Ταινίες ανάλυσης (strip)

Πειραματική διαδικασία σε βήματα :

1. Τοποθετούνται 10mL απιονισμένου νερού στο ποτήρι ζέσεως 10mL.
2. Μεταφέρεται δείγμα διαλύματος 1mL από την στρογγυλή φιάλη στο ποτηράκι ζέσεως.
3. Ρίχνονται τρεις σταγόνες αντιδραστηρίου στο ποτηράκι και στη συνέχεια ταπώνεται και αναδεύεται με το χέρι για 30sec.
4. Αρχίζει η λειτουργία του οργάνου RQflex 10 και ταυτόχρονα βυθίζεται η ταινία ανάλυσης στο ποτήρι ζέσεως για 3sec.

5. Στη συνέχεια η ταινία τοποθετείται στην ειδική υποδοχή του ανακλασίμετρου και μετά από 10min εμφανίζεται η μέτρηση της συγκέντρωσης γλυκόζης στην οθόνη του οργάνου εκφρασμένη σε mg/L.

3.4.2 Μέτρηση της ξυλόζης με τη μέθοδο δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS)

Τα αντιδραστήρια είναι:

- 100 Ml NaOH 2N
- 5g DNS
- 150g τρυγικό καλιονάτριο
- 1g ξυλόζης D+

Οι συσκευές είναι:

- Θερμαινόμενος αναδευτήρας τύπου IKA C-MAG HS 7
- Φασματοφωτόμετρο
- Ζυγαριά ακριβείας
- Ογκομετρική φιάλη 100mL
- Ογκομετρική φιάλη 500mL
- Ποτήρια ζέσεως 1000mL,100mL και 250mL
- Θερμόμετρο
- Κουτάλι
- Χωνί
- Μαγνήτης ανάδευσης
- Αλουμινόχαρτο
- Πιπέτα paster
- Κιβέτα

Πειραματική διαδικασία σε βήματα:

1. Δημιουργία NaOH 2N:
   Ζυγίζονται 8g NaOH, τα οποία τοποθετούνται στην ογκομετρική φιάλη των 100mL αφού πρώτα έχει τοποθετηθεί μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού σε αυτήν. Αναδεύεται και συμπληρώνεται όσο απιονισμένο χρειάζεται μέχρι όγκου 100mL.

2. Προετοιμασία DNS:

   Σε 250mL απιονισμένο νερό προστίθενται τα 100mL NaOH 2N και θερμαίνονται ήπια (40-50^oC) στον θερμαινόμενο αναδευτήρα. Αφού διαλυθεί γίνεται προσθήκη 5g DNS με πολύ αργούς ρυθμούς και αναδεύεται μέχρι να διαλυθεί το στερεό. Τέλος προστίθενται τα 150g τρυγικού καλιονατρίου σε δόσεις ανά 2min. Όταν διαλυθεί και το τελευταίο αντιδραστήριο το διάλυμα τοποθετείται σε ογκομετρική φιάλη των 500mL και συμπληρώνεται όσο απιονισμένο χρειάζεται μέχρι τα 500mL. Η ογκομετρική φιάλη καλύπτεται με αλουμινόχαρτο και φυλάσσεται σε σκοτεινό μέρος, σε θερμοκρασία δωματίου.
3. Δημιουργία καμπύλης ξυλόζης:

   Κατασκευάζεται ένα διάλυμα stock με συγκέντρωση 2g/L και στη συνέχεια γίνονται οι κατάλληλες αραιώσεις για να προκύψουν διαλύματα συγκεντρώσεων 1.5g/L, 1g/L, 0.5g/L και 0.25g/L. Από κάθε διάλυμα λαμβάνεται 0.5mL και προστίθενται σε αυτό 0.5mL DNS. Τα δείγματα βράζονται για 5min στους 100^oC και στη συνέχεια ψύχονται για 2min σε πάγο.
4. Γίνεται ρύθμιση του pH του δείγματος σε 5.3 με NaOH 5N.
5. Από το εξουδετερωμένο διάλυμα γίνεται λήψη 0.5mL δείγματος και προστίθενται σε αυτό 0.5mL DNS. Θερμαίνεται στους 100^oC για 5min ακριβώς και στη συνέχεια ψύχεται σε πάγο για 2min ακριβώς επίσης. Προστίθενται 5mL απιονισμένου νερού και αναδεύεται πολύ καλά.
6. Ποσότητα δείγματος τοποθετείται σε κιβέτα και πραγματοποιείται μέτρησης της απορρόφησής του σε 540nm στο φασματοφωτόμετρο.

<u>3.5 Μέτρηση κρυσταλλικότητας</u>

Κρυσταλλικότητα καλείται το φαινόμενο στο οποίο τα μακρομόρια της κυτταρίνης εμφανίζουν μεγάλη κανονικότητα στην δομή τους. Διατάσσονται το ένα παράλληλα στο άλλο με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται έντονα ελκτικές δυνάμεις, ιδιαίτερα στις περιοχές που συντάσσονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Ανάλογα με την απόσταση μεταξύ γειτονικών αλυσίδων αναπτύσσονται είτε δεσμοί υδρογόνου (Η) είτε δυνάμεις Van der Waals [Τσούτσος, 1990]. Η μέτρηση της κρυσταλλικότητας γίνεται προκειμένου να διαπιστωθεί η αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας με αραιό H_2SO_4 και O_3 στη διάσπαση των δυνάμεων αυτών.

Τα αντιδραστήρια είναι :

1. Στερεά υπολείμματα του άχυρου

Οι συσκευές είναι :

- Περιθλασίμετρο ακτινών Χ
- Κωνική φιάλη με ακροφύσιο
- Φίλτρο με μεγάλο μέγεθος πόρων
- Πλαστικός σωλήνας για τη σύνδεση της φιάλης με τη βαλβίδα αέρα.
- Γουδί
- Φούρνος

Η πειραματική διαδικασία σε βήματα :

1. Σε κωνική φιάλη με ακροφύσιο τοποθετείται το φίλτρο με μεγάλο μέγεθος πόρων και ρίχνονται τα στερεά υπολείμματα από το άχυρο.
2. Συνδέεται με τη βαλβίδα αέρα ώστε να δημιουργηθούν συνθήκες κενού και να γίνει γρηγορότερα η διαδικασία στράγγισης.
3. Το δείγμα άχυρου, στη συνέχεια τοποθετείται σε αλουμινένιο σκεύος και μεταφέρεται σε φούρνο για 24h στους $60^{o}C$ για να ξηρανθεί.
4. Μετά το πέρας των 24h, στο γουδί γίνεται η λειοτρίβηση του άχυρου με το χέρι προκειμένου το μέγεθός των πόρων του να γίνει της τάξεως των μm.
5. Το δείγμα τοποθετείται σε ξηρό περιβάλλον χωρίς αλληλεπίδραση με εξωτερικούς παράγοντες και μεταφέρεται στο περιθλασίμετρο ακτίνων Χ και γίνεται και η μέτρηση της κρυσταλλικότητας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Αποτελέσματα συγκέντρωσης γλυκόζης με τη μέθοδο RQflex

4.1.1 Επεξεργασία με θειικό οξύ (H_2SO_4)

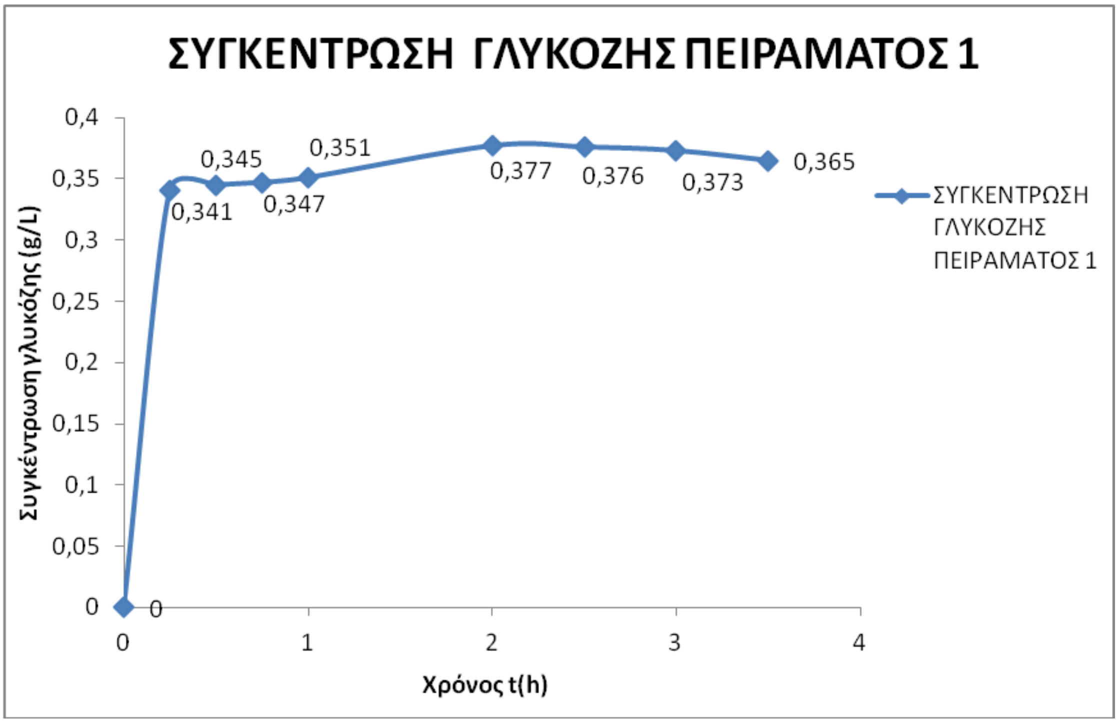
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα συγκέντρωσης γλυκόζης κατόπιν επεξεργασίας με H_2SO_4 για μέγεθος άχυρου 0.5mm

d=0,5mm			
$C_{H_2SO_4}$: 0,5%v/v		$C_{H_2SO_4}$: 0,75%v/v	
ΠΕΙΡΑΜΑ 1		ΠΕΙΡΑΜΑ 2	
t(h)	Cglucose(g/L)	t(h)	Cglucose(g/L)
0	0	0	0
0,25	0,341	0,25	0,234
0,5	0,345	0,5	0,239
0,75	0,347	0,75	0,24
1	0,351	1	0,243
2	0,377	2	0,251
2,5	0,376	2,5	0,265
3	0,373	3	0,274
3,5	0,365	3,5	0,271

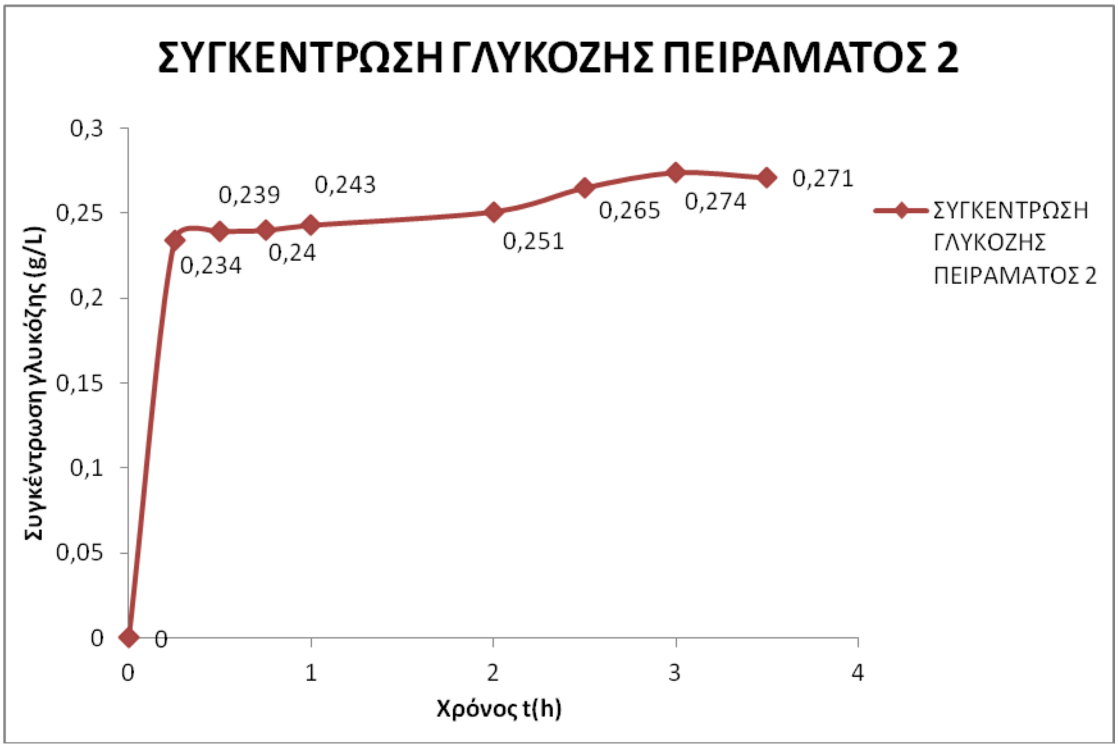
Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα συγκέντρωσης γλυκόζης κατόπιν επεξεργασίας με H_2SO_4 για μέγεθος άχυρου 0.25mm

d=0,25mm			
$C_{H_2SO_4}$: 0,5%v/v		$C_{H_2SO_4}$: 0,75%v/v	
ΠΕΙΡΑΜΑ 3		ΠΕΙΡΑΜΑ 4	
t(h)	Cglucose(g/L)	t(h)	Cglucose(g/L)
0	0	0	0
0,25	0,367	0,25	0,298
0,5	0,372	0,5	0,319
0,75	0,375	0,75	0,324
1	0,385	1	0,326
2	0,415	2	0,378
2,5	0,412	2,5	0,397
3	0,378	3	0,395
3,5	0,371	3,5	0,375

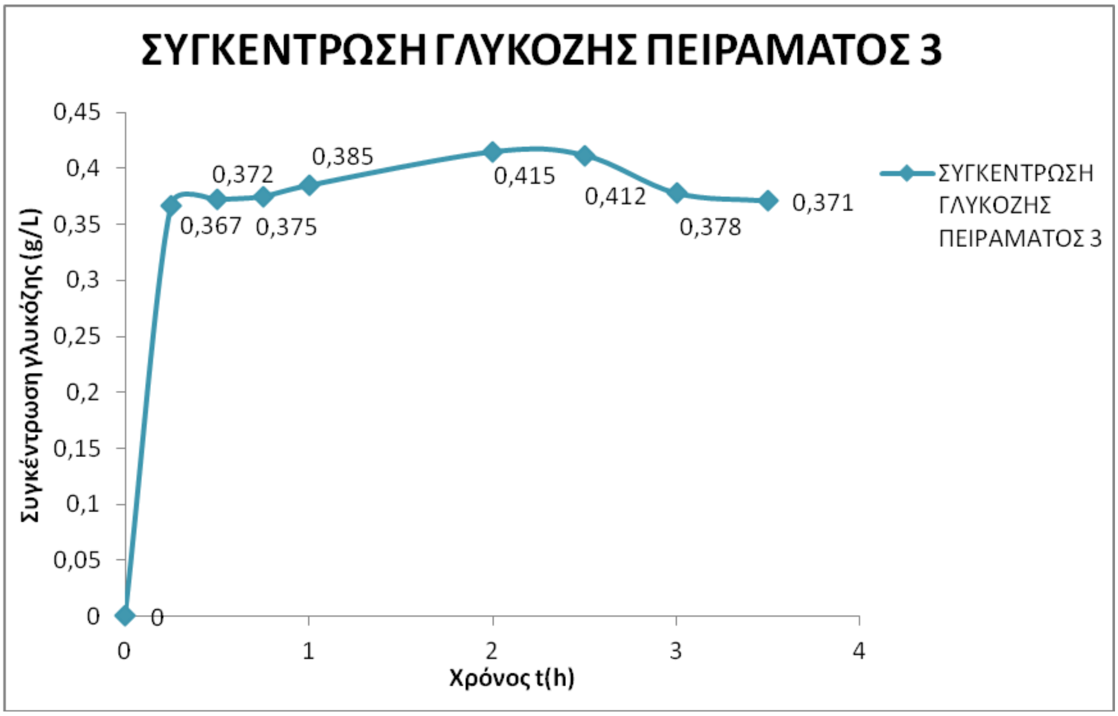
Διάγραμμα 4.1: Συγκέντρωση γλυκόζης πειράματος 1



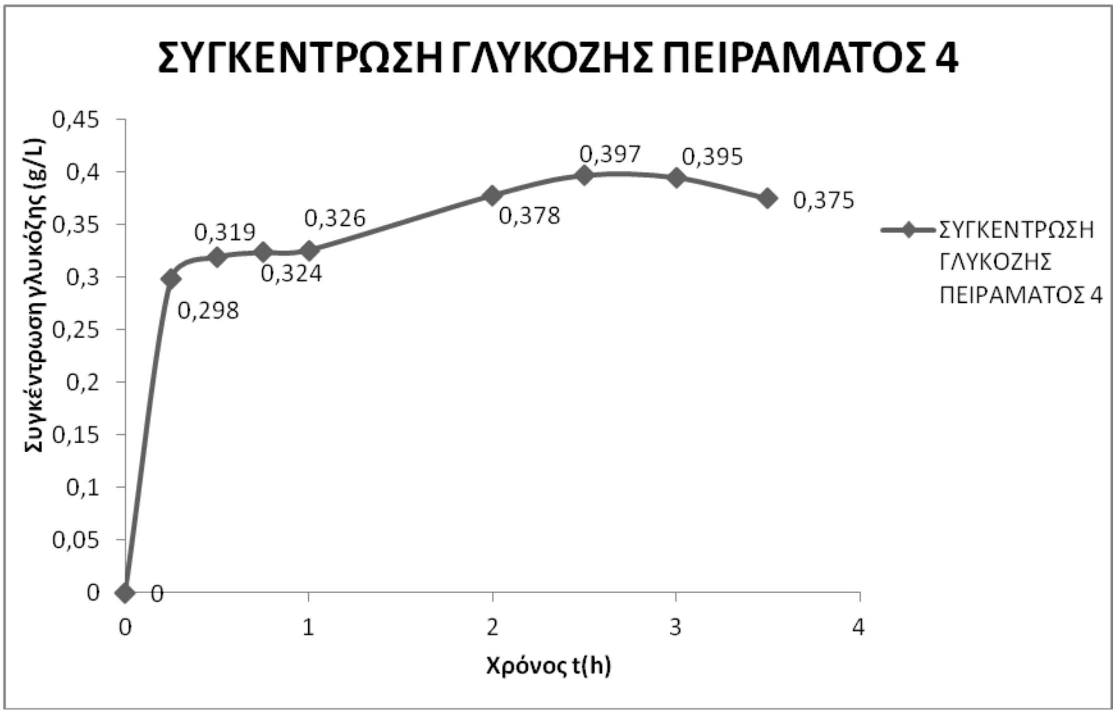
Διάγραμμα 4.2: Συγκέντρωση γλυκόζης πειράματος 2



Διάγραμμα 4.3: Συγκέντρωση γλυκόζης πειράματος 3



Διάγραμμα 4.4: Συγκέντρωση γλυκόζης πειράματος 4

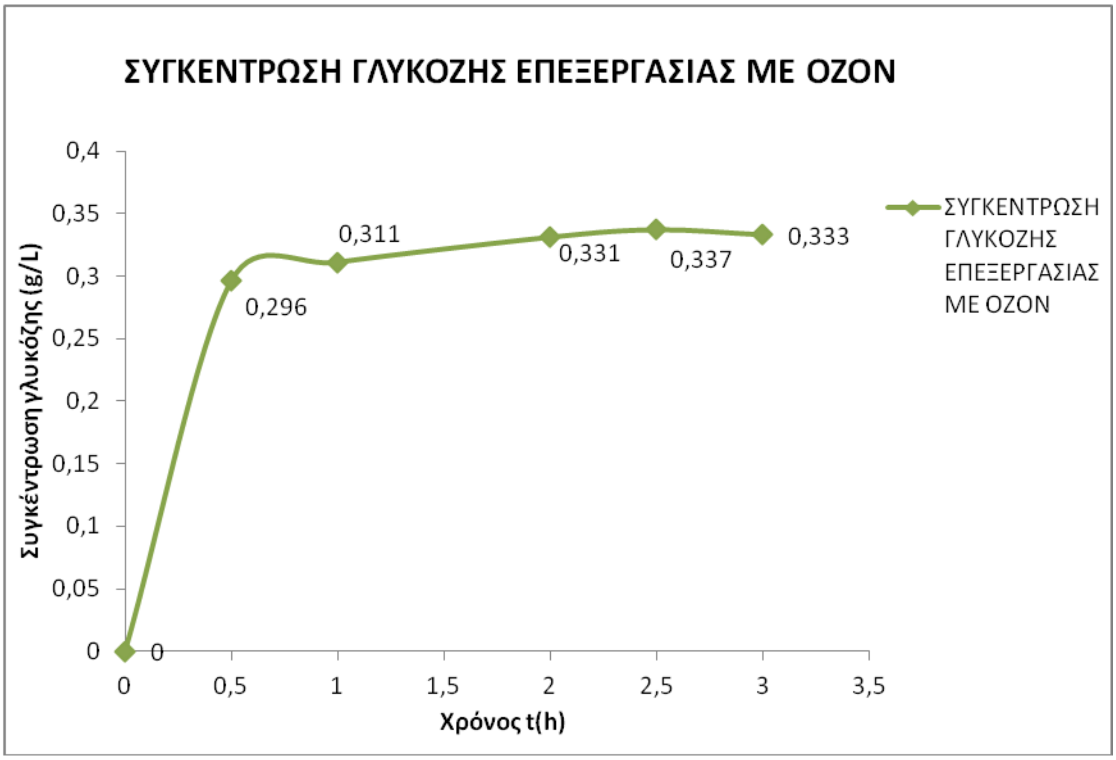


4.1.2 Επεξεργασία με όζον (O3)

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα συγκέντρωσης γλυκόζης κατόπιν επεξεργασίας με O_3 για μέγεθος άχυρου 0.25mm

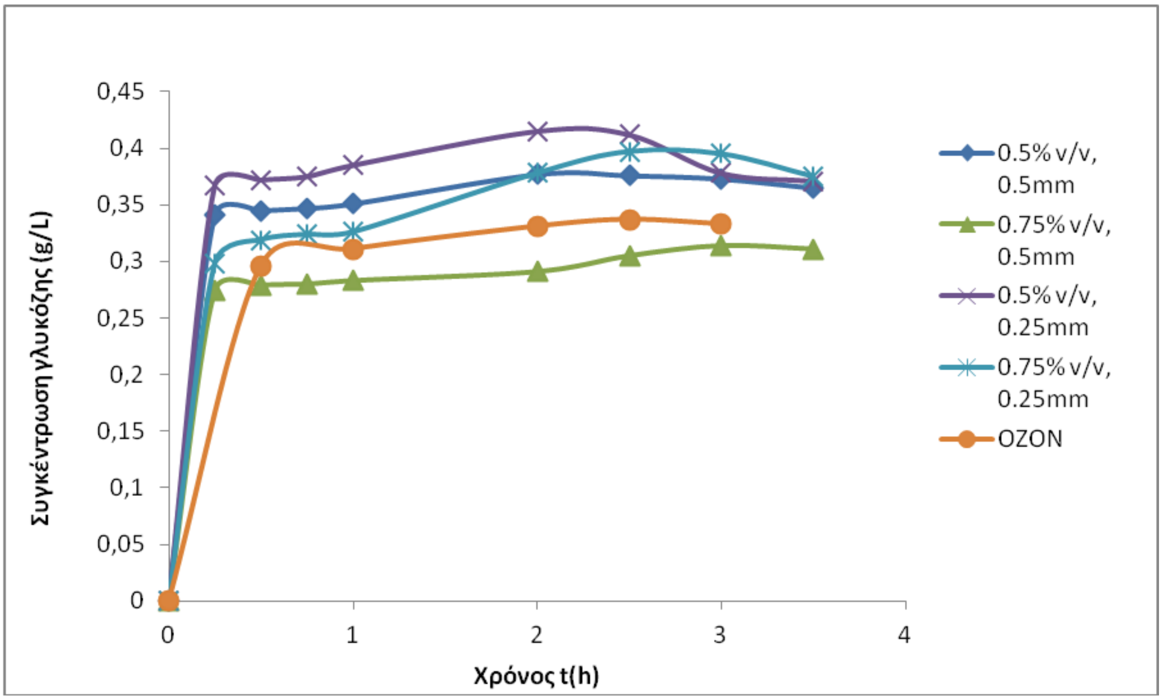
d=0,25mm	
O_2 Flow Rate: 5L/min	
OZON	
t(h)	Cglucose(g/L)
0	0
0,5	0,296
1	0,311
2	0,331
2,5	0,337
3	0,333

Διάγραμμα 4.5: Συγκέντρωση γλυκόζης κατόπιν επεξεργασίας με όζον



4.1.3 Συγκεντρωτική απεικόνιση συγκέντρωσης γλυκόζης

Διάγραμμα 4.6: Συγκεντρωτική απεικόνιση συγκέντρωσης γλυκόζης



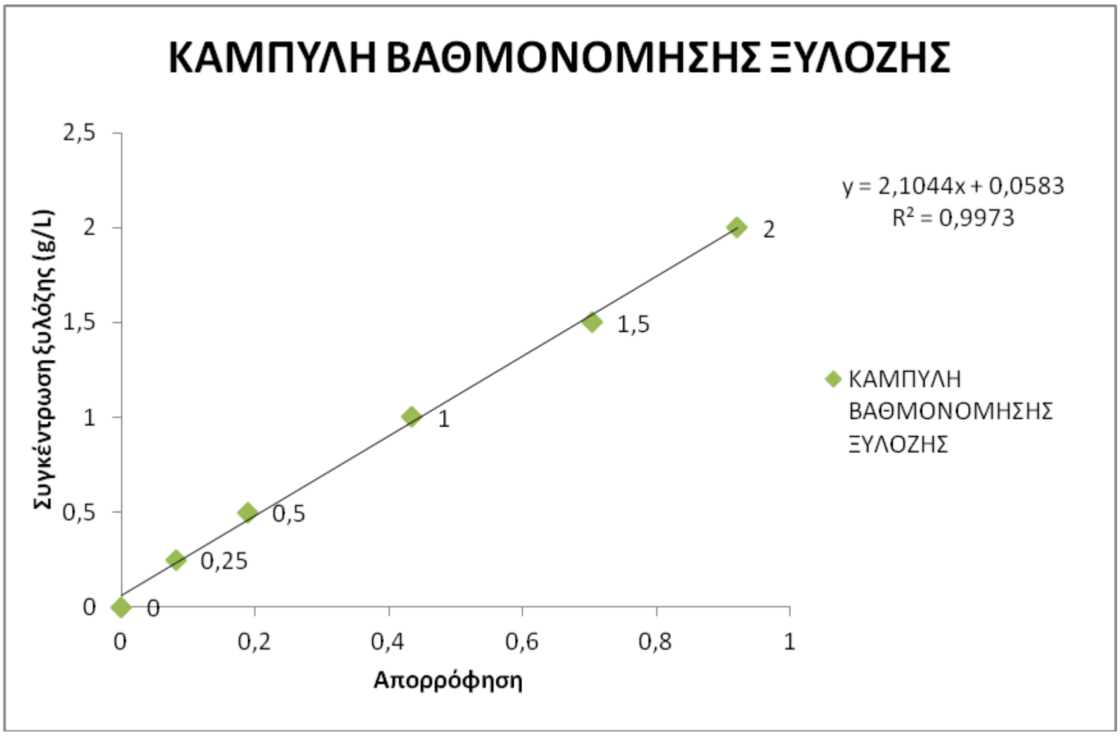
4.2 Αποτελέσματα συγκέντρωσης ξυλόζης με τη μέθοδο DNS

4.2.1 Καμπύλη βαθμονόμησης της ξυλόζης

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα για την καμπύλη βαθμονόμησης της ξυλόζης

Cxylose(g/L)	ABS1	ABS2	ABS3	M.O. ABS
0	0	0	0	0
0,25	0,0825	0,0824	0,0824	0,0824
0,5	0,1879	0,1885	0,1885	0,1883
1	0,4344	0,4346	0,4346	0,4345
1,5	0,7028	0,7032	0,7032	0,7031
2	0,9203	0,9203	0,9203	0,9203

Διάγραμμα 4.7: Καμπύλη βαθμονόμησης ξυλόζης



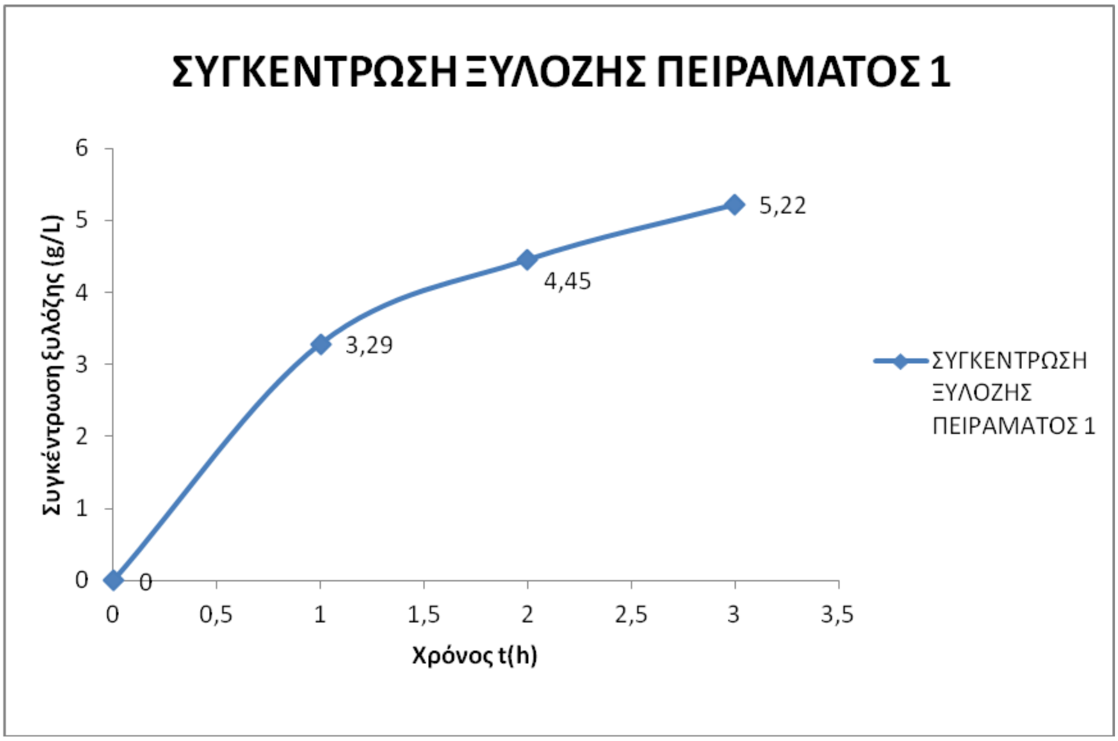
Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα συγκέντρωσης ξυλόζης κατόπιν επεξεργασίας με H_2SO_4 για μέγεθος άχυρου 0.5mm

d=0,5mm							
$C_{H_2SO_4}$: 0,5%v/v		$C_{H_2SO_4}$: 0,75%v/v		$C_{H_2SO_4}$: 1,5%v/v		$C_{H_2SO_4}$: 3%v/v	
ΠΕΙΡΑΜΑ 1		ΠΕΙΡΑΜΑ 2		ΠΕΙΡΑΜΑ 3		ΠΕΙΡΑΜΑ 4	
t(h)	Cxylose(g/L)	t(h)	Cxylose(g/L)	t(h)	Cxylose(g/L)	t(h)	Cxylose(g/L)
0	0	0	0	0	0	0	0
1	3,29	1	5,19	1	11,09	1	11,14
2	4,45	2	6,82	2	13,32	2	12,14
3	5,22	3	7,20	3	14,09	3	11,61

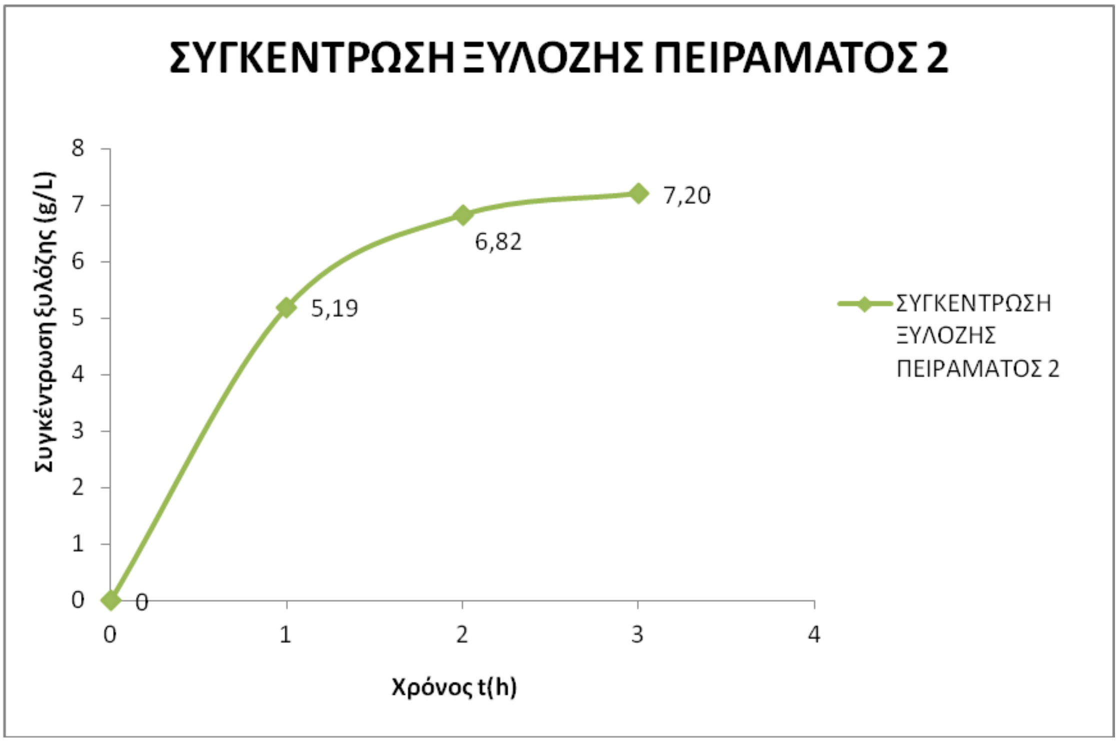
Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα συγκέντρωσης ξυλόζης κατόπιν επεξεργασίας με H_2SO_4 για μέγεθος άχυρου 0.25mm

d=0,25mm							
$C_{H_2SO_4}$: 0,5%v/v		$C_{H_2SO_4}$: 0,75%v/v		$C_{H_2SO_4}$: 1,5%v/v		$C_{H_2SO_4}$: 3%v/v	
ΠΕΙΡΑΜΑ 5		ΠΕΙΡΑΜΑ 6		ΠΕΙΡΑΜΑ 7		ΠΕΙΡΑΜΑ 8	
t(h)	Cxylose(g/L)	t(h)	Cxylose(g/L)	t(h)	Cxylose(g/L)	t(h)	Cxylose(g/L)
0	0	0	0	0	0	0	0
1	4,33	1	6,14	1	11,94	1	13,11
2	5,49	2	8,73	2	14,79	2	12,84
3	6,01	3	9,50	3	15,06	3	11,60

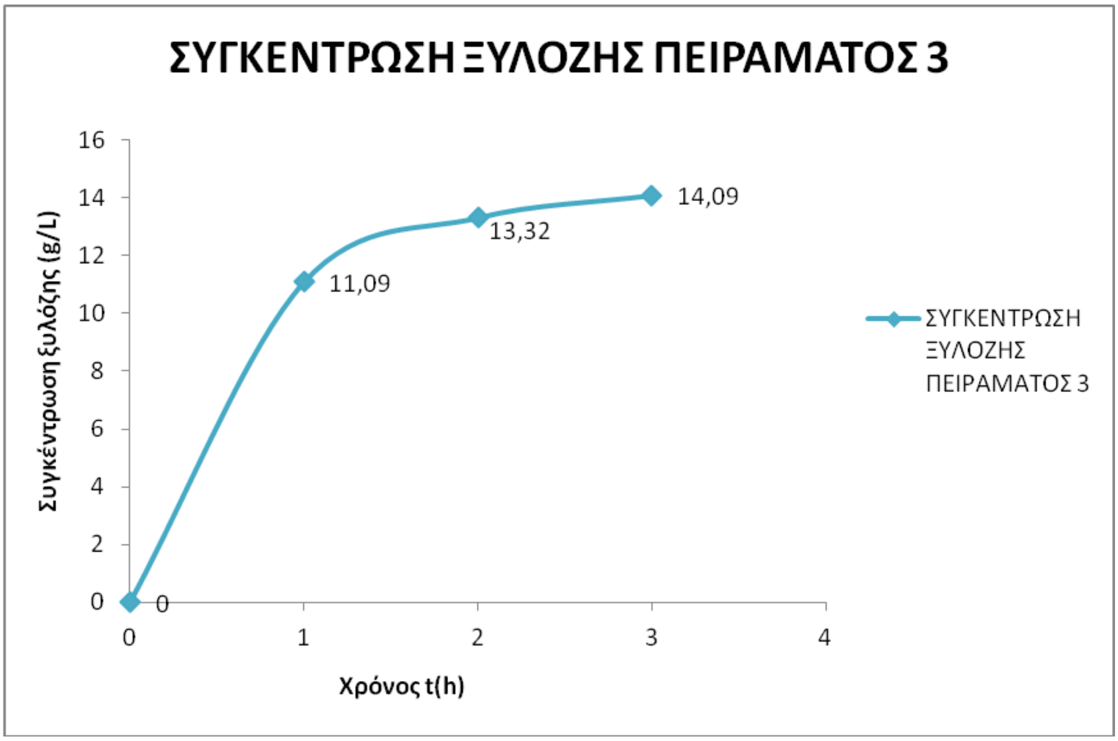
Διάγραμμα 4.8: Συγκέντρωση ξυλόζης πειράματος 1



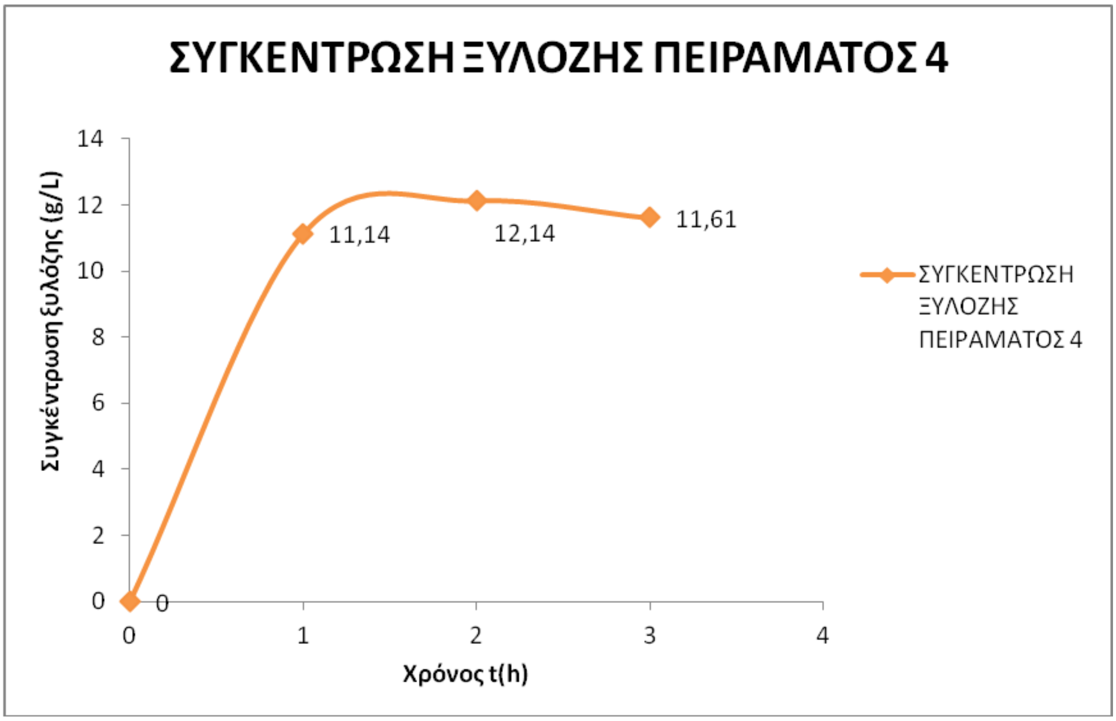
Διάγραμμα 4.9: Συγκέντρωση ξυλόζης πειράματος 2



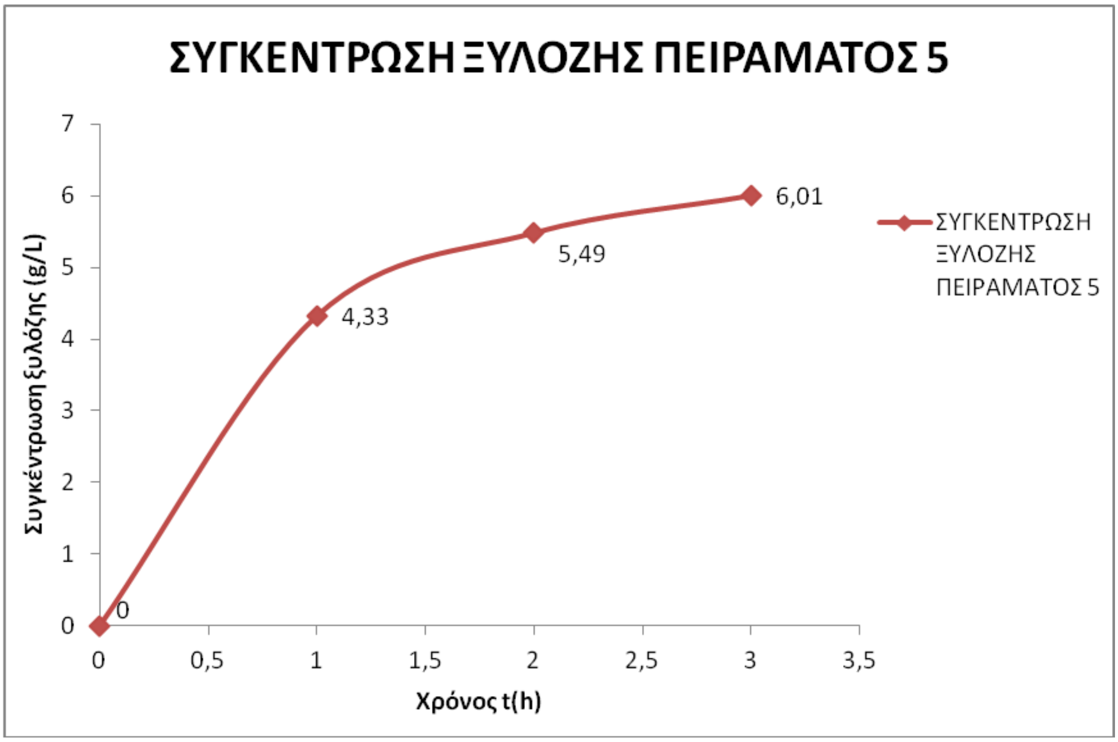
Διάγραμμα 4.10: Συγκέντρωση ξυλόζης πειράματος 3



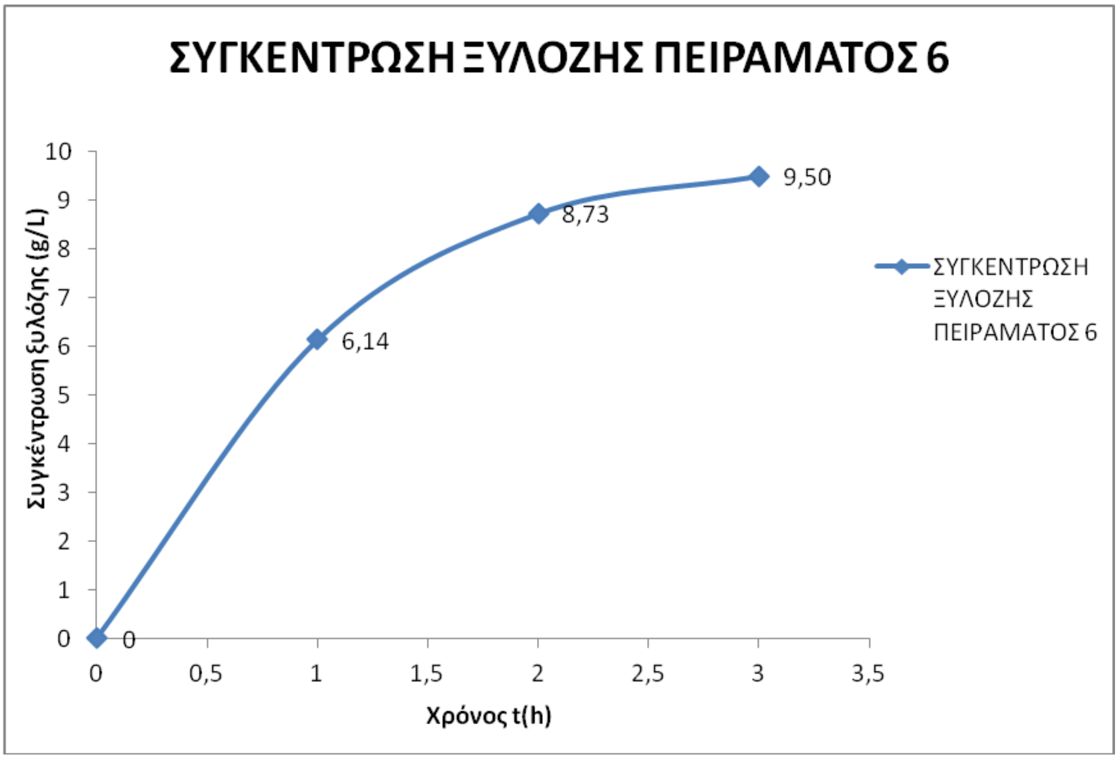
Διάγραμμα 4.11: Συγκέντρωση ξυλόζης πειράματος 4



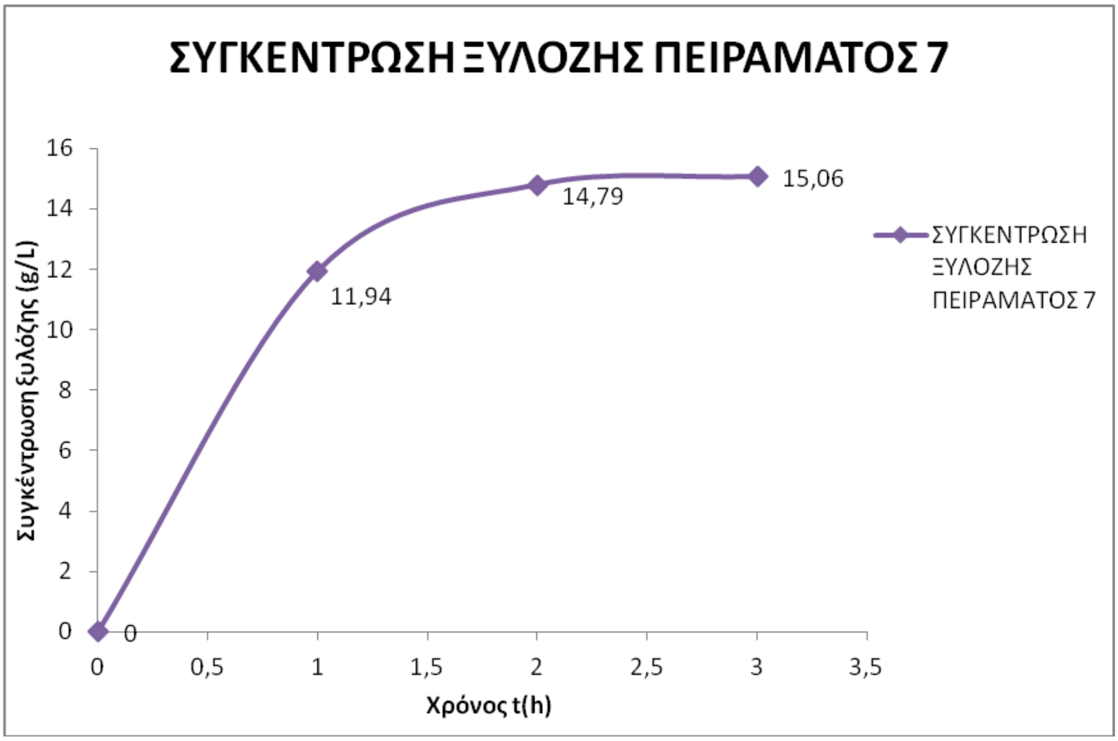
Διάγραμμα 4.12: Συγκέντρωση ξυλόζης πειράματος 5



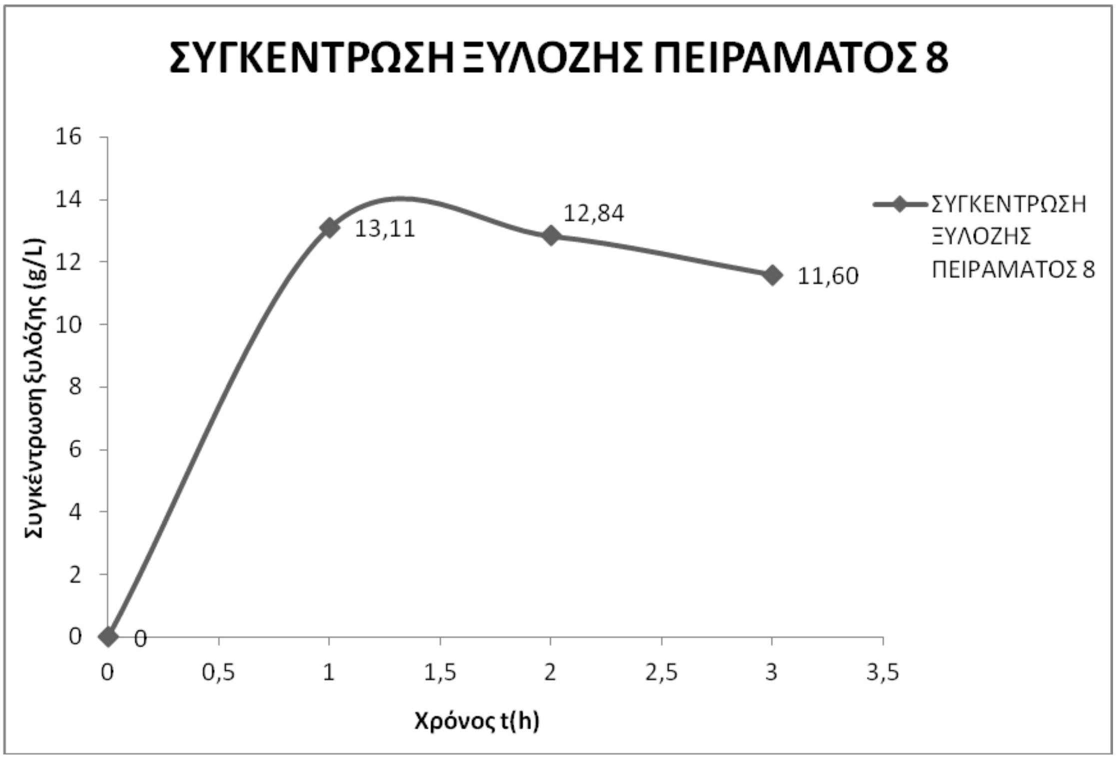
Διάγραμμα 4.13: Συγκέντρωση ξυλόζης πειράματος 6



Διάγραμμα 4.14: Συγκέντρωση ξυλόζης πειράματος 7

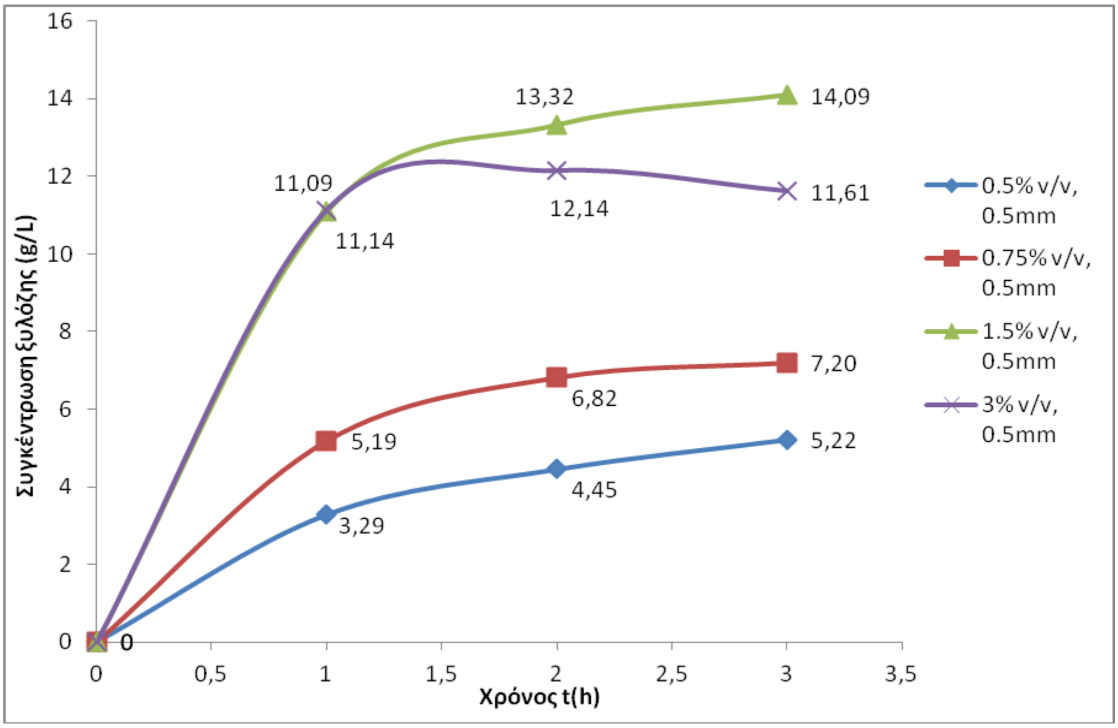


Διάγραμμα 4.15: Συγκέντρωση ξυλόζης πειράματος 8

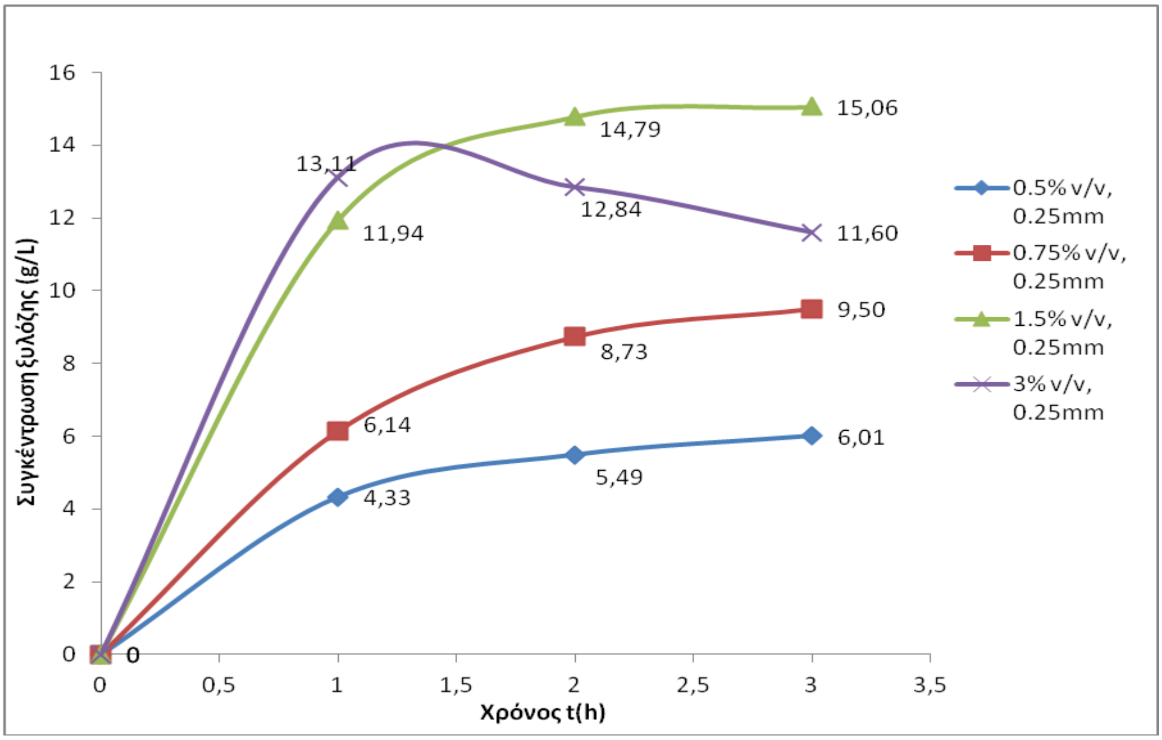


4.2.2 Συγκεντρωτική απεικόνιση συγκέντρωσης ξυλόζης

Διάγραμμα 4.16: Συγκεντρωτική απεικόνιση συγκέντρωσης ξυλόζης τεσσάρων πρώτων πειραμάτων

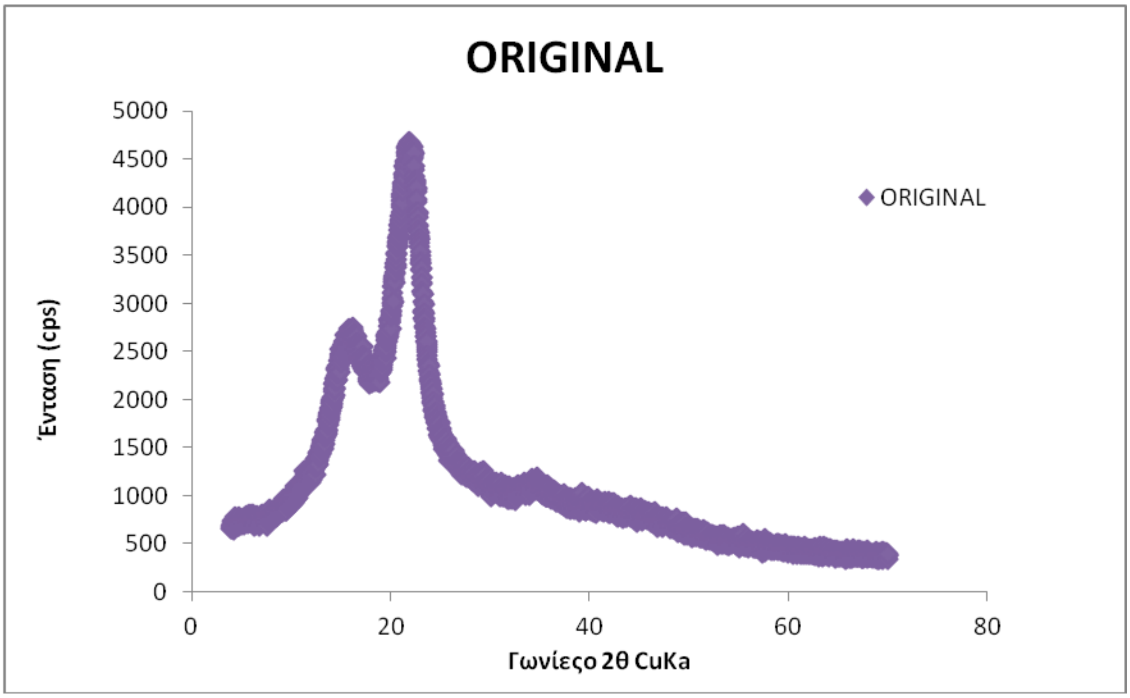


Διάγραμμα 4.17: Συγκεντρωτική απεικόνιση συγκέντρωσης ξυλόζης τεσσάρων τελευταίων πειραμάτων

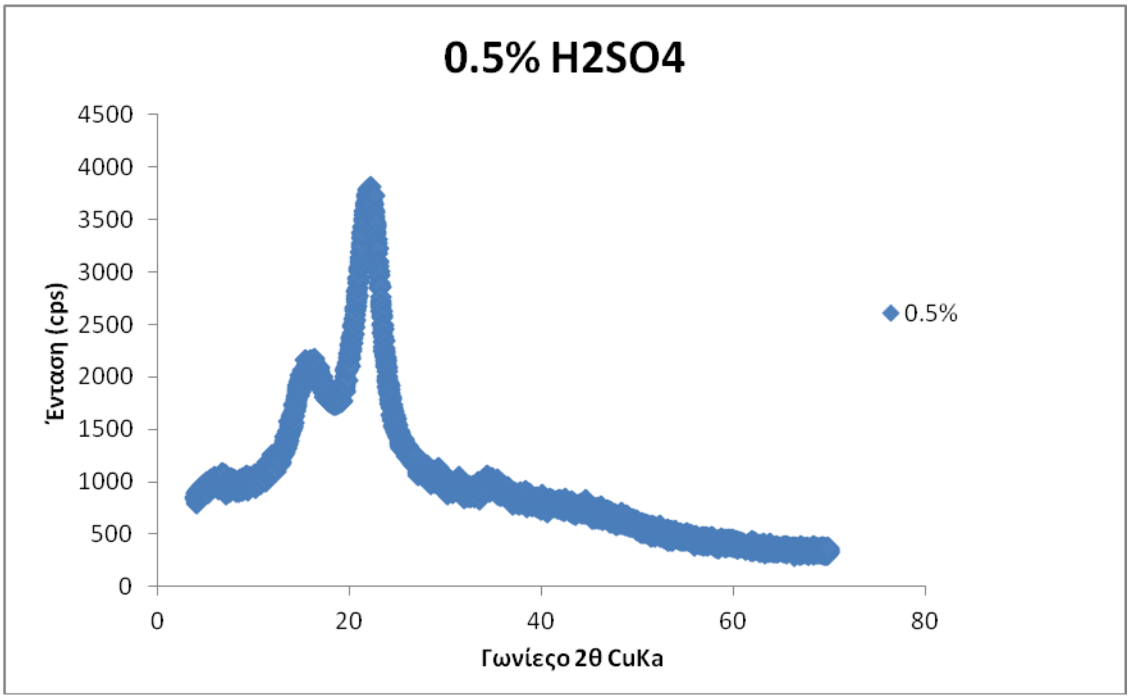


4.3 Αποτελέσματα κρυσταλλικότητας κατόπιν μετρήσεως με x-ray.

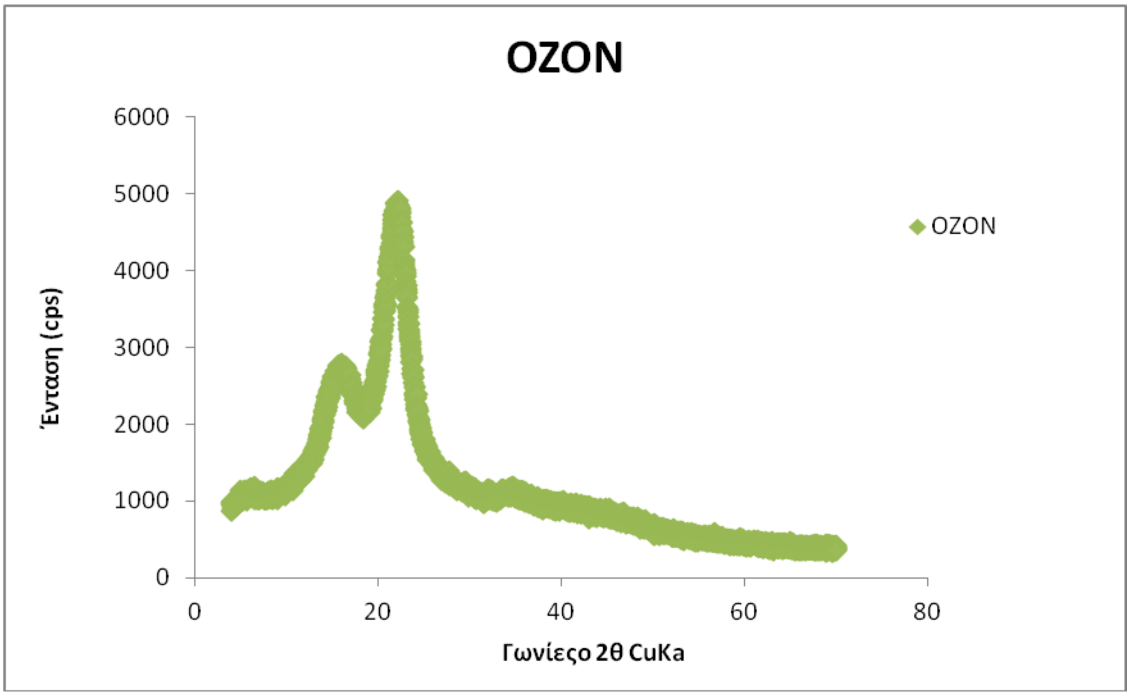
Διάγραμμα 4.18: Απεικόνιση κρυσταλλικότητας αρχικού ανεπεξέργαστου δείγματος



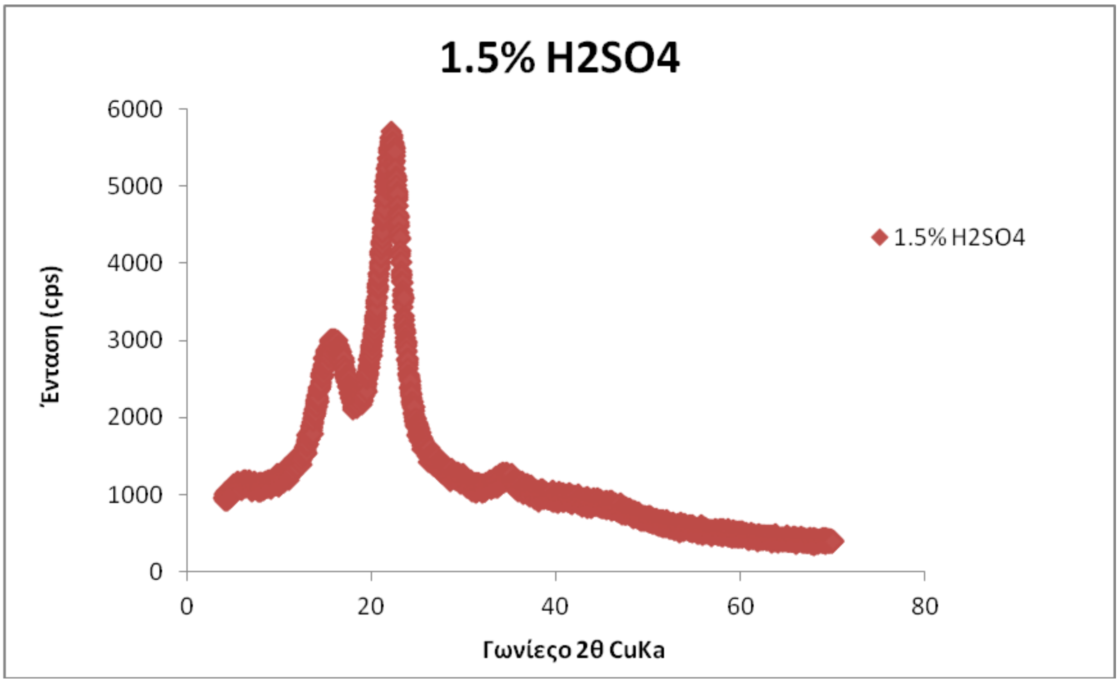
Διάγραμμα 4.19: Απεικόνιση κρυσταλλικότητας επεξεργασμένου δείγματος 0.5mm με 0.5%v/v H_2SO_4 για 3h



Διάγραμμα 4.20: Απεικόνιση κρυσταλλικότητας επεξεργασμένου δείγματος 0.25mm με όζον για 3h

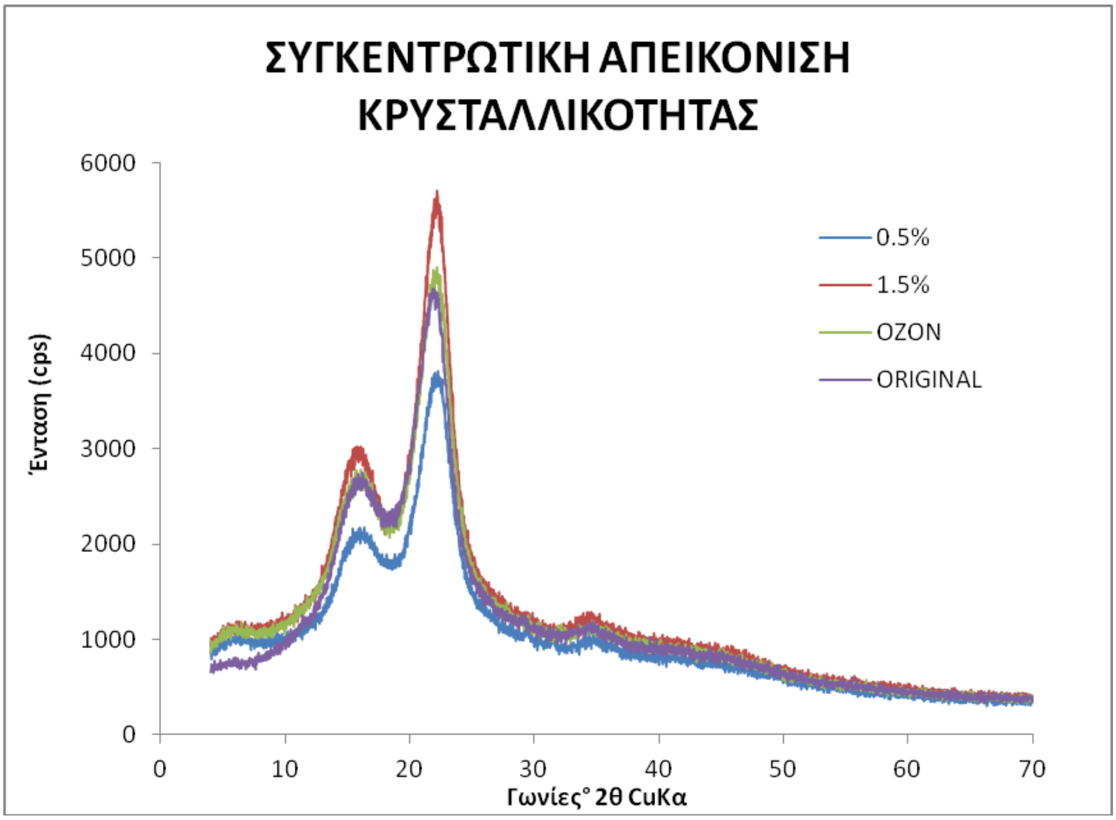


Διάγραμμα 4.21: Απεικόνιση κρυσταλλικότητας επεξεργασμένου δείγματος 0.25mm με 1.5% v/v H_2SO_4 για 3h



4.3.1 Συγκεντρωτική απεικόνιση κρυσταλλικότητας

Διάγραμμα 4.22: Πραγματική συγκεντρωτική απεικόνιση κρυσταλλικότητας



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Επεξεργασία με θειικό οξύ (H_2SO_4) για ανάκτηση ποσότητας γλυκόζης

Στα τέσσερα πρώτα πειράματα της διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η επεξεργασία του άχυρου με H_2SO_4 προκειμένου να ανακτηθεί ποσότητα γλυκόζης από την άμορφη κυτταρίνη. Η θερμοκρασία και η πίεση διατηρήθηκαν σταθερές σε 100^oC και 1atm αντίστοιχα ενώ οι μεταβλητές των πειραμάτων ήταν η συγκέντρωση του H_2SO_4 με τιμές 0.5% και 0.75% v/v καθώς και το μέγεθος των κόκκων του άχυρου η οποία στα δύο πρώτα πειράματα ήταν 0.5mm ενώ στα επόμενα 0.25mm. Η αναλογία άχυρου : απιονισμένου νερού συνηθίζεται να είναι 1/10. Στην περίπτωση όμως των προκειμένων πειραμάτων η αναλογία αυτή καθιστούσε αναποτελεσματική την ανάδευση του μίγματος με αποτέλεσμα να προτιμηθεί αραίωση του άχυρου σε 1/15.

Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης χρησιμοποιήθηκε το ανακλασίμετρο RQflex 10 της Merck το οποίο λειτουργεί σύμφωνα με τις αρχές τις ανακλασιομετρίας (φωτομετρία ανάκλασης). Από τη διαφορά της έντασης μεταξύ της προσπίπτουσας και της αντανακλώμενης ακτίνας στην ταινία ανάλυσης έγινε η ποσοτική μέτρηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης που ήταν διαλυμένη στο δείγμα.

Στα πρώτα τέσσερα διαγράμματα απεικονίζεται η συγκέντρωση της γλυκόζης, σε g/L, συναρτήσει του χρόνου, σε h.

Στο διάγραμμα 4.1 παρατηρούμε ότι το χρονικό διάστημα 0-0.25h απελευθερώνεται η μεγαλύτερη ποσότητα γλυκόζης πράγμα που φαίνεται από την σχεδόν κατακόρυφη αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Ελάχιστη αύξηση της τάξης του 10% παρατηρείται μέχρι τις 2h, ενώ μέχρι τη λήξη του πειράματος παρατηρείται μείωση της τάξης του 3% γεγονός που μαρτυρά τη δημιουργία παραπροϊόντων. Η μέγιστη συγκέντρωση της γλυκόζης εμφανίζεται στις 2h και είναι ίση με 0.377g/L, ποσότητα πολύ μικρή για παραγωγή βιοαιθανόλης καθώς χρειάζονται περισσότερα από 10g/L για να θεωρηθεί ικανοποιητική η ανακτώμενη ποσότητα γλυκόζης.

Στο διάγραμμα 4.2, όπου απεικονίζεται η συγκέντρωση της γλυκόζης κατόπιν επεξεργασίας με 0.75%v/v H_2SO_4, παρατηρούμε ότι η ποσότητα που ανακτάται είναι μικρότερη σε σύγκριση με την αντίστοιχη του πειράματος 1. Αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι το οξύ καταστρέφει τα σάκχαρα που έχουν απελευθερωθεί στο υγρό κλάσμα από την άμορφη κυτταρίνη εμποδίζοντας τα να δημιουργήσουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Η καμπύλη ακολουθεί αντίστοιχη πορεία με του πειράματος 1 δηλαδή κατακόρυφη αύξηση στο χρονικό διάστημα 0-0.25h, αύξηση της τάξης του 17% μέχρι τις 3h, όπου και εμφανίζεται η μέγιστη συγκέντρωση της γλυκόζης, και μηδαμινή μείωση της τάξης του 1% μέχρι τη λήξη του πειράματος. Διαπιστώνεται στο σημείο αυτό ότι ο σχηματισμός των παραπροϊόντων γίνεται στην τελευταία μισή ώρα του πειράματος με αποτέλεσμα ο ρόλος τους να είναι ασήμαντος.

Στο διάγραμμα 4.3 παρουσιάζεται η καμπύλη συγκέντρωσης της γλυκόζης του τρίτου πειράματος. Στο συγκεκριμένο πείραμα το δείγμα άχυρου που χρησιμοποιήθηκε ήταν κονιορτοποιημένο με διάμετρο κόκκων 0.25mm. Η ενεργή επιφάνεια ήταν μεγαλύτερη με αποτέλεσμα την διευκόλυνση της δράσης του οξέος για τη διάσπαση των μακρομορίων της κυτταρίνης, με σκοπό την απελευθέρωση γλυκόζης. Η αποδέσμευση της γλυκόζης γίνεται από την άμορφη κυτταρίνη καθώς σε τόσο ήπιες συνθήκες όπως των προκειμένων πειραμάτων η διάσπαση της κρυσταλλωμένης κυτταρίνης προς την απελευθέρωση της γλυκόζης είναι σχεδόν αδύνατη. Η μέγιστη ποσότητα γλυκόζης ανακτάται στις 2h ενώ μέχρι τη λήξη του πειράματος ο σχηματισμός και το έργο των παραπροϊόντων είναι φανερά στο διάγραμμα καθώς παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης της γλυκόζης κατά 10%.

Στο διάγραμμα 4.4 παρατηρείται μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης στο χρονικό διάστημα 0.25-2.5h της τάξης του 33%. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί ως εξής: Το νερό στην αρχή του πειράματος (0-0.25h) λειτούργησε σαν επανακρυσταλλοποιητής της άκρως άμορφης κυτταρίνης βοηθώντας με τον τρόπο αυτό στην αύξηση της κρυσταλλικότητας. Στη συνέχεια όμως το οξύ βρίσκοντας μεγάλη ενεργή επιφάνεια έδρασε ως αποδεσμευτής της γλυκόζης προκαλώντας αύξηση της συγκέντρωσής της. Την υπόλοιπη 1h μέχρι τη λήξη του πειράματος η γλυκόζη αποδομείται με αποτέλεσμα το σχηματισμό παραπροϊόντων και τη μείωση της συγκέντρωσής της.

5.2 Επεξεργασία με όζον (O_3) για ανάκτηση ποσότητας γλυκόζης

Στο πείραμα αυτό μελετήθηκε η επεξεργασία του άχυρου με O_3 με σκοπό την ανάκτηση ποσότητας γλυκόζης. Η παροχή οξυγόνου (O_2) από τον οζονιστήρα σύμφωνα με τη βιβλιογραφία θα έπρεπε να ήταν 7L/min. Στο συγκεκριμένο πείραμα, εξ αιτίας των συσκευών που διατέθηκαν για την πραγματοποίηση του, η παροχή αυτή δημιουργούσε μεγάλη πίεση στον αντιδραστήρα και καθιστούσε επικίνδυνη και αναποτελεσματική την εξέλιξη του με αποτέλεσμα να προτιμηθεί παροχή O_2, 5L/min. Η αναλογία άχυρου απιονισμένου νερού διατηρήθηκε, όπως και στα προηγούμενα πειράματα, στο 1/15. Στα πρώτα 30min του πειράματος η ανάδευση του μίγματος γινόταν κυρίως από τον αέρα. Στην συνέχεια το μίγμα ομογενοποιήθηκε και ξεκίνησε η πρέπουσα λειτουργία του μαγνήτη.

Η μέτρηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης πραγματοποιήθηκε με το ανακλασίμετρο RQflex 10 της Merck.

Στο διάγραμμα 4.5 απεικονίζεται η συγκέντρωση της γλυκόζης, σε g/L, συναρτήσει του χρόνου, σε h. Παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη ποσότητα γλυκόζης απελευθερώνεται την πρώτη 0.5h του πειράματος, στη συνέχεια στο χρονικό διάστημα 0.5-2.5h η συγκέντρωσή της αυξάνεται σε μικρό βαθμό της τάξης του 13% και τέλος μέχρι τη λήξη του η συγκέντρωση μειώνεται ελάχιστα κατά 0.004g/L. Η πορεία της καμπύλης οφείλεται στο γεγονός ότι το χρονικό διάστημα 0-0.5h το O_3 που εισέρχεται στον αντιδραστήρα παράγει έργο αυξάνοντας σημαντικά και απότομα την ποσότητα της γλυκόζης που αποδεσμεύεται από την κυτταρίνη. Στη συνέχεια όμως παρατηρείται στις παγίδες ιωδιούχου καλίου (KI) ότι η ποσότητα O_3 που περιέχουν, η οποία ισούται με την ποσότητα O_3 που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα, είναι ίση με εκείνη που εισέρχεται σε αυτόν. Αυτό σημαίνει ότι μετά την 0.5h δεν αντιδρά καθόλου το εισερχόμενο O_3 παρά μόνο το ήδη υπάρχον στον αντιδραστήρα προκαλώντας αυτήν την μικρή αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης. Στην τελευταία 0.5h του πειράματος η μείωση της συγκέντρωσης φανερώνει το σχηματισμό και τη δράση των παραπροϊόντων.

5.3 Επεξεργασία με θειικό οξύ (H_2SO_4) για ανάκτηση ποσότητας ξυλόζης

Στην τελευταία σειρά πειραμάτων έγινε προσπάθεια να καταμετρηθεί η ποσότητα της ξυλόζης που αποδεσμεύεται από την ημικυτταρίνη, κατόπιν επεξεργασίας με διαφορετικές συγκεντρώσεις H_2SO_4, σε διάμετρο κόκκων άχυρου 0.5mm και 0.25mm. Εάν εξαιρεθούν οι δύο νέες συγκεντρώσεις H_2SO_4 (1.5%v/v και 3%v/v) που προστέθηκαν και τα χρονικά διαστήματα που γινόταν λήψη του δείγματος, οι σταθερές συνθήκες επεξεργασίας παρέμειναν ίδιες με αυτές των τεσσάρων πρώτων πειραμάτων.

Η μέτρηση της συγκέντρωσης της ξυλόζης πραγματοποιήθηκε με τη φωτομετρική μέθοδο του δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS) [Miller, 1959]. Η μέθοδος στηρίζεται στην αναγωγή του 3.5 δινιτροσαλικυλικού οξέος προς 3-αμινο-5-νιτροσαλικυλικό οξύ, παρουσία NaOH και την ταυτόχρονη οξείδωση της ξυλόζης προς ξυλονικό οξύ [Miller, 1959].

Για την εφαρμογή της μεθόδου DNS χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο. Το όργανο λειτουργεί με τη διάβαση μιας ακτίνας φωτός μέσω ενός δείγματος και τη μέτρηση της έντασής του που φθάνει στον ανιχνευτή. Συνεπώς είναι δυνατή η κατασκευή καμπύλης αναφοράς όπου στον άξονα τον x είναι οι γνωστές συγκεντρώσεις, σε g/L και στον άξονα των y σημειώνονται οι απορροφήσεις όπως δίνονται από το όργανο (εκφράζουν το ποσοστό ακτινοβολίας που απορροφάται ή διέρχεται). Με τον τρόπο αυτό δημιουργήθηκε η καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου, η οποία ήταν απαραίτητη για τον συσχετισμό της απορρόφησης με την συγκέντρωση ξυλόζης του δείγματος, μέσω της εξίσωσης της ευθείας.

Όπως παρατηρούμε στο διάγραμμα 4.7 η εξίσωση της ευθείας έχει συντελεστή ακριβείας πολύ κοντά στη μονάδα. Το γεγονός αυτό φανερώνει ότι η αναγωγή της απορρόφησης του δείγματος σε συγκέντρωση ξυλόζης θα είναι μεγάλης ακριβείας.

Στο διάγραμμα 4.8 παρουσιάζεται η καμπύλη συγκέντρωσης ξυλόζης του πρώτου πειράματος. Παρατηρείται ότι ακόμη και στη λήξη του πειράματος η ποσότητα ξυλόζης που αποδεσμεύτηκε από την ημικυτταρίνη είναι μικρή ενώ η καμπύλη εξακολουθεί να έχει αύξουσα πορεία μέχρι το τέλος. Το γεγονός αυτό φανερώνει ότι δεν έχει απελευθερωθεί όλη η ποσότητα της ξυλόζης μέσα στις 3h. Οι συνθήκες του πρώτου πειράματος ήταν πολύ ήπιες με συνέπεια να είναι αναποτελεσματικές και η επεξεργασία να καθίσταται χρονοβόρα.

Στο διάγραμμα 4.9 παρατηρείται ότι αυξάνοντας την συγκέντρωση του H_2SO_4 σε 0.75% v/v, η ποσότητα ξυλόζης που απελευθερώνεται αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό σε σύγκριση με το πρώτο πείραμα και την επεξεργασία με 0.5% v/v H_2SO_4. Στην συγκεκριμένη περίπτωση από την 1h του πειράματος η ξυλόζη που ανακτάται είναι ίση με εκείνη στις 3h του πρώτου πειράματος. Παρόλη την αυξημένη ποσότητα της ανακτώμενης ξυλόζης, στα πειράματα που ακολουθούν παρατηρείται ακόμη μεγαλύτερη συγκέντρωση με αποτέλεσμα οι προκείμενες συνθήκες επεξεργασίας να θεωρούνται ανεπαρκείς για τη μέγιστη ανάκτηση ξυλόζης.

Στο διάγραμμα 4.10 παρατηρείται ότι η ανακτώμενη ποσότητα ξυλόζης φτάνει σε ικανοποιητικές και εκμεταλλεύσιμες συγκεντρώσεις για τη ζύμωσή και την δημιουργία βιοαιθανόλης.

Στο διάγραμμα 4.11 παρατηρείται ότι στην 1h του πειράματος η ξυλόζη που απελευθερώνεται είναι μεγάλης ποσότητας. Στη συνέχεια όμως εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης οξέος (3%v/v) δημιουργούνται παραπροϊόντα που καταστρέφουν τα απελευθερωμένα σάκχαρα μειώνοντας την συγκέντρωσή τους μέχρι τη λήξη του πειράματος περίπου στο αρχικό στάδιο. Διαπιστώνεται στο σημείο αυτό ότι μεγάλη συγκέντρωση οξέος επιφέρει ανεπιθύμητα αποτελέσματα κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Στο διάγραμμα 4.12 παρουσιάζεται η καμπύλη συγκέντρωσης ξυλόζης κάτω από τις ίδιες συνθήκες με το πρώτο πείραμα της σειράς αυτής με τη διαφορά ότι στο συγκεκριμένο η διάμετρος των κόκκων του άχυρου είναι 0.25mm. Συγκρίνοντας τις δύο καμπύλες διαπιστώνεται ότι υποδιπλασιάζοντας το μέγεθος των κόκκων του άχυρου η ποσότητα της ξυλόζης που απελευθερώνεται από την ημικυτταρίνη κατόπιν επεξεργασίας με H_2SO_4 αυξάνεται κατά 15%. Καθώς όμως οι συνθήκες του πειράματος είναι πολύ ήπιες η ανακτώμενη ξυλόζη δεν είναι επαρκής για την περαιτέρω επεξεργασία της σε βιοαιθανόλη.

Στο διάγραμμα 4.13 διαπιστώνεται αντίστοιχα με το διάγραμμα 4.9 ότι μία μικρή αύξηση της συγκέντρωσης του H_2SO_4 επιφέρει ικανοποιητική αύξηση στην ποσότητα της ξυλόζης που αποδεσμεύεται. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το γεγονός ότι το άχυρο είναι αλεσμένο στο μισό του πειράματος 1, διευκολύνει ακόμη περισσότερο τη δράση του H_2SO_4.

Στο διάγραμμα 4.14 απεικονίζεται η μεγαλύτερη συγκέντρωση ξυλόζης. Οι συνθήκες επεξεργασίας ήταν οι κατάλληλες προκειμένου να αποδεσμευτεί όσο το δυνατό μεγαλύτερη ποσότητα ξυλόζης από την ημικυτταρίνη. Η συγκέντρωση του H_2SO_4 στο 1.5%v/v και το μέγεθος των κόκκων του άχυρου στα 0.25mm κατέστησαν το προκείμενο πείραμα το αποδοτικότερο της σειράς. Η ξυλόζη των 15.06g/L σε 3h είναι μία πολύ ικανοποιητική ποσότητα σε χρόνο επαρκή ώστε να μην μετατρέπεται η μέθοδος σε χρονοβόρα, ενεργειακά απαιτητική και αντιοικονομική.

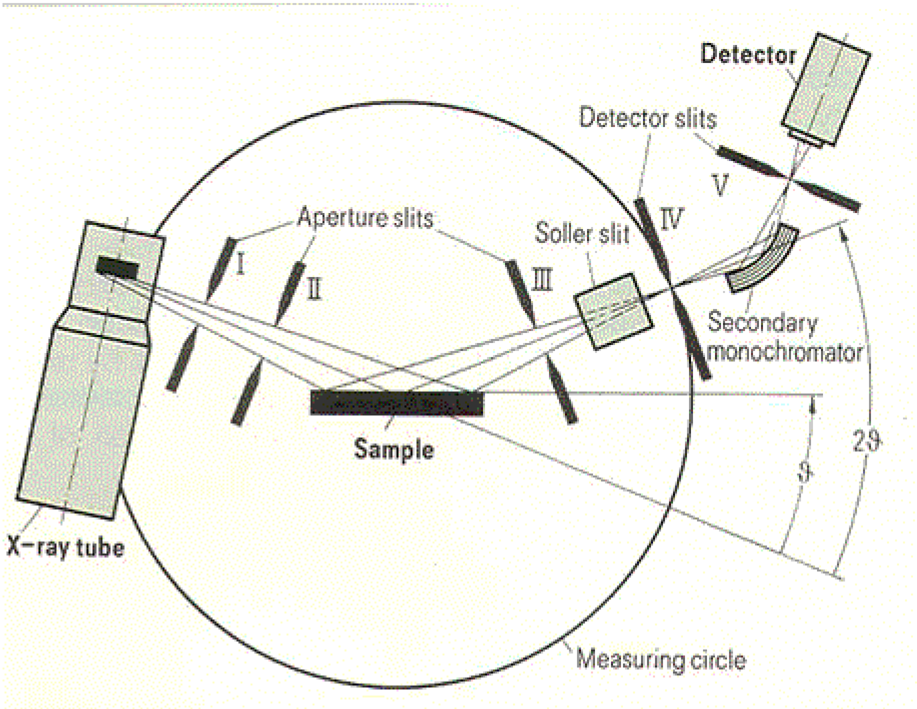
Στο διάγραμμα 4.15 παρουσιάζεται η καμπύλη συγκέντρωσης της ξυλόζης του τελευταίου πειράματος της σειράς. Παρατηρείται έντονη αύξηση της συγκέντρωσης μέσα στην 1h του πειράματος ενώ στη συνέχεια έντονη πτώση αυτής. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση H_2SO_4 (3%v/v) που προκαλεί την καταστροφή των σακχάρων και τη δημιουργία παραπροϊόντων τα οποία συντελούν σε αυτήν.

5.4 Μέτρηση κρυσταλλικότητας

Προκειμένου να διαπιστωθεί εάν η επεξεργασία με H_2SO_4 και O_3 ήταν αποτελεσματικές στη μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης πραγματοποιήθηκε μέτρηση της κρυσταλλικότητας στο στερεό κλάσμα του διαλύματος. Μετρήθηκαν τέσσερα δείγματα ώστε να γίνει σύγκριση μεταξύ των μεθόδων επεξεργασίας και της απόδοσής τους στο κομμάτι αυτό.
Η μέτρηση της κρυσταλλικότητας πραγματοποιήθηκε με περιθλασίμετρο ακτίνων Χ. Το περιθλασίμετρο ακτινών Χ ή X.R.D (X-Ray power Diffraction) βασίζεται στην περίθλαση των ακτινών Χ που προκαλείται από τα περιθλαστικά κέντρα του κρυστάλλου (τη θέση των ιόντων στο κρυσταλλικό πλέγμα). Οι ακτίνες Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με εύρος μηκών κύματος από 10nm έως 0,1nm (από τα 10nm έως το 1nm ονομάζονται μαλακές ακτίνες Χ διότι είναι μικρής διεισδυτικής ικανότητας). Παράγονται όταν ηλεκτρόνια από ένα θερμαινόμενο νήμα

επιταχυνθούν με διαφορά δυναμικού V και συγκρουσθούν σε μεταλλικό στόχο, συνήθως από χαλκό, βολφράμιο ή μολυβδένιο (Εικόνα 5.1). [Γλαύκος, 2009]

Εικόνα 5.1: Διάταξη παραγωγής ακτίνων Χ (Γλαύκος, 2009)



Στην προκειμένη περίπτωση μέτρησης της κρυσταλλικότητας οργανικού δείγματος το μεταλλικό πλαίσιο μέσα στο οποίο τοποθετούταν το δείγμα προκαλούσε λανθασμένες μετρήσεις με αποτέλεσμα να αντικατασταθεί από πλαστικό και να συνεχιστεί ομαλά η μέτρηση.

Στα διαγράμματα απεικονίζεται η μέτρηση της κρυσταλλικότητας εκφρασμένη σε ένταση, σε cps, συναρτήσει των γωνιών 2θ CuKa.

Στο διάγραμμα 4.18 απεικονίζεται η διάγραμμα ακτινών Χ του αρχικού ανεπεξέργαστου δείγματος. Παρατηρείται ότι είναι αρκετά κρυσταλλωμένο πράγμα που φαίνεται από το πάχος στο μέσο ανάκλασης. Αυτό σημαίνει ότι η κυτταρίνη στο ανεπεξέργαστο δείγμα αλεσμένο σε 0.25mm είναι καλά κρυσταλλωμένη.

Στο διάγραμμα 4.19 απεικονίζεται η κρυσταλλικότητα του επεξεργασμένου δείγματος 0.5mm με 0.5%v/v H_2SO_4. Παρατηρείται ότι το συγκεκριμένο δείγμα είναι λιγότερο κρυσταλλωμένο απ’ ότι το αρχικό. Αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια του πειράματος η επαφή του άχυρου με το νερό κρυσταλλοποίησε εν μέρει την άμορφη κυτταρίνη αλλά όχι σε άκρως κρυσταλλική μορφή με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται το στερεό κλάσμα του διαλύματος λιγότερο κρυσταλλωμένο. Αναμενόμενο θα ήταν το στερεό κλάσμα του διαλύματος να είναι καλύτερα κρυσταλλωμένο από το αρχικό καθώς σύμφωνα με τους Kim & Holtzapple (2006) όταν αφαιρείται το άμορφο κομμάτι της κυτταρίνης παραμένει το έντονα κρυσταλλωμένο με αποτέλεσμα το δείγμα να παρουσιάζει μεγαλύτερο δείκτη κρυσταλλικότητας.

Στο διάγραμμα 4.20 απεικονίζεται η κρυσταλλικότητα του επεξεργασμένου άχυρου με O_3. Παρατηρείται ότι σε σύγκριση με το ανεπεξέργαστο δείγμα δεν υπάρχουν διαφορές. Αυτό σημαίνει ότι το O_3 σαν επεξεργασία αποφέρει σχεδόν μηδαμινά αποτελέσματα στη μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης.

Στο διάγραμμα 4.21 απεικονίζεται η κρυσταλλικότητα του επεξεργασμένου άχυρου με 1.5% H_2SO_4. Κάτω από αυτές τις συνθήκες παρατηρούμε ότι το στερεό κλάσμα παρουσιάζεται εντονότερα κρυσταλλωμένο απ ότι το αρχικό φανερώνοντας την επίδραση του οξέος όχι μόνο στο άμορφο αλλά και στο κρυσταλλικό τμήμα της κυτταρίνης. Διαπιστώνεται λοιπόν ότι η συγκεκριμένη επεξεργασία είναι η αποδοτικότερη στην μέγιστη ανάκτηση των ζυμώσιμων σακχάρων του άχυρου, προς την παραγωγή βιοαιθανόλης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα πειράματα επεξεργασίας του άχυρου με θειικό οξύ (H_2SO_4) και όζον (O_3) που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία μπορούν να εξαχθούν τα παρακάτω συμπεράσματα:

1. Από την πρώτη σειρά πειραμάτων, συμπεραίνεται ότι οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα προκείμενα πειράματα δεν είναι αποτελεσματικές για την ανάκτηση ικανοποιητικής ποσότητας γλυκόζης. Τα μακρομόρια της κυτταρίνης αποτελούνται από διαδοχικά τμήματα κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών με το μεγαλύτερο ποσοστό γλυκόζης να βρίσκεται δεσμευμένο στην κρυσταλλική κυτταρίνη. Όμως, υπό αυτές τις συνθήκες η δυνατότητα απελευθέρωσης της περιορίζεται στην άμορφη κυτταρίνη, αποφέροντας έτσι μικρές συγκεντρώσεις γλυκόζης.
Σαν λύση προτείνεται η αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία είναι η κύρια παράμετρος επίδρασης στην διάσπαση της κρυσταλλικής κυτταρίνης, σε συνδυασμό με αύξηση της πίεσης. Για την εφαρμογή και την αποτελεσματικότητα της λύσης αυτής απαραίτητη προϋπόθεση είναι ο κατάλληλος εργαστηριακός εξοπλισμός.

2. Η επεξεργασία με O_3 δεν απέφερε σημαντικές συγκεντρώσεις γλυκόζης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι πρόκειται για μία ήπια μέθοδο η οποία εστιάζει κυρίως στη διάσπαση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης από το άχυρο και όχι τόσο στην μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης. [Balat, 2009\ Taherzadeh et al., 2008] Επίσης στην οζόνωση ουσιαστικός παράγοντας για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι το ποσοστό του νερού στην πρώτη ύλη. Η βέλτιστη περιεκτικότητα είναι 30% και επιδρά σημαντικά στη διαλυτοποίηση των ινών καθώς αντιστοιχεί στο σημείο κορεσμού τους [Taherzadeh et al., 2008]. Στη συγκεκριμένη εργασία ο παράγοντας αυτός δεν μελετήθηκε εκτενώς και ίσως η ρύθμιση του θα ήταν μία πιθανή λύση για την καλύτερη απόδοση της οζόνωσης. Επιπλέον η μείωση του μεγέθους του άχυρου καθώς και η αυξημένη συγκέντρωση O_3 στη ροή του αερίου ίσως είχαν θετικότερα αποτελέσματα όσον αφορά την ανακτώμενη ποσότητα γλυκόζης.

3. Από την τελευταία σειρά πειραμάτων, συμπεραίνεται ότι η μέγιστη ποσότητα ξυλόζης ανακτάται κατόπιν επεξεργασίας με 1.5% H_2SO_4 και με διάμετρο κόκκων 0.25mm. Η ημικυτταρίνη είναι προσβάσιμη σε ήπιες συνθήκες με αποτέλεσμα τα πειράματα αυτής της σειράς να είναι αποδοτικότερα απ' ότι της πρώτης. Με χρήση υψηλότερης συγκέντρωσης H_2SO_4 προκαλείται έντονη ανάκτηση ξυλόζης στην αρχή του πειράματος αλλά γρήγορη καταστροφή της στη συνέχεια, ενώ με χαμηλότερη συγκέντρωση η μέθοδος καθίσταται χρονοβόρα και ενεργειακά απαιτητική. Αύξηση της θερμοκρασίας και σε αυτήν την περίπτωση θα προκαλούσε θετικότερα αποτελέσματα.

4. Η μέθοδος μέτρησης της γλυκόζης είναι μία αξιόπιστη μέθοδος εύκολη και γρήγορη. Για αναλυτικότερα αποτελέσματα στην περιεκτικότητα του υγρού κλάσματος σε σάκχαρα προτείνεται η μέθοδος HPLC η οποία παρουσιάζει όλα τα είδη σακχάρων που βρίσκονται στο δείγμα.

5. Η μέθοδος μέτρησης της ξυλόζης είναι και αυτή αξιόπιστη. Εμπεριέχει όμως τον κίνδυνο σφάλματος κατά τη διαδικασία της φωτομέτρησης του δείγματος. Εάν το δείγμα περιέχει μεγάλη συγκέντρωση ξυλόζης με συνέπεια μεγάλη απορρόφηση το φασματοφωτόμετρο ενδέχεται να μην παρουσιάζει ακρίβεια στις μετρήσεις. Το πρόβλημα αυτό επιλύεται εύκολα με αραίωση του δείγματος.

6. Γενικά, με την αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης, την περαιτέρω άλεση του άχυρου και την αύξηση της αναλογίας άχυρου απιονισμένου νερού από 1/15 σε 1/10 όπως συνηθίζεται, η ανακτώμενη ποσότητα των σακχάρων θα ήταν αυξημένη. Για την επίτευξη όμως των προαναφερθέντων είναι απαραίτητος ο κατάλληλος εργαστηριακός εξοπλισμός, ο οποίος δεν ήταν διαθέσιμος κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας. Κάτω από αυτές τις συνθήκες έγιναν οι βέλτιστες επιλογές πειραμάτων επιφέροντας τα βέλτιστα αποτελέσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία:

Γλαύκος Ε.Γ. (2009), «Ιζηματολογική Γεωχημική και Ορυκτολογική Μελέτη των Επιφανειακών Ιζημάτων του Όρμου Ιτέας» Διπλωματική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη

Δρίτσας Α., Κόγιου Π. (2008), «Η Χρήση Βιοκαυσίμων (Βιοντίζελ και Βιοαιθανόλης) στον Τομέα των Μεταφορών», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Λάμπρου Α. (2008), «Τα βιοκαύσιμα στη Μέση Εκπαίδευση» Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

Μαντάνης Γ.Ι., Φιλίππου Ι.Λ. (1998), «Μεταβολές κατά τη Θερμική Αποικοδόμηση του Ξύλου» Ινστιτούτο Δασικών Ερευνών Θεσσαλονίκης (ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε.), Τμήμα Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

Μπεζεργιάννη Σ., Λάππας Α., Βουτετάκης Σ., Βασάλος Ι. (2006), «Βιοκαύσιμα και Βιοδιυλιστήρια», Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (Ι.Τ.ΧΗ.Δ.), Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ)

Παπανικολάου Β. (2006), «Μέθοδοι και Υλικά Ακινητοποίησης Βιοκαταλυτών για την Παραγωγή Καύσιμης και Βιομηχανικής Αλκοόλης σε Βιοαντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου» Ερευνητική Εργασία Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών

Τζημόπουλος Β. (2009), «Παραγωγή βιοαιθανόλης» Διπλωματική Εργασία, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Πολυτεχνική Σχολή Ξάνθης

Τσούτσος Θ. (1990), «Πειραματική και Τεχνικοοικονομική Αξιολόγηση Συστημάτων που Αξιοποιούν Ενεργειακά Κυτταρινούχα Υλικά προς Αιθανόλη» Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

<u>Ξένη Βιβλιογραφία:</u>

Alvira P., Tomas-Pejo E., Ballesteros M., Negro M.J. (2010), «*Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review*», Bioresource Technology, 101, p.4851-4861

Balat M. (2010), «*Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review*», Energy Conversion and Management, 52, p.858-875

Ballesteros I., Negro M.J., Oliva J.M., Cabanas A., Manzanares P., Ballesteros M. (2006), «*Ethanol production from steam-explosion pretreated wheat straw*». Applied Biochemistry & Biotechnology, 130, p.496–508

Cara, C., Ruiz, E., Oliva, J.M., Sαez, F., Castro, E., (2008), «*Conversion of olive tree biomass into fermentable sugars by dilute acid pretreatment and enzymatic saccharification*», Bioresource Technology, 99, p.1869–1876

Carvalheiro F., Duarte L.C., Girio F.M. (2008), «*Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments*», Journal of Scientific and Industrial Research, 67, p.849–864

Fan L.T., Gharpuray M.M., Lee Y.H., (1987), «*In: Cellulose Hydrolysis Biotechnology Monograph*s», Springer, Berlin, p.57

Greenberg A.E., Clesceri L.S., Eaton A.D. (1992), «*Standard methods for the examination of water and wastewater*», 18th edition

Harris J., Baker A., Zerbe J. (1984), «*Two-stage dilute sulfuric acid hydrolysis of hardwook for ethanol production*», Energy Biomass Wastes, 8, p.1151-1170

Hashem A.M., Rashad M.M. (1993), «*Production of ethanol by yeasts grown on hydrolyzate of Egyptian potato*», Egypt Journal of Food Science, 21, p.171-180

Horton G.L., Rivers D.B., Emert G.H. (1980), «*Preparation of cellulosics for enzymatic conversion*», Industrial & Engineering Chemistry Product Research,79, p.422-429

Kim S., Holtzapple M.T. (2006), «*Effect of structural features on enzyme digestibility of corn stover*», Bioresource Technology, 97, p.583-591

Kumar P., Barrett D.M., Delwiche M.J., Stroeve P. (2009), «*Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production*», Industrial & Engineering Chemistry Research**,** p.3713–3729

Kurakake M., Ide N., Komaki T. (2007), «*Biological pretreatment with two bacterial strains for enzymatic hydrolysis of office paper*», Current Microbiology, 54, p.424-428

Leustean I. (2009), «*Bioethanol from lignocellulosic materials*», Journal of Agroalimentary Processes and Technologies, 15, p.94–101

McMillan J.D., Himmel M.E., Baker J.O., Overend R.P. (1994), «*Pretreatment of lignocellulosic Biomass*», Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production, ACS Symposium Series 566, American Chemical Society, Washington, p.292–324.

Miller G.L. (1959), «*Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar*», Pioneering Research Division, Quartermaster Research and Engineering Center, Natick, Mass

Negro M.J., Manzanares P., Ballesteros I., Oliva J.M., Cabanas A., Ballesteros M. (2003), «*Hydrothermal pretreatment conditions to enhance ethanol production from poplar biomass*», Applied Biochemistry and Biotechnology, 105, p.87–100

Pan X., Gilkes N., Saddler J.N. (2006), «*Effect of acetyl groups on enzymatic hydrolysis of cellulosic substrates*», Holzforschung, 60, p.398–401

Saha, B.C., Iten, L.B., Cotta, M.A., Wu, Y.V. (2005), «*Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol*», Process Biochemistry, 40, p.3693–3700

Sarantopoulos Y. (2011), «*Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Environmental & Sanitary Engineering*», Department of Environmental Engineering, Technical University of Crete, Chania

Sassner P., Martensson C.G., Galbe M., Zacchi G. (2008), «*Steam pretreatment of H_2SO_4-impregnated Salix for the production of bioethanol*», Bioresource Technology, 99, p.137–145

Shafizadeh F., Lai Y.Z., (1975). «*Thermal degradation of 2-deoxy-Darabino-hexonic acid and 3-deoxy-D-ribo-hexono-1,4-lactone*», Carbohydrate Research, 42, p.39–53

Sherrard E., Kressman F. (1945), «*Review of processes in the United States prior to World War II*», Industrial & Engineering Chemistry Research, 37, p.5-8

Silverstein R.A., Chen Y., Sharma-Shivappa R.R., Boyette M.D., Osborne J. (2008), «*A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks*», Bioresource Technology, 98, p.3000–3011

Sivers M.V., Zacchi G. (1995), «*A techno-economical comparison of three processes for the production of ethanol from pine*», Bioresource Technology, 51, p.43－52.

Sun Y., Cheng J. (2002), «*Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*», *Bioresource Technology*, 83, p.1–11

Taherzadeh M.J., Karimi K. (2008), «*Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review*», International Journal of Molecular Sciences, 9, p.1621–1651

Taherzadeh M.J., Karimi K. (2007), «*Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review*», BioResources, 2, p.472–99

Taniguchi M., Suzuki H., Watanabe D., Sakai K., Hoshino K., Tanaka T. (2005), «*Evaluation of pretreatment with Pleurotus ostreatus for enzymatic hydrolysis of rice straw*», Journal of Bioscience and Bioengineering, 100, p.637-643

Tsoutsos T., Bethanis D. (2011), «Optimization of the dilute acid hydrolyzator for cellulose-to-bioethanol saccharification», Energies, 4, p.1601-1623

Yaman S. (2004) «*Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks*», Energy Conversion and Management, 45, p.651–671

Zheng Y., Pan Z., Zhang R. (2009), «*Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production*», International Journal of Agricultural & Biological Engineering, 2, p.51–68

Zhu J.Y., Wang G.S., Pan X.J., Gleisner R. (2008), «*The status of and key barriers in lignocellulosic ethanol production: a technological perspective*», International Conference on Biomass Energy Technologies, Guangzhou, China

Σελίδες στο διαδίκτυο:

www.chemist.gr/2011/01/4528

www.biofuelsdigest.com