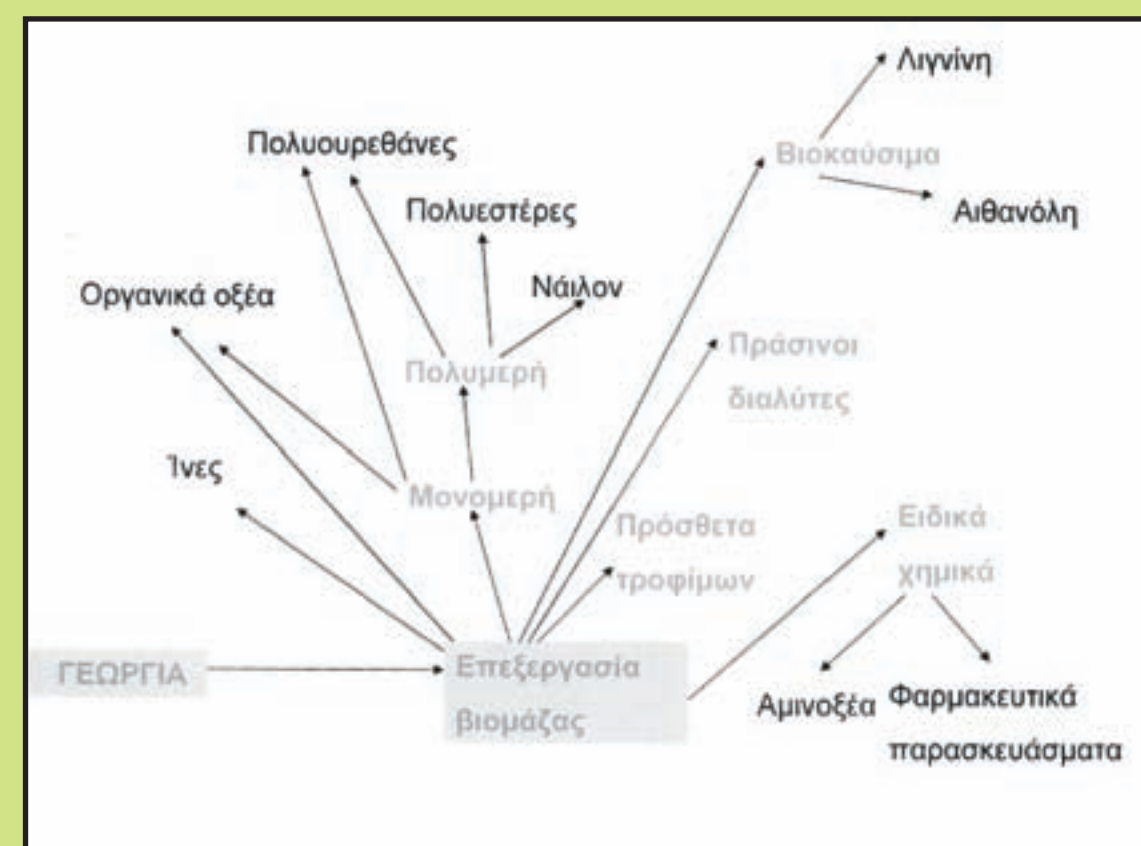
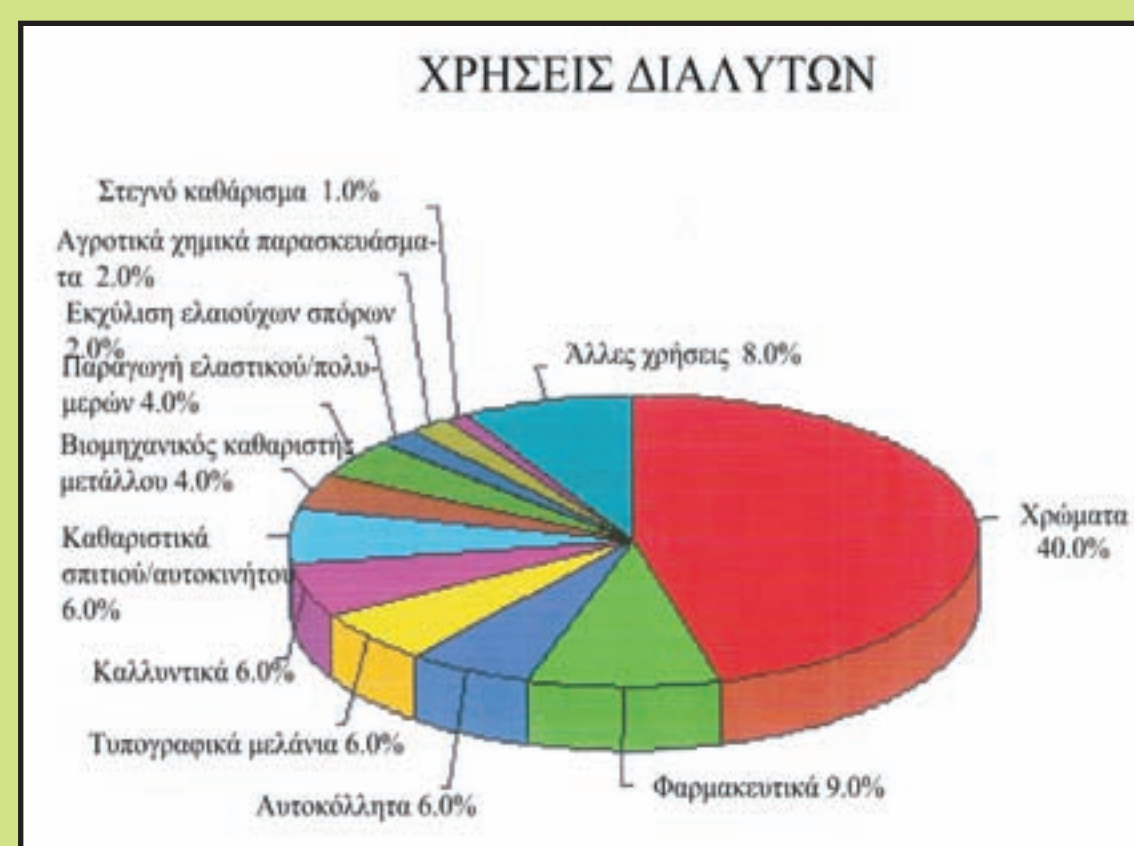


ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ. ΔΙΑΛΥΤΕΣ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ

A. I. Μαρούλης, Κ.Χατζηαντωνίου, Γ.Τζελέπης
Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Χημείας
e-mail : apm@auth.gr, gtzelepi@hol.gr

Εισαγωγή - Περίληψη

Στη βιομηχανία, στην έρευνα και στην καθημερινή ζωή είναι γνωστή και προφανής η χρήση των διαλυτών. Οι περισσότεροι διαλύτες είναι τοξικοί, εύφλεκτοι, επικινδυνοί για την υγεία του ανθρώπου και το περιβάλλον. Διαλύτες που μπορούν να αντικαταστήσουν τους συμβατικούς είναι οι προερχόμενοι από βιομάζα και αποτελούν μια από τις κύριες ομάδες των Πρασίνων διαλυτών. Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται οι σημαντικότεροι διαλύτες από βιομάζα, οι παρασκευές και οι χρήσεις τους.



Βιομάζα είναι κάθε οργανικό υλικό με βασικό συστατικό τον άνθρακα που είναι διαθέσιμο σε ανανεώσιμη ή επαναλαμβανόμενη βάση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αντί των ορυκτών πρώτων υλών, για την παραγωγή θερμότητας ή γενικότερα ενέργειας καθώς και βιομηχανικών και καταναλωτικών χημικών προϊόντων. Η βιομάζα μπορεί να προέρχεται από τη γεωργική, τη δασική, την κτηνοτροφική (περιττώματα όχι πρωτεΐνες) και τη θαλάσσια παραγωγή καθώς και τα υπολείμματα τους. Επίσης μπορεί να προέλθει από βιομηχανικά και αστικά υπολείμματα.

Η βιομάζα η προερχόμενη από τη φυτική παραγωγή αποτελείται από την κυπαρίνη, την ημικυπαρίνη και τη ληγνίνη. Με την υδρόλυση της βιομάζας διασπώνται οι μακριές αλυσίδες κυπαρίνης και ημικυπαρίνης σε απλά σάκχαρα. Η ζύμωση συνιστά μια σύνθετη αλληλουχία αντιδράσεων, που μετατρέπει τα σάκχαρα σε έναν μεγάλο αριθμό προϊόντων που εξαρτώνται από τα συγκεκριμένα ένζυμα που θα καταλύσουν τις αντιδράσεις.



Γαλακτικός αιθυλεστέρας

Ο Γαλακτικός αιθυλεστέρας ή Γαλακτικό αιθύλιο ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) είναι ένας μονοβασικός εστέρας. Είναι διαυγές, άχρωμο υγρό με υψηλή τάση ατμών 1.2 mm Hg στους 34° C και σημείο βρασμού 154° C.

Παρασκευή και χρήσεις Γαλακτικού Αιθυλεστέρα

Ο Γαλακτικός αιθυλεστέρας λαμβάνεται από : α) Υδρόλυση της λιγνοκυταρίνης και ταυτόχρονη ζύμωση των σακχάρων που προκύπτουν από μίγμα ενζύμων και εν συνεχεία καθαρισμό του γαλακτικού οξέος με ηλεκτροδιαίλυση και τέλος εστεροποίησή του προς Γαλακτικό Αιθυλεστέρα. β) Ζύμωση σακχάρων και παραλαβή του γαλακτικού αιθυλεστέρα με απόσταξη. γ) Ζύμωση σακχάρων με ταυτόχρονη απομάκρυνση του γαλακτικού οξέος από τον αντιδραστήρα της ζύμωσης και εστεροποίηση αυτού παρουσία ενζύμου. Οι γαλακτικοί εστέρες βρίσκουν βιομηχανική εφαρμογή ως διαλύτες σε μελάνια, ειδικά επιστρώματα, καθαριστικά και ειδικότερα οι δοκιμές έχουν δείξει ότι ο γαλακτικός αιθυλεστέρας είναι ένας άριστος διαλύτης για λάδια σιλικόνης, για λίπη, για αιώρημα λιθίου, δακτυλικά απότυπώματα, μελάνια σχεδίου και γράσο.

Μεθυλεστέρας σόγιας

Ο Μεθυλεστέρας σόγιας είναι μίγμα μεθυλικών εστέρων με 16 και 18 άτομα άνθρακα.

Παρασκευή και χρήσεις Μεθυλεστέρα σόγιας

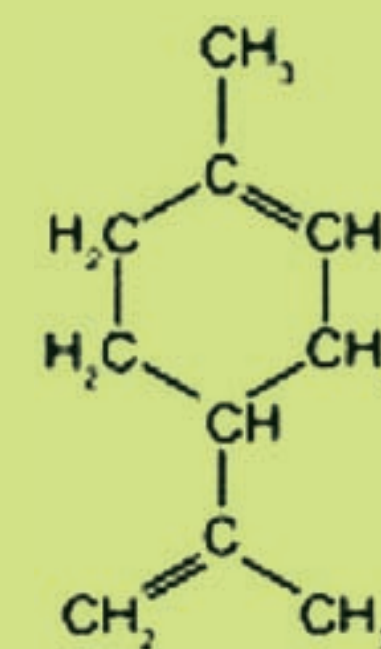
Για την παραγωγή των μεθυλεστέρων από έλαια και λίπη, χρησιμοποιούνται δύο συνθετικοί τρόποι: α) μετεστεροποίηση του ελαίου σόγιας με μεθανόλη παρουσία οξίνου ή βασικού καταλύτη, και β) μετατροπή του ελαίου σόγιας προς λιπαρά οξέα και εν συνεχεία εστεροποίηση προς μεθυλεστέρες με οξείνη κατάλυση.



Η πλειοψηφία των μεθυλεστέρων παρασκευάζεται με τη μέθοδο της βασικής κατάλυσης. Το έλαιο της σόγιας υπό θέρμανση αντιδρά με μεθανόλη παρουσία κατάλυτη και παράγονται γλυκερίνη και μεθυλεστέρες (biodiesel). Η πρωταρχική χρήση του μεθυλεστέρα σόγιας φαίνεται να είναι τα εναλλακτικά καύσιμα (παραγωγή biodiesel). Ο μεθυλικός εστέρας της σόγιας υπόσχεται να αντικαταστήσει ορισμένους βιομηχανικούς διαλύτες π.χ. χλωριωμένους και φθοριωμένους υδρογονανθράκες. Είναι επίσης, η βάση του Cytosol, ενός προϊόντος, που επιτρέπει την απομάκρυνση κηλίδων πετρελαίου από παράκτιες και νησιωτικές περιοχές. Άλλες εφαρμογές: καθαρισμός μετάλλων, απομάκρυνση ρητινών, διαλύτης μελάνης εκτύπωσης, αφαίρεση κόλλας ετικετών, καθαρισμός Graffiti, βοηθητικό ελεuthέρωσης υλικών από καλούπια και φόρμες (άσφαλτος, τοιμένιο), προστατευτικό διάβρωσης, καθαριστικό μελάνης εκτύπωσης (Ink Zapper).



d - λεμονένιο



Το d - λεμονένιο ($C_{10}H_{16}$) είναι ένα τερπένιο, άχρωμο υγρό με σημείο ζέσεως 175,5 ως 176°C.



Παραλαβή και χρήσεις d-λεμονένιου

Το d-λεμονένιο είναι το σημαντικότερο συστατικό του ελαίου που εξάγεται από το φλοιό των εσπεριδοειδών. Όταν τα εσπεριδοειδή αποξηλώνονται, το έλαιο απομακρύνεται από τον φλοιό και αποσπάζεται για να ανακτηθούν οι ενώσεις, στις οποίες οφείλεται η γεύση και το άρωμα. Ως διαλύτης το d - λεμονένιο μπορεί να αντικαταστήσει ένα ευρύ φάσμα διαλυτών συμπεριλαμβανομένων των ορυκτών ονοπνευμάτων (μεθανόλη), της μέθυλο-αιθυλοκετόνης, του τολουολίου, των αιθέρων της γλυκόλης και φυσικά των φθοριωμένων και χλωριωμένων οργανικών διαλυτών. Οι βιομηχανικές χρήσεις περιλαμβάνουν τον καθαρισμό, απομάκρυνση διαλυτών, την αφαίρεση του λίπους, την απομάκρυνση του κεριού, της κόλλας, του graffiti, την αφαίρεση της σιλικόνης, της πίσσας και του μελανιού.



Παρασκευή και χρήσεις μίγματος διαλυτών από φυκώδη βιομάζα



 Από φυκώδη βιομάζα παρασκευάστηκε μίγμα διαλυτών. Πέντε είδη φυκών του γένους *Dunaliella*, παρήγαγαν με βακτηριακή ζύμωση (*Clostridium pasteurianum*) σε διάλυμα γλυκερίνης 4%, μίγμα διαλυτών (n-βουτανόλη, 1,3 προπανοδιόλη και αιθανόλη). Από ένα λίτρο φυκώδους βιομάζας παράγονται 16 g μίγματος διαλυτών.

Οι αλκοόλες βρίσκουν βιομηχανική εφαρμογή ως διαλύτες στην παρασκευή χρωμάτων, μελανιών, φαρμακευτικών παρασκευασμάτων, αρωμάτων, καθαριστικών οικιακής χρήσης κ.ά.

Παρασκευή και χρήσεις Βιοαιθανόλης

Η παραγωγή της Αιθανόλης από βιομάζα (λιγνοκυτταρίνη) απαιτεί μια φυσικοχημική κατεργασία (επίδραση υδρατμού- υδρόλυση). Στη συνέχεια, τα σάκχαρα που προκύπτουν από την υδρόλυση της βιομάζας ζυμώνονται προς αιθανόλη. Η ζύμωση γίνεται είτε από κάποια γένη μικροβίων ικανών να χρησιμοποιήσουν όλα τα σάκχαρα, που προέκυψαν από την υδρόλυση είτε σε δύο στάδια από διαφορετικούς οργανισμούς που ο καθένας ειδικεύεται στη μετατροπή προς αιθανόλη συγκεκριμένης ομάδας σακχάρων.



Αιθανολη εκτός από λιγνοκυτταρίνη παράγεται και από το καλαμοσάκχαρο. Το καλαμοσάκχαρο παραλαμβάνεται από τα σακχαροκάλαμα ή τα σακχαρότευτλα.

Η αιθανόλη είναι ένας σπουδαίος και ευρέως χρησιμοποιούμενος διαλύτης. Χρησιμοποιείται ως βελτιωτικό της βενζίνης για την αύξηση του αριθμού οκτανίων, αλλά και ως υγρό καύσιμο.



Συμπεράσματα

Οι διαλύτες από βιομάζα είναι μη τοξικοί, βιοδιασπώμενοι και δεν είναι καρκινογόνοι. Δεν καταστρέφουν το όζον και δεν αποτελούν επικίνδυνους ατμοσφαιρικούς ρύπους. Είναι ανανεώσιμοι και ανακυκλώσιμοι οπότε δικαίως κατατάσσονται στους Πράσινους Διαλύτες.



Βιβλιογραφία

1. J.Clark and D. Macquarrie , Handbook on Green Chemistry and Technology, Blackwell Science 2002.
2. Palonen, H. Thomsen, A.B. Tenkanen, M. Schmidt, A.S. and Viikari, L. 2004. Evaluation of wet oxidation pretreatment for enzymatic hydrolysis of softwood. Appl. Biochem. Biotechnol.. Voll. 117.
3. Palonen, H. and Viikari, L. 2004. Role of oxidative enzymatic treatments on enzymatic hydrolysis of lignocellulose. Biotechnol. Bioeneg. In press.
4. J. P. Nakas, M. Schaedle, C. M. Parkinson, C. E. Coonley and S. W. Tanenbaum. System Development for Linked-Fermentation Production of Solvents from Algal Biomass. Appl.Environ.Microbiol.Vol.46,