

Πρόλογος

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος Χημεία και Καθημερινή Ζωή που διδάσκεται στο διαπανεπιστημιακό διατμηματικό μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών «Διδακτική της Χημείας και Νέες Εκπαιδευτικές Τεχνολογίες» (Δι.Χη.Ν.Ε.Τ.), με σκοπό να αναδειχθούν οι δυνατότητες και προοπτικές των φυτικών πρώτων υλών και της βιομάζας γενικότερα στην παραγωγή ανανεώσιμων, βιοαποικοδομήσιμων και φιλικών στον άνθρωπο και το περιβάλλον χημικών προϊόντων. Μέρος του υλικού της εργασίας, παρουσιάστηκε με τη μορφή ανακοινώσεως και ανηρτημένης αφίσας στο 1ο Πανελλήνιο Συμπόσιο με θέμα «Πράσινη Χημεία και Βιώσιμη Ανάπτυξη», που διοργανώθηκε στην Αθήνα στις 27 και 28 Φεβρουαρίου 2004.

Αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω θερμά τους αξιότιμους καθηγητές μου κ. Απόστολο Μαρούλη και κ. Κωνσταντίνα Χατζηαντωνίου-Μαρούλη για την αμέριστη συμπαράσταση, καθοδήγηση, υποστήριξη και βοήθεια που μου πρόσφεραν στη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους αγαπητούς μου συναδέλφους, μεταπτυχιακούς φοιτητές του προγράμματος, για τις ειλικρινείς και εύστοχες παρατηρήσεις τους καθώς και για τη βοήθεια που πρόσφεραν κατά την προετοιμασία και παρουσίαση της εργασίας στη διάρκεια των διαλέξεων του μαθήματος.

Θεσσαλονίκη, 15 Ιουνίου 2004

Περίληψη

Η φυτική παραγωγή, και γενικότερα η βιομάζα, είναι η πιο σημαντική ανανεώσιμη πηγή πρώτων υλών για την παραγωγή ενέργειας και χημικών προϊόντων, ικανή να αντικαταστήσει τις ορυκτές πρώτες ύλες. Αν και η χρήση της βιομάζας είναι επί του παρόντος περιορισμένη, εξαιτίας κυρίως οικονομικών λόγων, φαίνεται ότι μελλοντικά θα αποτελέσει τη λύση για βιώσιμη ανάπτυξη και περιορισμό των προβλημάτων από την αλόγιστη χρήση των ορυκτών πρώτων υλών.

«Πράσινα» βιοπροϊόντα, όπως πολυμερή, διαλύτες, λιπαντικά, συγκολλητικά, επικαλλυπτικά, τασενεργά, φαρμακευτικά, καλλυντικά και άλλα, παράγονται ήδη από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, είναι βιοαποικοδομήσιμα και φιλικά προς το περιβάλλον και ασφαλέστερα και οικονομικότερα των υπάρχοντων προϊόντων που υποκαθιστούν.

Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος	i
Περίληψη	ii
Πίνακας περιεχομένων	iii
1 Παρουσίαση των φυτικών πρώτων υλών	1
1.1 Σύσταση της βιομάζας	8
1.1.1 Σάκχαρα	8
1.1.2 Φυτικά έλαια	13
1.1.3 Πρωτεΐνες.....	17
1.2 Μέθοδοι παραγωγής βιοπροϊόντων από τη βιομάζα	18
1.2.1 Προκατεργασία και υδρόλυση	20
1.2.2 Κλασμάτωση	21
1.2.3 Ζύμωση γλυκόζης προς γαλακτικό οξύ	22
1.2.4 Ζύμωση γλυκόζης προς ηλεκτρικό οξύ	25
1.2.5 Ζύμωση γλυκόζης προς 1,3-προπανοδιόλη.....	27
1.2.6 Βιοτεχνολογία	29
1.2.7 Θερμοχημική μετατροπή σακχάρων C6 (D-Γλυκόζη).....	31
1.2.8 Θερμοχημική μετατροπή σακχάρων C5 (D-Ξυλόζη)	33
1.2.9 Πυρόλυση.....	34
1.2.10 Υγροποίηση	36
1.2.11 Αεριοποίηση	36
2 Βιοπροϊόντα κατά κατηγορία χρήσης	37
2.1 Πολυμερή και ρητίνες	39
2.1.1 Πολυμερή από πολυγαλακτικό οξύ	40
2.1.2 Πολυμερή από 1,3-προπανοδιόλη	43
2.1.3 Πολυμερή των πολυυδροξυαλκανοϊκών οξέων	45
2.1.4 Πολυμερή πολυουρεθάνης από φυτικά έλαια και γλυκόζη	49
2.1.5 Πολυμερή αδιπικού οξέος	51
2.1.6 Πολυμερή από πρωτεΐνες	51
2.1.7 Πρόσθετα πολυμερών από γλυκόζη	52
2.1.8 Πολυμερή από δένδρα	52
2.2 Λιπαντικά, γράσσα και υδραυλικά υγρά	53
2.3 Διαλύτες	58
2.3.1 Διαλύτες από ζύμωση σακχάρων	60
2.3.2 Διαλύτες από φυτικά έλαια	61
2.3.3 Διαλύτες από άλλες φυτικές πρώτες ύλες	62
2.4 Συγκολλητικά και συνδετικά υλικά	63
2.5 Επικαλυπτικά υλικά και χρώματα	66
2.5.1 Χρώματα	66
2.5.2 Χρωμοφόρες χημικές ενώσεις (Βαφές και χρωστικές ουσίες)	68
2.5.3 Μελάνια	69
2.6 Τασενεργά	71

2.7 Σύνθετα υλικά.....	72
2.8 Ιατρικά και φαρμακευτικά προϊόντα	74
2.9 Διατροφικά πρόσθετα	78
2.10 Καλλυντικά	79
3 Προοπτικές των φυτικών πρώτων υλών.....	81
4 Βιβλιογραφία	86

1 Παρουσίαση των φυτικών πρώτων υλών



1 Παρουσίαση των φυτικών πρώτων υλών

Η διαρκής αύξηση των αναγκών της σύγχρονης κοινωνίας σε καύσιμα, ενέργεια και χημικά προϊόντα, η ανάγκη αντιμετώπισης του προβλήματος της ρυπάνσεως του περιβάλλοντος και της μείωσης των τοξικών ουσιών που εκλύονται σε αυτό, καθώς και η διαρκής μείωση των διαθέσιμων ορυκτών πρώτων υλών, οδηγούν στην αναζήτηση εναλλακτικών ανανεώσιμων πρώτων υλών και βιώσιμων μεθόδων επεξεργασίας τους. Αυτές οι προσεγγίσεις, οι οποίες κωδικοποιήθηκαν πρόσφατα με τη μορφή των αρχών της Πράσινης Χημείας,¹ συναντούν ολοένα και μεγαλύτερη αναγνώριση.² Σημαντική συνεισφορά στην προσπάθεια επιλύσεως αυτών των προβλημάτων φαίνεται να έχει η βιομάζα.

¹ J.C. Clark in *Handbook of Green Chemistry and Technology*, J.C. Clark and D. Macquarrie, Eds, Blackwell Science, Oxford, 2002, pp 1-9.

² The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Environmental Protection Agency, Washington D.C., USA, 1996-2003 (www.epa.gov/greenchemistry).

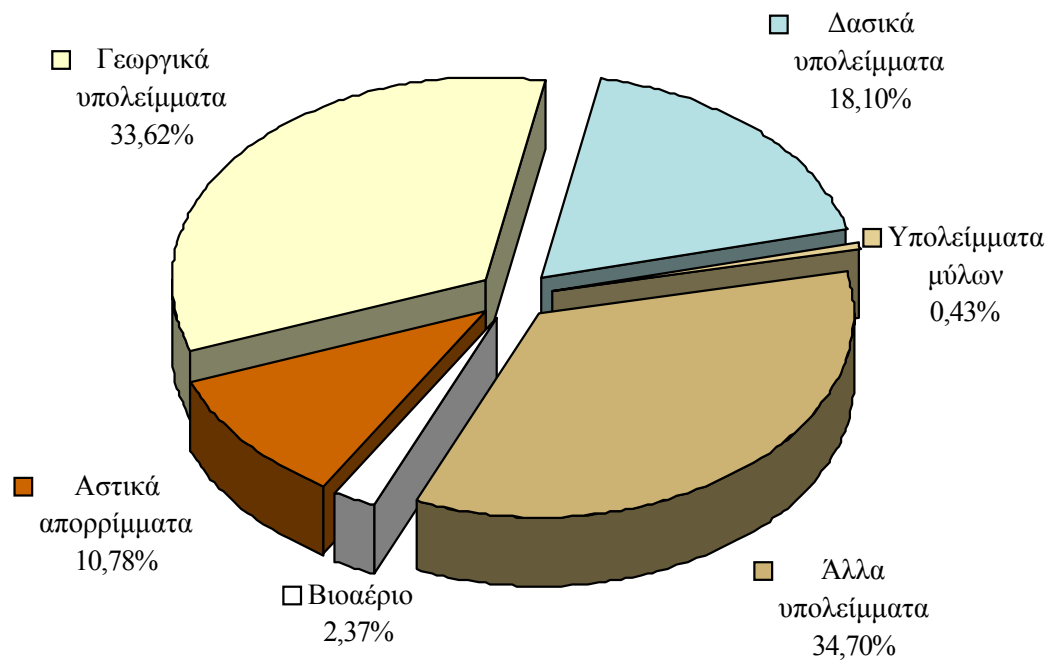
Βιομάζα είναι κάθε οργανικό υλικό με βασικό συστατικό τον άνθρακα που είναι διαθέσιμο σε ανανεώσιμη ή επαναλαμβανόμενη βάση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αντί των ορυκτών πρώτων υλών, για την παραγωγή θερμότητας ή γενικότερα ενέργειας καθώς και βιομηχανικών και καταναλωτικών χημικών προϊόντων. Η βιομάζα μπορεί να προέρχεται από τη γεωργική, τη δασική, την κτηνοτροφική και τη θαλάσσια παραγωγή καθώς και τα υπολείμματα τους (Σχήμα 1). Επίσης μπορεί να βρεθεί και στα βιομηχανικά και αστικά υπολείμματα.³

Κατ' αναλογία **βιοπροϊόντα** ονομάζονται όλα τα καταναλωτικά ή βιομηχανικά προϊόντα που μπορούν να παρασκευαστούν, αποκλειστικώς ή μερικώς από βιομάζα. Τέτοια βιοπροϊόντα είναι η βιοενέργεια (θερμότητα και ηλεκτρισμός), τα βιοκαύσιμα (αιθανόλη και βιοντήζελ), τα βιομηχανικά βιοχημικά προϊόντα, τα βιοπλαστικά από άμυλο καλαμποκιού και πολλά άλλα. Ο ορισμός των βιοπροϊόντων δεν περιλαμβάνει τα τρόφιμα και τα συστατικά τους (παράγωγα, γευστικά πρόσθετα, διατροφικά πρόσθετα), τα είδη ενδύσεως (νήματα και υφάσματα) και τα υλικά ξυλείας (ξυλεία, χαρτοπολτός, χαρτί, κοντραπλακέ). Τα βιοχημικά προϊόντα μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τέσσερις κύριες κατηγορίες⁴:

- Βιοπροϊόντα από σάκχαρα και άμυλο (αλκοόλες, οξέα),
- Βιοπροϊόντα από λίπη και έλαια φασολιών σόγιας, κράμβης ή άλλων ελαιοσπόρων (λιπαρά οξέα, έλαια, αλκυδικές ρητίνες, γλυκερίνη και διάφορα φυτικά έλαια),
- Βιοπροϊόντα από ξυλεία και κόμμι (ρητίνη χαρτοπολτού, αλκυδικές ρητίνες, κολοφώνιο, πίσσα, λιπαρά οξέα, τερεβινθέλαιο-νέφτι) και
- Βιοπροϊόντα κυτταρίνης, χαρτοπολτού και οξικής κυτταρίνης (αναζωογονημένη κυτταρίνη).

³ J.J. Bozell in *Handbook of Green Chemistry and Technology*, J.C. Clark and D. Macquarrie, Eds, Blackwell Science, Oxford, 2002, pp 338-365.

⁴ M. Paster, J.L. Pellegrino, T.M. Carole: *Industrial Bioproducts: Today and Tomorrow*, Energetics Inc., Washington D.C., USA, 2003.



Σχήμα 1. Προέλευση βιομάζας.

Συγκριτικά με τις ορυκτές πρώτες ύλες, η συμμετοχή της βιομάζας στην παραγωγή χημικών προϊόντων είναι ακόμα περιορισμένη, με εξαίρεση κυρίως τις κατηγορίες των συγκολλητικών, των λιπαρών οξέων και των τασενεργών (Πίνακας 1).⁴

Πίνακας 1. Προϊόντα από υδρογονάνθρακες και υδατάνθρακες.

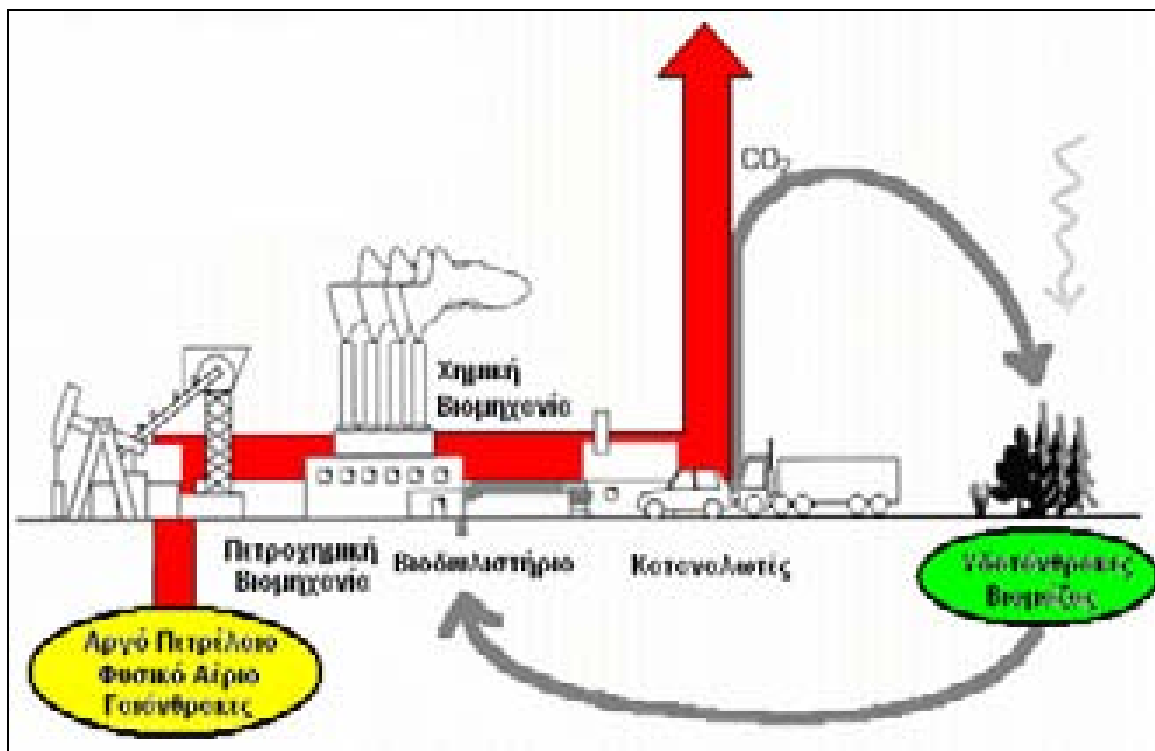
Κατηγορία προϊόντων	Συνολική παραγωγή (εκατομμύρια τόνοι)	% από βιομάζα
Συγκολλητικά	5,0	40
Λιπαρά οξέα	2,5	40
Τασενεργά	3,5	35
Οξικό οξύ	2,3	17,5
Πλαστικοποιητές	0,8	15
Ενεργός άνθρακας	1,5	12
Απορρυπαντικά	12,6	11
Χρωστικές ουσίες	15,5	6
Μπογιές τοίχων	4,5	6
Χρώματα επικαλύψεων	7,8	3,5
Μελάνια	3,5	3,5
Πλαστικά	30	1,8

Οποιαδήποτε πρώτη ύλη της χημικής βιομηχανίας δεν είναι χρήσιμη αν δεν είναι ταυτόχρονα και οικονομική. Σύμφωνα με μελέτες,⁴ η βιομάζα μπορεί ήδη να ανταγωνιστεί οικονομικά τις ορυκτές πρώτες ύλες (Πίνακας 2).

Πίνακας 2. Σύγκριση κόστους ορυκτών πρώτων υλών και βιομάζας.

Πρώτη ύλη	Κόστος (\$/τόνο)	Κόστος (\$/GJ)
Πετρέλαιο (\$17,5/βαρέλι)	129	3.1
Πετρέλαιο (\$12,7/βαρέλι)	94	2.3
Πετρέλαιο (\$6/βαρέλι)	44	1.2
Γαιάνθρακας	33	1.0
Πυρήνες καλαμποκιού	98	5.0
Ίνες καλαμποκιού	19	1.0
Κυτταρίνη (\$40/τόνο)	44	2.3

Με τη χρήση της βιομάζας κλείνει ο **κύκλος του άνθρακα** (Σχήμα 2).⁵ Δηλαδή, ο άνθρακας που υπάρχει στην ατμόσφαιρα, με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα, απορροφάται από τα φυτά, και με τη φωτοσύνθεση μετατρέπεται σε υδατάνθρακες. Αυτοί με τη μορφή βιομάζας, μετατρέπονται από τη χημική βιομηχανία σε βιοαποικοδομήσιμα χημικά προϊόντα. Όταν η χρησιμοποίηση των προϊόντων αυτών τελειώσει, αποικοδομούνται και ο άνθρακας που περιέχουν επιστρέφει πάλι στο περιβάλλον. Με τον τρόπο αυτό, τα βιοπροϊόντα δεν επηρεάζουν αρνητικά το ισοζύγιο του άνθρακα στο περιβάλλον. Αντίθετα, τα προϊόντα που παράγονται από ορυκτές πρώτες ύλες αποδεσμεύουν στο περιβάλλον νέες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα και με τον τρόπο αυτό το επιβαρύνουν.

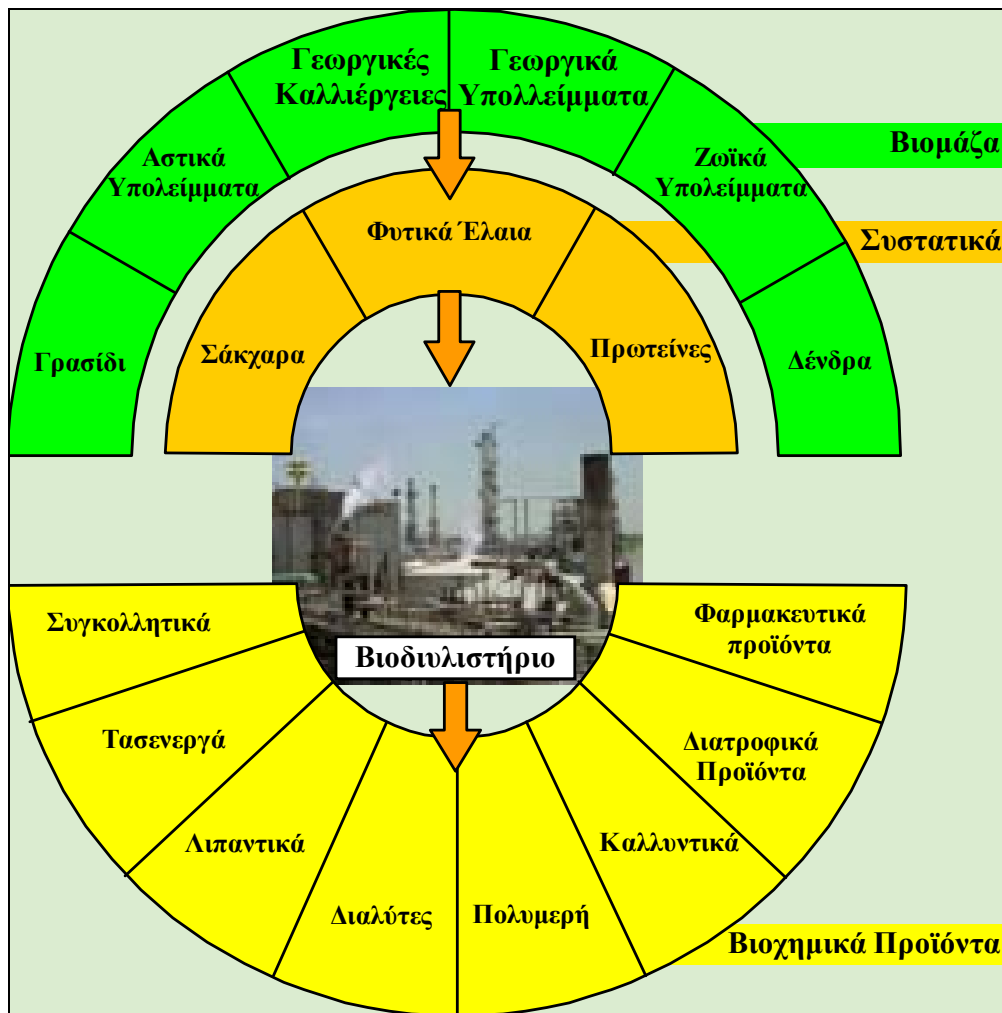


Σχήμα 2. Κύκλος του άνθρακα.

Η βιομάζα είναι πολύ σημαντική ανανεώσιμη πρώτη ύλη, γιατί επιτρέπει την υλοποίηση της ιδέας του **βιοδιαλυστηρίου**,⁴ του διαλυτηρίου δηλαδή που έχει για πρώτη ύλη τη βιομάζα και όχι το αργό πετρέλαιο (Σχήμα 3). Τα βιοδιαλυστήρια θα μπορούν να χρησιμοποιούν ποικιλία μορφών βιομάζας, όπως καρπούς, γεωργικά υπολείμματα και πολτούς, καθώς και ποικιλία διαδικασιών επεξεργασίας, ώστε να

⁵ H. Danner, R. Braun: *Biotechnology for the production of commodity chemicals from biomass*; *Chemical Society Reviews*, 1999, 28, pp 395-405.

παράγουν σύμφωνα με τις ανάγκες της αγοράς, ποικιλία προϊόντων, όπως καύσιμα, ενέργεια, χημικές ουσίες και γενικώς διάφορα προϊόντα. Τα υπολείμματα δεν καταστρέφονται αλλά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μέρους ή όλης της ενέργειας που απαιτείται για τη λειτουργία του βιοδιυλιστηρίου.



Σχήμα 3. Πρώτες ύλες και προϊόντα του βιοδιυλιστηρίου.

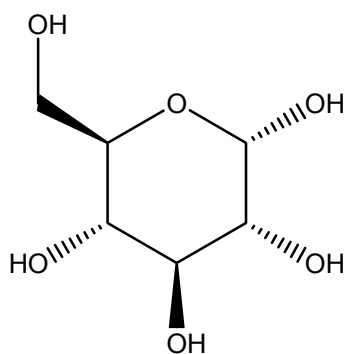
Είναι φανερό ότι, η βιομάζα μπορεί να αποτελέσει μια χρονικά σταθερή, οικονομική και ανανεώσιμη πηγή πρώτων υλών, ικανή να καλύψει τις ανάγκες παραγωγής χημικών βιοπροϊόντων, χωρίς να δημιουργήσει ελλείψεις στους τομείς της διατροφής, της ενδύσεως, της βιομηχανίας χάρτου και των δομικών υλικών. Εδώ θα εξεταστεί κυρίως η βιομάζα που προέρχεται από τη φυτική, την κτηνοτροφική και τη δασική παραγωγή (είτε με τη μορφή ειδικών καλλιεργειών για βιοπροϊόντα είτε με τη μορφή υπολειμμάτων καλλιεργειών για τρόφιμα).

1.1 Σύσταση της βιομάζας

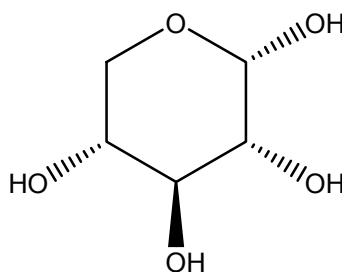
Η σύσταση της βιομάζας ποικίλει και αποτελεί τον σημαντικότερο παράγοντα που καθορίζει την ευκολία μετατροπής της σε πρώτες ύλες για επεξεργασία αλλά και τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων.^{4,6,7} Τα κυριότερα συστατικά της βιομάζας είναι οι υδατάνθρακες (σάκχαρα), τα έλαια και οι πρωτεΐνες.

1.1.1 Σάκχαρα

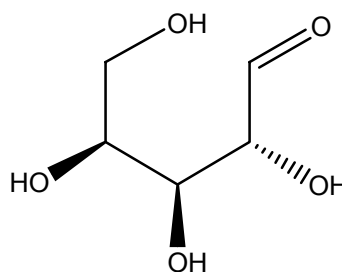
Οι πολυσακχαρίτες άμυλο και κυτταρίνη αποτελούνται από το μονοσακχαρίτη γλυκόζη με έξη άτομα άνθρακα (Σχήμα 4) και οι πολυσακχαρίτες ημικυτταρίνη και λιγνίνη αποτελούνται κυρίως από τους μονοσακχαρίτες ξυλόζη (Σχήμα 5) και αραβινόζη (Σχήμα 6) με πέντε άτομα άνθρακα. Λόγω της δομής τους, το μεν άμυλο είναι ευδιάλυτο στο νερό, ενώ αντίθετα η κυτταρίνη δεν διαλύεται εύκολα στο νερό. Αυτό έχει σαν συνέπεια να διαφέρει ο τρόπος μετατροπής των πολυσακχαριτών αυτών στους αντίστοιχους μονοσακχαρίτες.



Σχήμα 4. Γλυκόζη.



Σχήμα 5. Ξυλόζη.

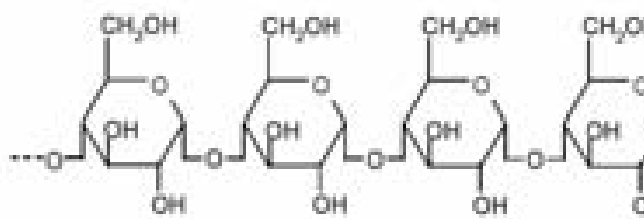


Σχήμα 6. Αραβινόζη.

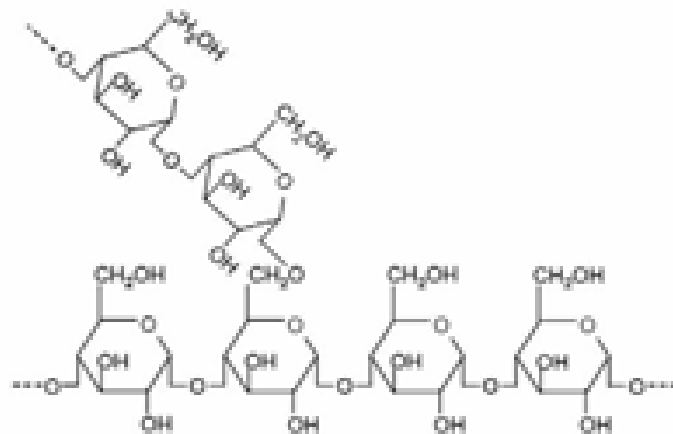
Το άμυλο είναι μίγμα α-αμυλόζης (10-30%) και αμυλοπηκτίνης (70-90%) που τα μόριά τους αποτελούν ευθύγραμμες αλυσίδες μορίων γλυκόζης με α-1,4-γλυκοσιδικούς δεσμούς (Σχήματα 7 και 8). Η αμυλοπηκτίνη εμφανίζει και μικρές πλευρικές αλυσίδες.

⁶ D. Johansson: *Renewable Raw Materials*; DG Enterprise/E.1, European Union, 2000.

⁷ R. Shleser: *Ethanol Production in Hawaii*, Hawaii State Department of Business, Economic Development & Tourism, Hawaii, 1994.

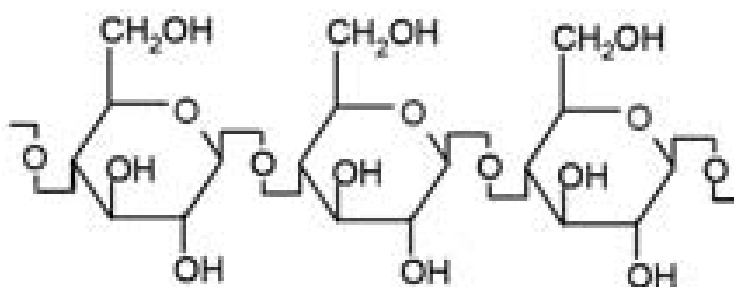


Σχήμα 7. α-Αμυλόζη.



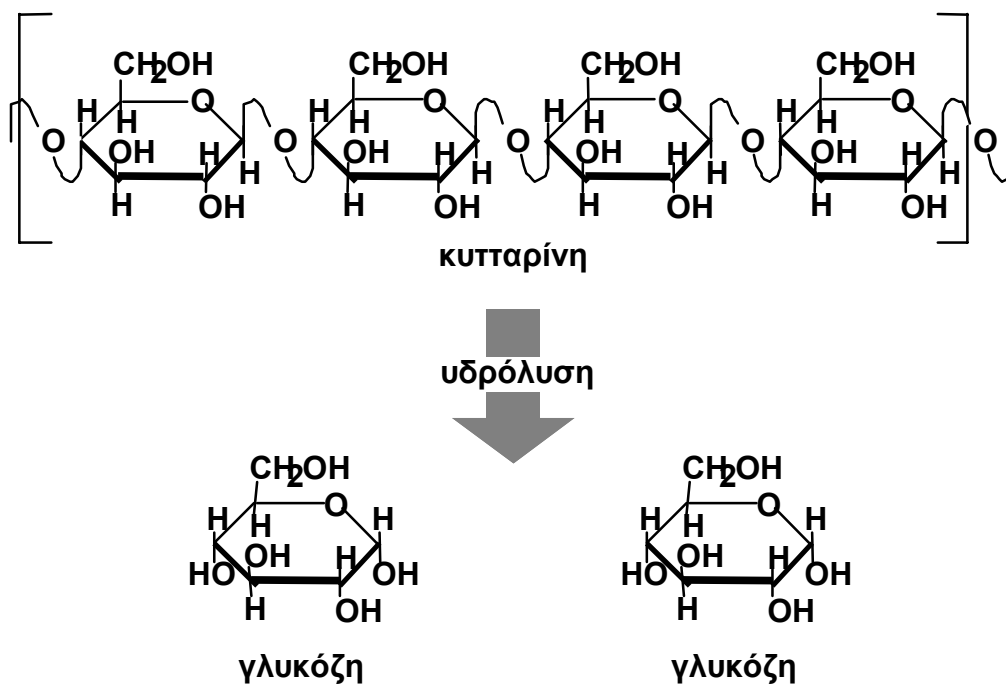
Σχήμα 8. Αμυλοπηκτίνη.

Η κυτταρίνη αποτελείται από ευθύγραμμες αλυσίδες μορίων γλυκόζης συνδεδεμένων με β-1,4-γλυκοσιδικούς δεσμούς (Σχήμα 9). Μεταξύ των αλυσίδων αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου που δημιουργούν στρώματα μακρομορίων κυτταρίνης τα οποία της προσδίδουν σταθερότητα.



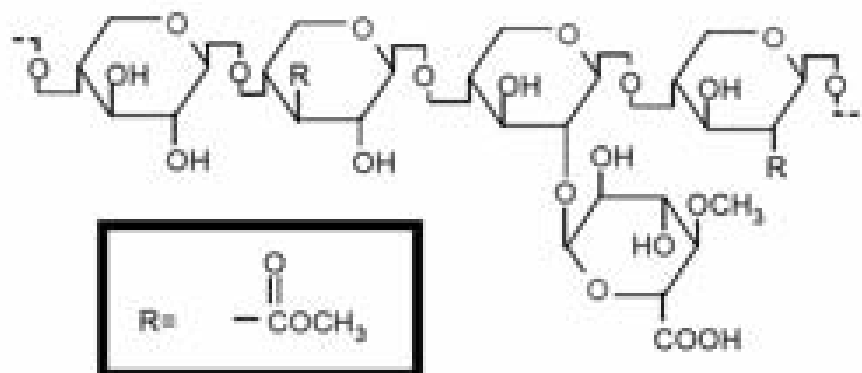
Σχήμα 9. Μερική δομή κυτταρίνης.

Για την παραλαβή της γλυκόζης από τη κυτταρίνη εφαρμόζεται υδρόλυση, δηλαδή διάσπαση των γλυκοζιτικών δεσμών παρουσία καταλυτών (ενζύμων ή οξέων) μέσα σε υδατικό διάλυμα (Σχήμα 10).



Σχήμα 10. Υδρόλυση κυτταρίνης προς γλυκόζη.

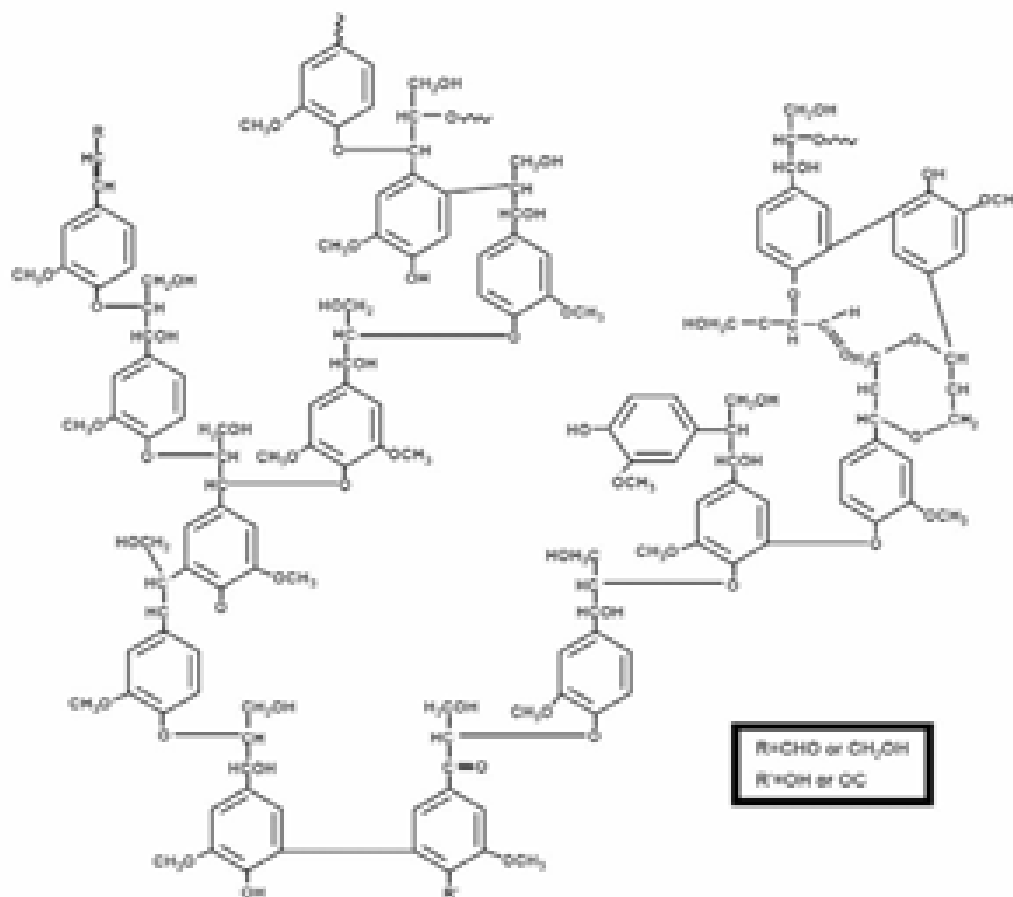
Η ημικυτταρίνη αποτελείται από μικρές αλυσίδες, κυρίως από ξυλόζη και αραβινόζη, ενώ σε μικρή ποσότητα υπάρχουν και οι μονοσακχαρίτες γλυκόζη και μανόζη (Σχήμα 11). Η ημικυτταρίνη υδρολύεται ευκολότερα από την κυτταρίνη.



Σχήμα 11. Μερική δομή ημικυτταρίνης.

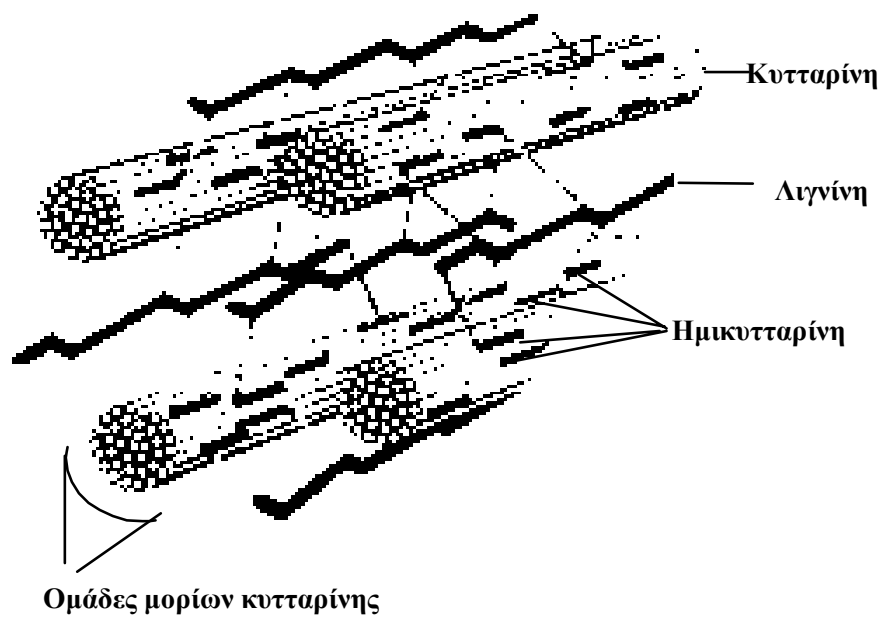
Τέλος, η λιγνίνη έχει μια σύνθετη δομή με δομικές μονάδες ανθρακικούς δακτυλίου με μεθοξυλικές, υδροξυλικές και προπυλικές ομάδες καθώς και πολυσακχαρίτες (Σχήμα 12). Η παρουσία της λιγνίνης προσδίδει ευλυγισία στη δομή

της κυτταρίνης/ημικυτταρίνης. Οι ανθρακικοί δακτύλιοι μπορούν να αποτελέσουν πολύτιμες πρώτες ύλες αλλά διαχωρίζονται δύσκολα.



Σχήμα 12. Μερική δομή λιγνίνης.

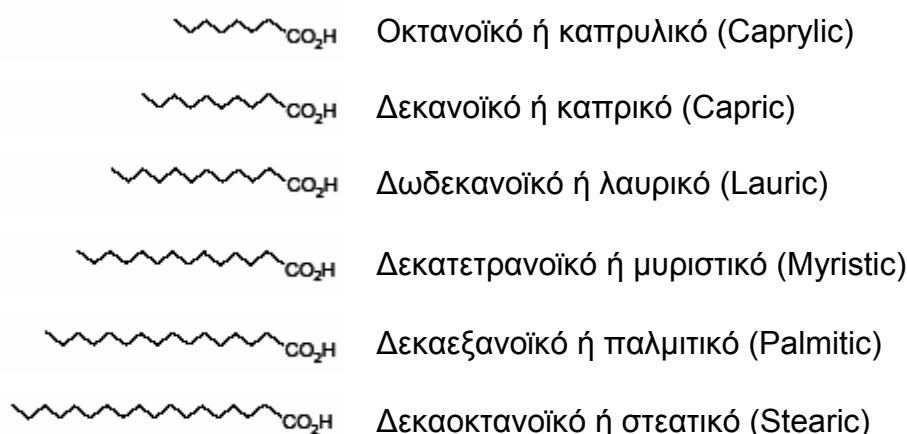
Στο Σχήμα 13 εμφανίζεται μια πολύ γενικευμένη δομή των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών,⁷ όπου εμφανίζονται οι πολυσακχαρίτες κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη που αποτελούνται από τους μονοσακχαρίτες γλυκόζη (στην κυτταρίνη) και ξυλόζη (στην ημικυτταρίνη).



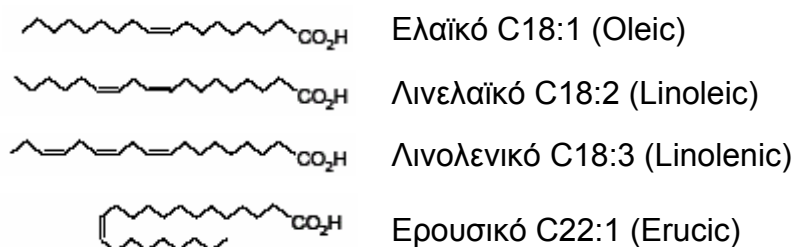
Σχήμα 13. Γενικευμένη δομή των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτών.

1.1.2 Φυτικά έλαια

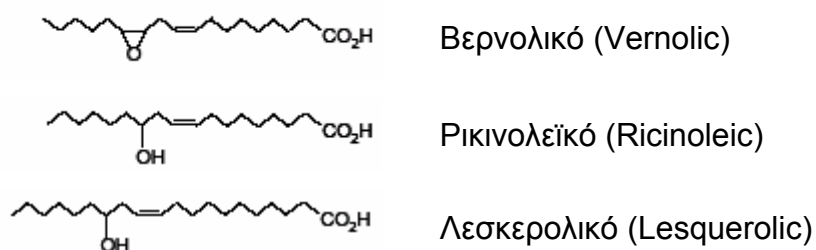
Τα φυτικά έλαια παράγονται από λιπαρά οξέα και γλυκερίνη. Τα λιπαρά οξέα μπορεί να είναι κορεσμένα (Σχήμα 14), ακόρεστα (Σχήμα 15) ή ακόρεστα με προσθήκη υδροξυλίων (Σχήμα 16). Με την αντίδραση ενός μορίου γλυκερίνης με τρία όμοια ή διαφορετικά μόρια λιπαρών οξέων δημιουργούνται οι τριγλυκερόλες ή τριγλυκερίδια ή τριεστέρες (Σχήμα 17).



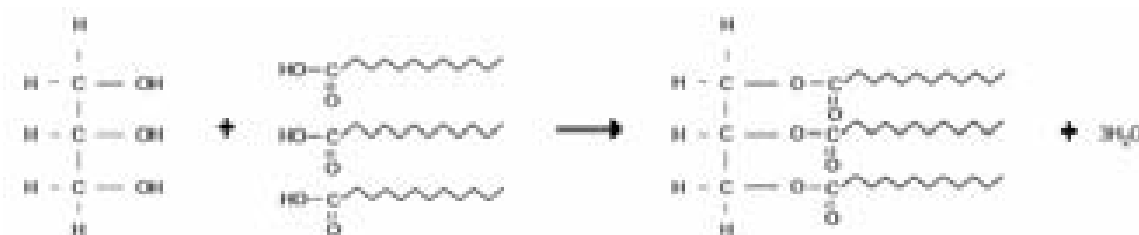
Σχήμα 14. Συντακτικοί τύποι κορεσμένων λιπαρών οξέων.



Σχήμα 15. Συντακτικοί τύποι ακόρεστων λιπαρών οξέων.



Σχήμα 16. Συντακτικοί τύποι υδροξυλιωμένων λιπαρών οξέων.



Σχήμα 17. Παράδειγμα συνθέσεως τριγλυκεριδίου (εστεροποίηση γλυκερίνης).

Στον Πίνακα 3 φαίνεται η σύσταση των σπόρων και του ελαίου που λαμβάνεται από αυτούς, για μερικές συχνά χρησιμοποιούμενες πηγές φυτικών ελαίων.

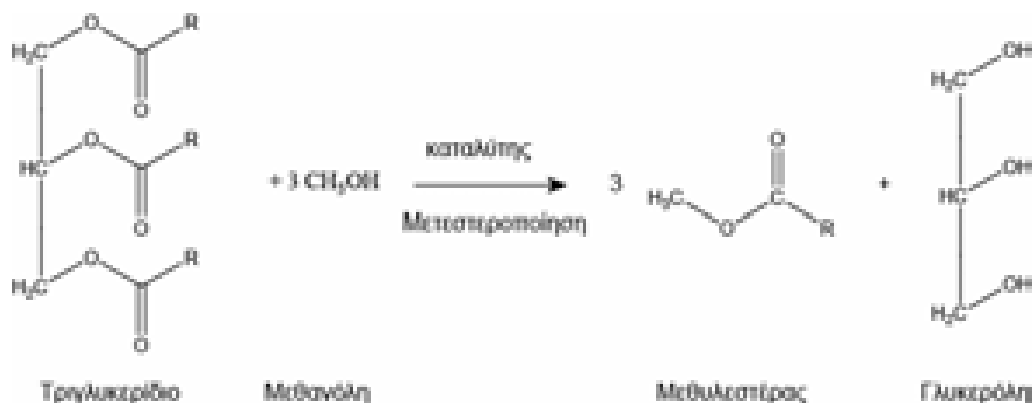
Πίνακας 3. Σύσταση των σπόρων και του ελαίου που λαμβάνεται από αυτούς μερικών συχνά χρησιμοποιούμενων πηγών φυτικών ελαίων.

	Σύσταση σπόρων (%)			Σύσταση ελαίου							
	Ίνες	Πρωτεΐνες	Έλαια	Οξύ1	%	Οξύ2	%	Οξύ3	%	Οξύ4	%
Σόγια	5	>35	17-21	Λινολεϊκό	51-56	Ελαϊκό	23	Παλμιτικό	12	Λινολενικό	6
Καλαμπόκι	2-4	8-14	3-6	Λινολεϊκό	54-60	Ελαϊκό	25-31	Παλμιτικό	11-13	Στεαρικό	2-3
Κανόλα		40-46	43-47	Ελαϊκό	64	Λινολεϊκό	22	Λινολενικό	8	Παλμιτικό	3
Καρύδα		21,2	65-68	Λαυρικό	49						
Φοίνικας	6-7	17-19	49	Λαυρικό	48	Μυριστικό	16	Ελαϊκό	15		

Τα μακρομόρια των λιπαρών οξέων των φυτικών ελαίων μπορούν να υποστούν επεξεργασία με μεγάλη ποικιλία χημικών μεθόδων για την παρασκευή προϊόντων υψηλής ποιότητας με κάθε επιθυμητή ιδιότητα. Χρησιμοποιούνται τέσσερις διαφορετικές χημικές μέθοδοι μετασχηματισμού των λιπαρών οξέων και βελτιώσεως των ιδιοτήτων των παραγομένων προϊόντων, η μετεστεροποίηση, η εποξείδωση, η υδροφορμυλίωση και η μετάθεση ολεφίνης.⁴ Οι πρώτες δύο χρησιμοποιούνται ήδη για τη μετατροπή του σογιελαίου σε άλλα προϊόντα, ενώ οι υπόλοιπες χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην πετροχημική βιομηχανία.

Η **μετεστεροποίηση** συνίσταται στην χρήση μιας αλκοόλης, όπως η μεθανόλη, για την μετατροπή του τριγλυκεριδίου σε μόριο γλυκερόλης και

μεθυλεστέρα του λιπαρού οξέος (Σχήμα 18). Κατόπιν οι εστέρες των λιπαρών οξέων μπορούν να τροποποιηθούν και να πολυμεριστούν με εποξείδωση ή υδροφορμυλίωση. Με μετεστεροποίηση παράγεται το καύσιμο βιοντίζελ.



Σχήμα 18. Μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων.

Η **εποξείδωση** χρησιμοποιείται ήδη ευρέως για την παραγωγή ρητινών και αφρού πολυουρεθάνης (Σχήμα 19).



Σχήμα 19. Εποξείδωση φυτικού ελαίου.

Επίσης, μετά την εποξείδωση μπορεί να ακολουθήσει **υδρογόνωση** (Σχήμα 20) των φυτικών ελαίων σόγιας, οπότε παράγονται πολυόλες (δευτεροταγείς αλκοόλες).



Σχήμα 20. Υδρογόνωση εποξειδωμένου φυτικού ελαίου.

Η **υδροφορμυλίωση** είναι η προσθήκη υδρογόνου και μιας φορμυλικής ομάδας παρουσία καταλυτών ροδίου και κοβαλτίου (Σχήμα 21). Ο αποδοτικός διαχωρισμός του εξαιρετικά ακριβού ροδίου, αλλά και του φθηνότερου κοβαλτίου, ώστε τα τελικά προϊόντα, οι μη πτητικές πολυαλδεύδες φυτικών ελαίων, να μην περιέχουν ανεπιθύμητες προσμίξεις, αποτελεί το σημαντικότερο πρόβλημα της μεθόδου.



Σχήμα 21. Υδροφορμυλίωση φυτικού ελαίου.

Από τις πολυαλδεύδες αυτές μπορούν να παραχθούν με **αναγωγή** πολυόλες (Σχήμα 22), όπως και στην περίπτωση της εποξειδώσεως. Οι πολυόλες όμως μέσω υδροφορμυλίωσης είναι πρωτοταγείς και συνεπώς περισσότερο ενεργές και προσφέρονται για νέες εφαρμογές.



Σχήμα 22. Αναγωγή πολυαλδεύδης προς πολυόλη.

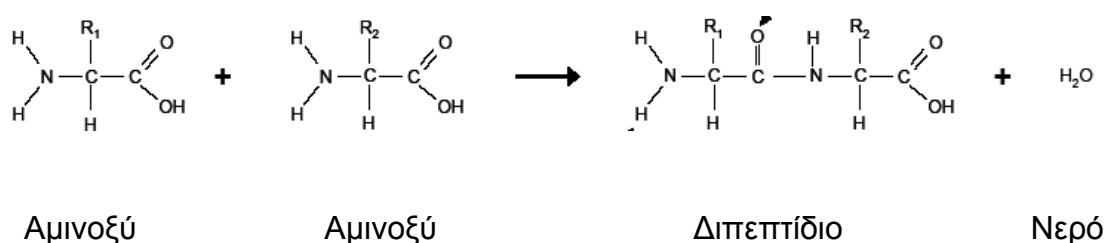
Στη **μετάθεση ολεφίνης**, οι διπλοί δεσμοί των ολεφινών (αλκενίων) διασπώνται και τα μέρη που προκύπτουν επανενώνονται σχηματίζοντας νέα μόρια (Σχήμα 23). Η μετάθεση μπορεί να μετατρέψει τα συνήθως μακριά μόρια λιπαρών οξέων σε μόρια μέσου μήκους, γεγονός που καθιστά τα νέα μόρια ιδανικά λιπαντικά υλικά, εφόμιλλα των συνθετικών. Επίσης τα νέα μόρια διαθέτουν ακραίους διπλούς δεσμούς που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον πολυμερισμό τους.



Σχήμα 23. Μετάθεση ολεφίνης.

1.1.3 Πρωτεΐνες

Οι πρωτεΐνες είναι φυσικά πολυμερή των αμινοξέων. Τα αμινοξέα αποτελούνται από ένα άτομο άνθρακα στο οποίο συνδέονται, μια αμινομάδα, μια καρβοξυλική ομάδα και μια πλευρική ομάδα, η οποία είναι διαφορετική για κάθε αμινοξύ. Τα α-αμινοξέα που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση των πρωτεϊνών είναι είκοσι και διαφοροποιούνται στην πλευρική τους ομάδα. Από το συνδυασμό δύο αμινοξέων δημιουργείται ένα διπεπτίδιο (Σχήμα 24), και από την ένωση περισσότερων αμινοξέων ένα πολυπεπτίδιο. Οι πρωτεΐνες είναι πολυπεπτίδια με μεγάλο αριθμό (>100) διαφορετικών αμινοξέων.



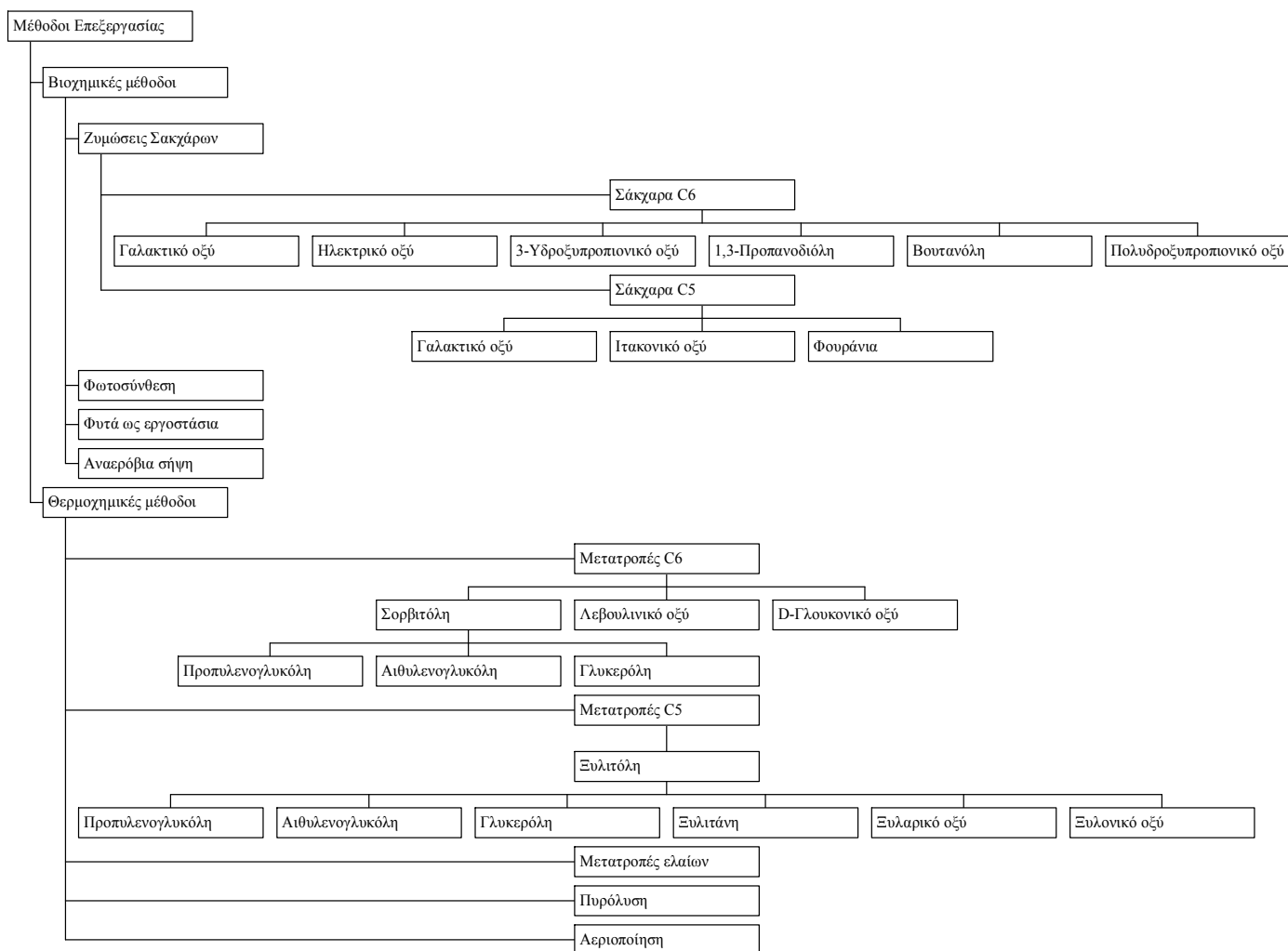
Σχήμα 24. Σύνθεση διπεπτιδίου.

Η δομή των πρωτεϊνών καθορίζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες τους. Αλλαγή της σειράς και του είδους των αμινοξέων που συμμετέχουν συνεπάγεται σημαντική αλλαγή των ιδιοτήτων της πρωτεΐνης. Παρόλο που έχουν ιδιαίτερα χρήσιμες ιδιότητες, η έρευνα των πρωτεϊνών ως ανανεώσιμων πρώτων υλών βρίσκεται ακόμα στα πρώτα της στάδια.

1.2 Μέθοδοι παραγωγής βιοπροϊόντων από τη βιομάζα

Για τον αρχικό διαχωρισμό των συστατικών της βιομάζας, απαιτείται προκατεργασία, κατά την οποία χρησιμοποιείται συχνά η μέθοδος της κλασματικής αποστάξεως καθώς και βελτιώσεις της.

Οι μέθοδοι παραγωγής βιοπροϊόντων μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κατηγορίες, τις βιοχημικές και τις θερμοχημικές.⁴ Σε πολλές περιπτώσεις, για την παραγωγή ενός προϊόντος μπορεί να απαιτηθεί συνδυασμός βιοχημικών και θερμοχημικών μεθόδων σε διαδοχικά στάδια. Οι μέθοδοι παραγωγής προϊόντων από βιομάζα μπορούν να ταξινομηθούν αποτελεσματικά σύμφωνα με τη σύσταση της χρησιμοποιούμενης βιομάζας (Σχήμα 25).



Σχήμα 25. Κατάταξη των μεθόδων επεξεργασίας της βιομάζας.

Οι βιοχημικές μέθοδοι χρησιμοποιούν ένζυμα ή μικροοργανισμούς για τη μετατροπή των πρώτων υλών στα επιθυμητά χημικά προϊόντα. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν οι ζυμώσεις, η αναερόβια σήψη, η φωτοσύνθεση στα πράσινα μέρη των φυτών, η παραγωγή των επιθυμητών χημικών ουσιών μέσα στα φυτά και η παραγωγή χημικών ουσιών από μικροοργανισμούς.

Η παραγωγή σε βιομηχανική κλίμακα χημικών προϊόντων με καταλυτική ζύμωση είναι ακόμα σχετικά περιορισμένη, αφού λίγα μόνο προϊόντα, όπως το γαλακτικό οξύ, το οξικό οξύ και η αιθανόλη, παρασκευάζονται με αυτή τη μέθοδο οικονομικά και σε σημαντική ποσότητα. Όμως με την πάροδο του χρόνου και την πρόοδο της βιοτεχνολογίας, όλο και περισσότερες μέθοδοι ζυμώσεως γίνονται οικονομικότερες και αποδοτικότερες. Έτσι, μπορούν να παραχθούν **βασικές χημικές ουσίες (platform chemicals)** από τις οποίες μπορούν στη συνέχεια να παραχθούν πολλές άλλες. Τις μεθόδους καταλυτικής ζυμώσεως μπορούμε να τις διακρίνουμε με κριτήριο την πρώτη ύλη, σε ζυμώσεις σακχάρων με αλυσίδα έξι ατόμων άνθρακα (γλυκόζης) και σε ζυμώσεις σακχάρων με αλυσίδα πέντε ατόμων άνθρακα (ξυλόζης). Οι σημαντικότερες ζυμώσεις γλυκόζης δίνουν ως προϊόν γαλακτικό οξύ, ηλεκτρικό οξύ, 3-υδροξυπροπιονικό οξύ, 1,3-προπανοδιόλη, βουτανόλη και πολυδροξυαλκανοϊκά οξέα. Αντίστοιχα οι κυριώτερες ζυμώσεις της ξυλόζης δίνουν γαλακτικό οξύ, ιθακονικό οξύ και φουράνια. Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν εν συντομία, οι ζυμώσεις της γλυκόζης προς γαλακτικό οξύ, ηλεκτρικό οξύ και 1,3-προπανοδιόλη.

Οι θερμοχημικές μέθοδοι χρησιμοποιούν καταλύτες (οξέα, μέταλλα ή συνδυασμούς) ή/και υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Η πυρόλυση, η υγροποίηση, η αεριοποίηση και οι μέθοδοι επεξεργασίας των φυτικών ελαίων είναι μερικές από τις θερμοχημικές μεθόδους. Από αυτές θα παρουσιαστούν η πυρόλυση, η υγροποίηση και η αεριοποίηση, ενώ οι μέθοδοι επεξεργασίας φυτικών ελαίων αναφέρθηκαν ήδη σε προηγούμενη ενότητα (σελ. 12).

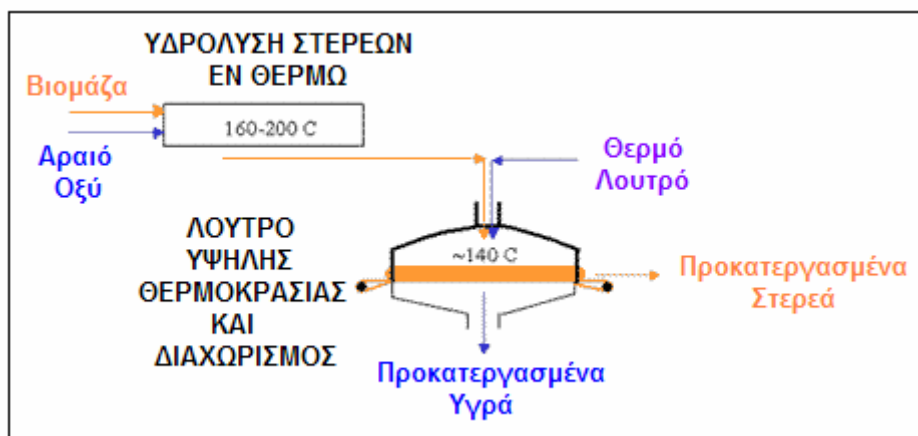
1.2.1 Προκατεργασία και υδρόλυση

Η **προκατεργασία** ακολουθεί τη μηχανική άλεση και δημιουργεί ένα στερεό υπόλειμμα βιομάζας που είναι καταλληλότερο από την αρχική ακατέργαστη βιομάζα, για το στάδιο της ζυμώσεως που συνήθως ακολουθεί (Σχήμα 26). Αυτό επιτυγχάνεται με την **υδρόλυση** της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης των τοιχωμάτων των σπόρων και των ινών της βιομάζας. Η υδρόλυση μπορεί να επιτυγχάνεται είτε μέσα σε πυκνό ή αραιό όξινο υδατικό διάλυμα ή ενζυματικά.⁸

Με την **προκατεργασία αραιού οξέος**, υδρολύεται ένα σημαντικό μέρος της ημικυτταρίνης της βιομάζας και ανακτάται σημαντικό μέρος των ευδιάλυτων μονοσακχαριτών και ολιγοσακχαριτών που απελευθερώνονται. Άλλες μέθοδοι προκατεργασίας είναι αποδοτικότερες στο διαχωρισμό της λιγνίνης, αφήνοντας ως στερεό υπόλειμμα την αδιάλυτη ημικυτταρίνη. Η προκατεργασία αραιού θειϊκού οξέος χρησιμοποιείται για περισσότερο από μια δεκαπενταετία. Με την κατεργασία αυτή επιτυγχάνεται η σχεδόν πλήρης διάλυση της κυτταρινικής βιομάζας και των σακχάρων που την αποτελούν, με συνέπεια τη βελτίωση της αποδόσεως της ζυμώσεως που ακολουθεί.

Η **διαδικασία θερμού λουτρού** είναι μια βελτίωση της προκατεργασίας αραιού οξέος, κατά την οποία εφαρμόζεται ένα επιπλέον στάδιο διαχωρισμού και πλύσεως εν θερμώ των παραγομένων στερεών. Έτσι αποφεύγεται η καθίζηση και επαναστερεοποίηση της λιγνίνης ή/και της ξυλάνης που έχουν διαλυθεί με τη προκατεργασία, οπότε αυξάνεται η απόδοση της ζυμώσεως που ακολουθεί. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα αντιδραστήρα εκχυλίσσεως συνεχούς ροής με εξαιρετικά αραιό θειϊκό οξύ (~0,1% ο/β). Η απόδοση της μεθόδου σε ολιγομερή και μονομερή ξυλόζης έφτασε στο 95% της θεωρητικής. Το προϊόν της προκατεργασίας είναι πολύ δραστικότερο κατά την ζύμωση που ακολουθεί, βελτιώνοντας την απόδοσή της. Για να μειωθούν τα απαιτούμενα υγρά, η μέθοδος μετατράπηκε τελικά σε διαδικασία δύο σταδίων.

⁸ *Pretreatment Technology Evaluation*, Biomass Program, Department of Energy, USA (<http://www.eere.energy.gov/biomass/>).



Σχήμα 26. Διάταξη προκατεργασίας βιομάζας με αραιό όξινο διάλυμα και διαχωρισμό θερμού λουτρού.

1.2.2 Κλασμάτωση

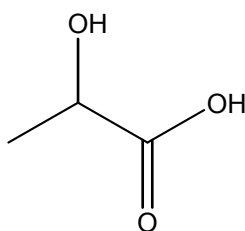
Η **κλασμάτωση** χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των συστατικών των υπολειμμάτων της επεξεργασίας καλαμποκιού.⁹ Τα υπολείμματα από ίνες αποτελούνται από ημικυτταρίνη και ξυλόζη/αραβινόζη. Μια παραλλαγή της κλασμάτωσης, η **«καθαρή» κλασμάτωση** χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των συστατικών υπολειμμάτων ξυλείας.¹⁰ Ως διαλύτης χρησιμοποιείται ένα μίγμα νερού και οργανικών διαλυτών. Στο νερό διαλύεται μόνο η ημικυτταρίνη, στους οργανικούς διαλύτες μόνο η λιγνίνη, ενώ η κυτταρίνη είναι αδιάλυτη. Μετά την κλασμάτωση, χρησιμοποιούνται βιοχημικές ή θερμοχημικές μέθοδοι για τη παρασκευή χημικών προϊόντων από ημικυτταρίνη (σάκχαρα C6) και ξυλόζη και αραβινόζη (σάκχαρα C5), όπως περιγράφεται στις επόμενες παραγράφους.

⁹ *Fractionation of Corn Fiber for Production of Polyols*, Chemicals Project Fact Sheet, Office of Industrial Technologies, Department of Energy, USA, February 1999.

¹⁰ *Clean Fractionation for the Production of Cellulose Plastics*, Agriculture Project Fact Sheet, Office of Industrial Technologies, Department of Energy, USA, September 2001.

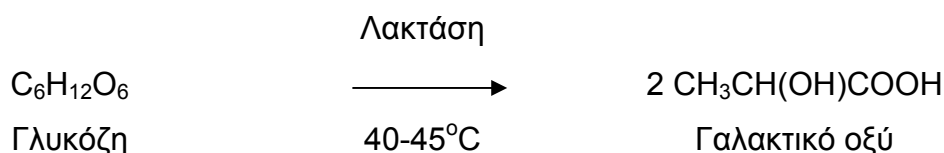
1.2.3 Ζύμωση γλυκόζης προς γαλακτικό οξύ

Το γαλακτικό οξύ ($\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$) είναι ένα κορεσμένο μονοϋδροξυ-μονοκαρβοξυλικό οξύ (Σχήμα 27), δηλαδή περιέχει ένα υδροξύλιο (αλκοόλη) και ένα καρβοξύλιο (οξύ). Η κατά IUPAC ονομασία του είναι 2-υδροξυπροπανικό οξύ ή α-υδροξυπροπανικό οξύ. Χρησιμοποιείται κυρίως στη βιομηχανία τροφίμων ως συντηρητικό, στη βυρσοδεψία ως διαβρωτικό και στην ιατρική για την αντιμετώπιση λοιμώξεων του εντέρου.



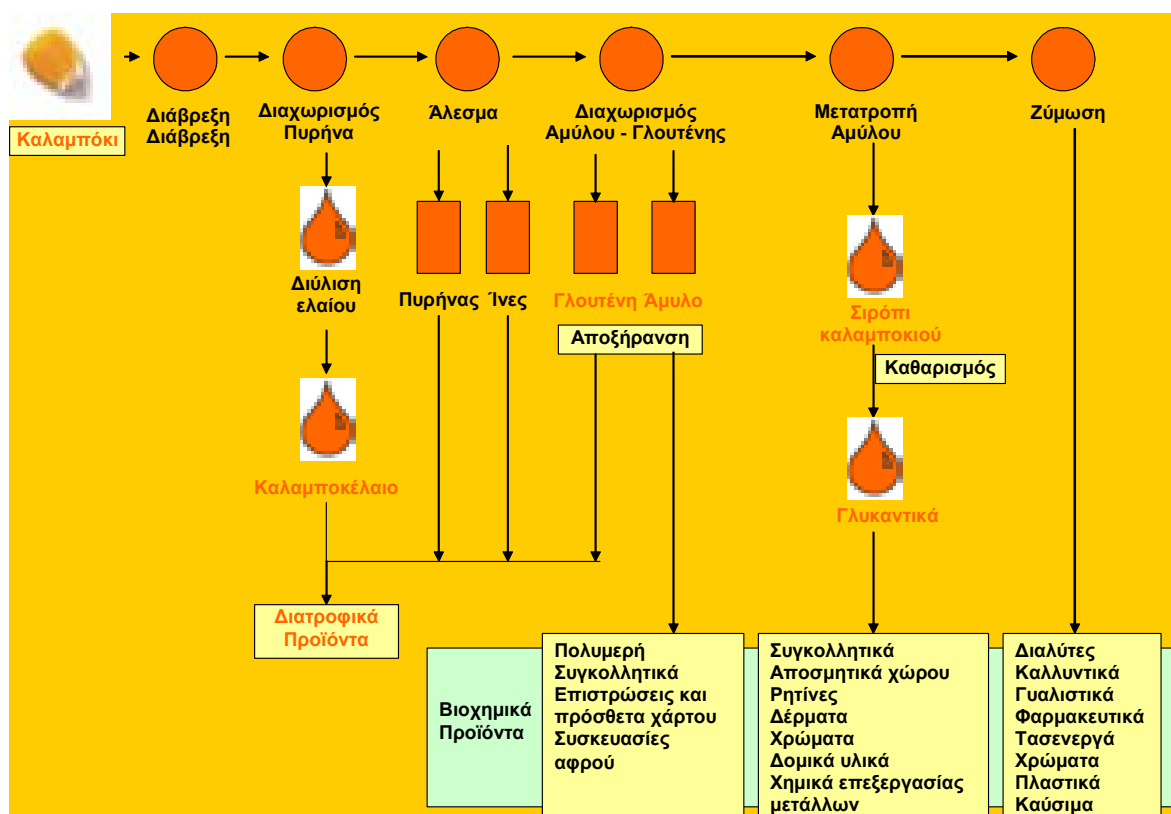
Σχήμα 27. Γαλακτικό οξύ.

Το γαλακτικό οξύ παράγεται βιομηχανικά με τη ζύμωση της γλυκόζης με το ένζυμο **λακτάση (*lactobacillus*)** σε θερμοκρασία 40-45°C (Σχήμα 28). Ως διαλύτης χρησιμοποιείται το νερό και από κάθε μόριο γλυκόζης σχηματίζονται σχεδόν δύο μόρια γαλακτικού οξέος. Πρόσφατες βελτιώσεις στις μεθόδους ζυμώσεως, διαχωρισμού και απομακρύνσεως των ξένων ουσιών και καθαρισμού των προϊόντων της ζυμώσεως, έχουν μειώσει το κόστος παραγωγής του γαλακτικού οξέος από 2 δολάρια σε λιγότερο από 1 δολάριο ανά χιλιόγραμμο με προοπτική τη μείωση σε 0,20 δολάρια ανά χιλιόγραμμο. Αυτές οι μέθοδοι βελτιώσεως περιλαμβάνουν την ηλεκτροδιάλυση και τη χρήση βελτιωμένων μεμβρανών για τον καθαρισμό του προϊόντος από άλατα, την αφαίρεση του πλεονάζοντος νερού και την ολοκλήρωση της αντιδράσεως σε ποσοστό 100%.



Σχήμα 28. Γαλακτική ζύμωση γλυκόζης.

Επειδή μια από τις σημαντικότερες πηγές γλυκόζης παγκοσμίως είναι το καλαμπόκι, στο Σχήμα 29 παρουσιάζονται τα κυριώτερα στάδια της επεξεργασίας του καλαμποκιού για την παραλαβή από αυτό του αμύλου και στη συνέχεια από αυτό της γλυκόζης.¹¹



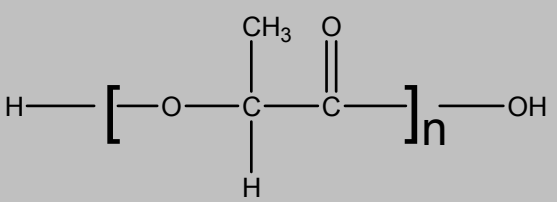
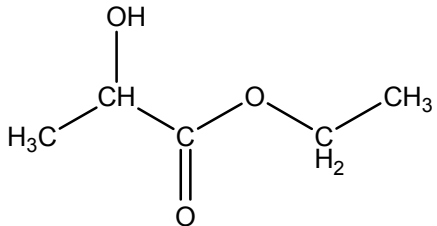
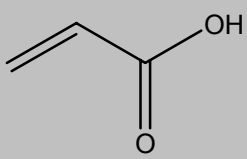
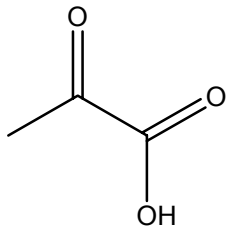
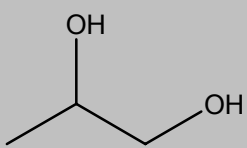
Σχήμα 29. Στάδια επεξεργασίας καλαμποκιού.

Μεγάλη έρευνα διεξάγεται για την εύρεση γενετικά τροποποιημένων βιοκαταλυτών ικανών να προκαλέσουν τη ζύμωση τόσο εξοζών, υδατανθράκων με έξη άτομα άνθρακα, όπως η γλυκόζη, όσο και πεντοζών, υδατανθράκων με πέντε άτομα άνθρακα, όπως η ξυλόζη. Αν αυτό επιτευχθεί, τότε το κόστος παραγωγής γαλακτικού οξέος θα μειωθεί ακόμη περισσότερο, διότι θα είναι δυνατή η χρήση βιομάζας με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κυτταρίνη (στάχια ριζιού και σιταριού, περιβλήματα κόκκων καλαμποκιού, γρασιδί) που είναι πολύ φθηνότερη από τη βιομάζα γλυκόζης που προέρχεται κυρίως από κόκκους καλαμποκιού. Το γαλακτικό οξύ αποτελεί μια από τις σημαντικότερες βασικές χημικές ουσίες, από την οποία

¹¹ Δικτυακός τόπος Corn Refiners Association (www.corn.org/theprocesss.htm).

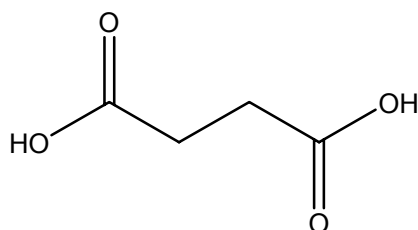
παρασκευάζεται πληθώρα άλλων χημικών ουσιών με πολλές εφαρμογές (Πίνακας 4).

Πίνακας 4. Κυριότερα προϊόντα γαλακτικού οξέος.

Προϊόν	Εφαρμογές	Συντακτικός τύπος
Πολυγαλακτικό οξύ (πολυμερές, PLA)	Πολυμερή	
Γαλακτικός αιθυλεστέρας (Ethyl Lactate)	Διαλύτες	
Ακρυλικό οξύ (Acrylic acid)	Επικαλυπτικά, συγκολλητικά, πολυμερή	
Πυρουβικό οξύ (Pyruvic acid)	Διαλύτες, μηκυτοκτόνα	
Προπυλενογλυκόλη (L-Propylene Glycol, PG)	Πολυεστερικές ρητίνες, διαλύτες, αντιψυκτικά	

1.2.4 Ζύμωση γλυκόζης προς ηλεκτρικό οξύ

Το ηλεκτρικό οξύ ($\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) έχει υψηλό κόστος παραγωγής με αποτέλεσμα η χρήση του να είναι περιορισμένη (Σχήμα 30). Μέχρι σήμερα παράγεται βιομηχανικά από το βουτάνιο. Για τις ανάγκες της βιομηχανίας τροφίμων χρησιμοποιείται για την παρασκευή του και η μέθοδος της ζυμώσεως.

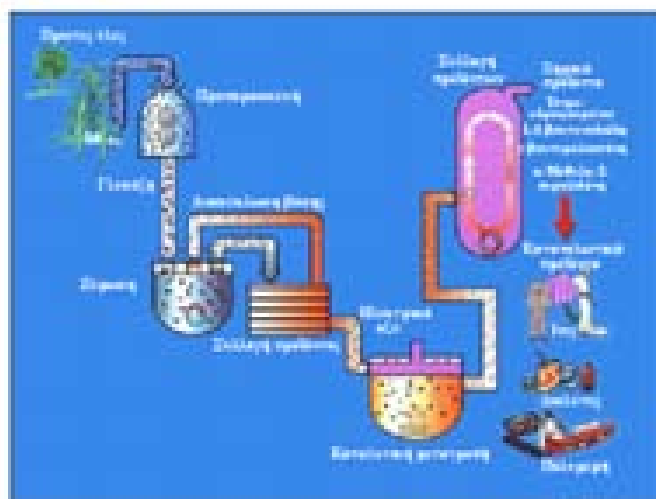


Σχήμα 30. Ηλεκτρικό οξύ.

Μια νέα μέθοδος^{4,12,13} χρησιμοποιεί κυτταρινική γλυκόζη από υπολείμματα καλαμποκιού ή ξυλείας και ζύμωση με το γενετικά τροποποιημένο βακτήριο *Escherichia coli* ποικιλία AFP111 (Σχήμα 31). Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι ότι απορροφάται από το περιβάλλον διοξείδιο του άνθρακα και συνεπώς αμβλύνεται το πρόβλημα της αύξησης του διοξειδίου στην ατμόσφαιρα. Από το ηλεκτρικό οξύ μπορούν να παραχθούν αρκετές χημικές ενώσεις, όπως τετραυδροφουράνιο, 1,4-βουτανοδιόλη, n-Μεθυλο-2-πυρολιδόνη και γ-βουτυρολακτόνη, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ινών, διαλυτών και πολυμερών (Πίνακας 5).

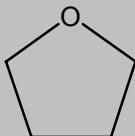
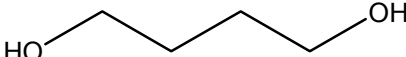
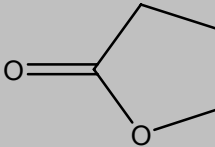
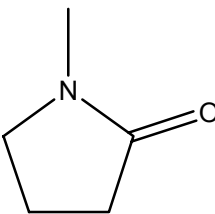
¹² B. Davison: *Brewing Corn into Feedstocks*, Office of Industrial Process Systems, Department of Energy, USA.

¹³ *Production of Succinic Acid from Wood Wastes and Plants*, Chemicals Project Fact Sheet, Office of Industrial Technologies, Department of Energy, USA, February 1999.



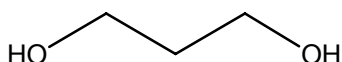
Σχήμα 31. Ζύμωση γλυκόζης προς ηλεκτρικό οξύ.

Πίνακας 5. Κυριότερα προϊόντα ηλεκτρικού οξέος.

Προϊόν	Εφαρμογές	Συντακτικός τύπος
Τετραϋδροφουράνιο (Tetrahydrofuran, THF)	Συστατικό πολυμερών, διαλύτης	
1,4-Βουτανοδιόλη (1,4-Butandiol, BDO)	Συστατικό πολυμερών	
γ-Βουτυρολακτόνη (γ-Butyrolactone, GBL)		
N-Μεθυλοπυρρολιδόνη (n-methyl pyrrolidone, NMP)		

1.2.5 Ζύμωση γλυκόζης προς 1,3-προπανοδιόλη

Η 1,3-προπανοδιόλη (propanediol, PDO) είναι μια πολύ χρήσιμη χημική ουσία για την παραγωγή ορισμένων πολυμερών, όπως το πολυαιθυλένιο, ο πολυτερεφθαλικός εστέρας της 1,3-προπανοδιόλης, το νάυλον και άλλα (Σχήμα 32). Μέχρι σήμερα παρασκευάζεται είτε από αιθυλενοξείδιο ή από προπυλένιο προερχόμενο από ορυκτές πρώτες ύλες.^{5,19}

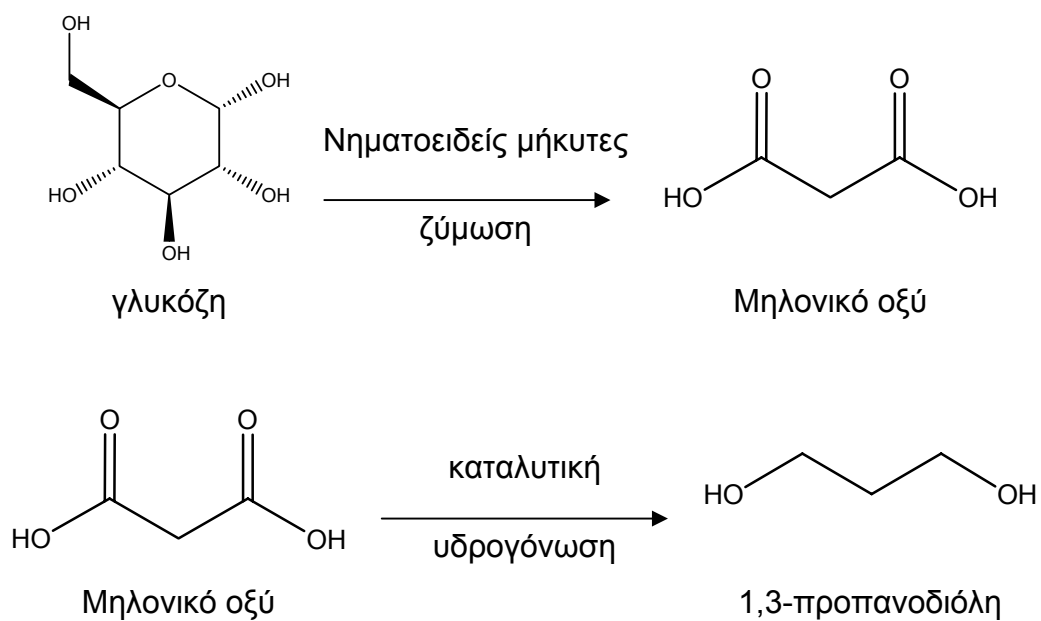


Σχήμα 32. 1,3-προπανοδιόλη.

Μια νέα διαδικασία καταλυτικής ζυμώσεως (Σχήμα 33) χρησιμοποιεί άμυλο, από καλαμπόκι ή άλλα δημητριακά, που περιέχει ενυδατωμένη γλυκόζη για την παραγωγή της 1,3-προπανοδιόλης.^{4,14} Ως ενδιάμεσο προϊόν παράγεται κατά τη ζύμωση με νηματοειδείς μύκητες μηλονικό οξύ. Στη συνέχεια το μηλονικό οξύ μετατρέπεται με καταλυτική υδρογόνωση σε 1,3-προπανοδιόλη. Οι γενετικά τροποποιημένοι νηματοειδείς μύκητες είναι προϊόν συνδυασμού του DNA τριών μικροοργανισμών και βελτιώνουν την απόδοση της ζυμώσεως περισσότερο από 500 φορές, ενώ ταυτόχρονα ελαχιστοποιούν την παραγωγή ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Επίσης η μέθοδος αυτή είναι πολύ οικονομικότερη από ενεργειακή άποψη.

Η εταιρία Dupont παρασκευάζει βιομηχανικά 1,3-προπανοδιόλη από βιομάζα με την ονομασία Bio-PDO. Στόχος της Dupont είναι να παράγει το 25% των προϊόντων της χρησιμοποιώντας ανανεώσιμες πρώτες ύλες μέχρι το 2010.¹⁹

¹⁴ *1,3-Propanediol made from fermentation derived malonic acid*, Product fact sheet, Office of Industrial Technologies, Department of Energy, USA, September 2001.



Σχήμα 33. Αντιδράσεις παραγωγής 1,3-προπανοδιόλης από γλυκόζη.

1.2.6 Βιοτεχνολογία

Βιοτεχνολογία είναι «...η επιστήμη που χρησιμοποιεί την υπάρχουσα γνώση και τεχνογνωσία των φυσικών και μηχανικών επιστημών για την τεχνολογική χρήση ζωντανών οργανισμών, κυττάρων ή μερών τους με σκοπό την παραγωγή προϊόντων και υπηρεσιών»¹⁵. Έτσι χρησιμοποιείται για τη δημιουργία νέων προϊόντων ή την τροποποίηση υπαρχόντων, για τη βελτίωση φυτών και ζώων και για την ανάπτυξη μικροοργανισμών για συγκεκριμένες και εξειδικευμένες εφαρμογές. Η σύγχρονη βιοτεχνολογία διαφέρει από τη συμβατική στο ότι χρησιμοποιεί για την επίτευξη των στόχων της την τροποποίηση του γενετικού υλικού των οργανισμών που χρησιμοποιεί.

Η βιοτεχνολογία διακρίνεται ανάλογα με τον τομέα εφαρμογής της, στην κόκκινη που ασχολείται με τις ιατρικές εφαρμογές, στην πράσινη που ασχολείται με τις γεωργικές εφαρμογές και στη λευκή ή βιομηχανική βιοτεχνολογία που ασχολείται με τις εφαρμογές που σχετίζονται με την βιομηχανική παραγωγή χημικών ουσιών και βιοενέργειας. Η βιομηχανική βιοτεχνολογία οδηγεί συνήθως σε διαδικασίες παραγωγής που:

- Είναι από τη φύση τους καθαρές,
- Μειώνουν την κατανάλωση ενέργειας και
- Ελαχιστοποιούν την παραγωγή υπολειμμάτων.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η χρήση της βιοτεχνολογίας από τη χημική βιομηχανία είναι περιορισμένη. Παρόλα αυτά πολλά προϊόντα παράγονται ήδη με την χρήση της βιοτεχνολογίας και των ζυμώσεων (Πίνακας 6). Από αυτά τα προϊόντα, ορισμένα παράγονται σε μεγάλες ποσότητες, ενώ άλλα παράγονται σε πολύ μικρές ποσότητες και με υψηλό κόστος παραγωγής.

¹⁵ *Industrial Biotechnology and Sustainable Chemistry*, Βελγική Βασιλική Ακαδημία Επιστημών, January 2004.

Πίνακας 6. Χρήση βιοτεχνολογίας σε βιομηχανική κλίμακα.

Προϊόν	Παγκόσμια παραγωγή (τόννοι/έτος)	Τιμή (€/kg)
Βιο-αιθανόλη	26,000,000	0,40
L-γλουταμινικό οξύ (glu, MSG)	1,000,000	1,50
Κιτρικό οξύ	1,000,000	0,80
Λυσίνη	350,000	2,00
Γαλακτικό οξύ	250,000	2,00
Ασκορβικό οξύ (Βιταμίνη C)	80,000	8,00
Γλυκονικό οξύ	50,000	1,50
Αντιβιοτικά (Πενικιλίνη G)	30,000	150,00
Ξανθάνη	20,000	8,00
Υδροξυφαινυλαλανίνη	10,000	10,00
Dextran	200	80,00
Βιταμίνη B12	10	25,000

1.2.7 Θερμοχημική μετατροπή σακχάρων C6 (D-Γλυκόζη)

Τα κυριότερα χημικά προϊόντα από τη θερμοχημική μετατροπή γλυκόζης είναι η σορβιτόλη (Sorbitol, Glucitol), το λαιβουλινικό και το D-γλυκονικό οξύ και το ισοσορβίδιο. Με υδρογόνωση της γλυκόζης λαμβάνεται η σορβιτόλη (Σχήμα 34), η οποία υπάρχει και σε φρούτα. Αυτή η μέθοδος παραγωγής σορβιτόλης από γλυκόζη είναι γνωστή για περισσότερα από πενήντα χρόνια.^{4,16}



Σχήμα 34. Υδρογόνωση D-γλυκόζης.

Από τη σορβιτόλη με καταλυτική πυρόλυση μπορούν να παραχθούν αιθυλενογλυκόλη, προπυλενογλυκόλη και γλυκερόλη (Πίνακας 7).

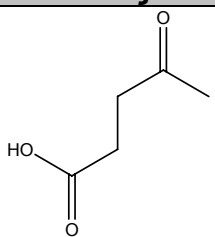
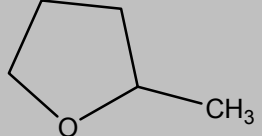
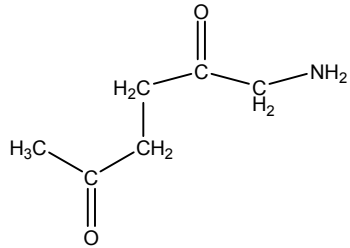
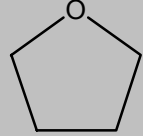
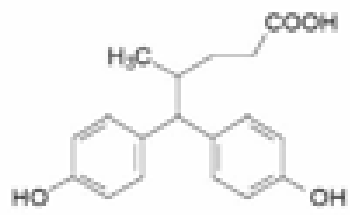
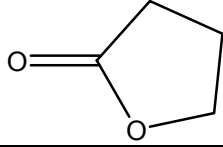
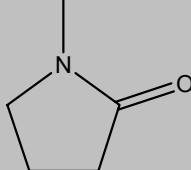
Πίνακας 7. Παράγωγα σορβιτόλης.

Προϊόν	Συντακτικός τύπος
Προπυλενογλυκόλη (Propylene Glycol, PG)	
Γλυκόλη ή 1,2-αιθυλενοδιόλη (Ethylene Glycol, EG)	
Γλυκερίνη ή γλυκερόλη (Glycerol)	

¹⁶ *Sorbitol*, Amylum Group, Tate & Lyle, Belgium (www.amylumgroup.com).

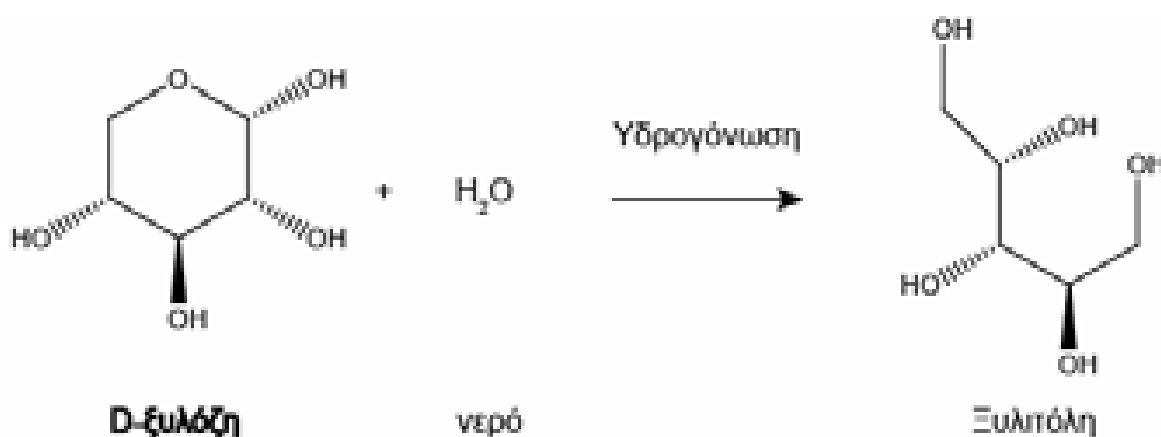
Από το λαιβουλικό οξύ παράγεται πλήθος χημικών ενώσεων (Πίνακας 8). Ήδη υπάρχουν βιομηχανικές μονάδες παραγωγής ενός τόννου λαιβουλινικού οξέος ημερησίως.

Πίνακας 8. Παράγωγα λαιβουλινικού οξέος.

Προϊόν	Εφαρμογές	Συντακτικός τύπος
Λαιβουλικό οξύ (Levulinic acid)		
Μεθυλοτετραϋδροφουράνιο (Methyltetrahydrofuran, MTHF)	πρόσθετο καυσίμων	
δ-αμινο λαιβουλικό οξύ (δ-amino levulinic acid, DALA)	βιοαποικοδομήσιμο συστατικό φυτοφαρμάκων	
Τετραϋδροφουράνιο (Tetrahydrofuran, THF)	συστατικό πολυμερών και διαλύτης	
Διφαινολικό οξύ (Diphenolic acid, DPA)	συστατικό πολυμερών	
1,4-Βουτανοδιόλη (1,4-Butandiol, BDO)	συστατικό πολυμερών	
Γ-Βουτυρολακτόνη (γ-Butyrolactone, GBL)		
Μεθυλοπυρρολιδόνη (n-methyl pyrrolidone, NMP)	Διαλύτης	

1.2.8 Θερμοχημική μετατροπή σακχάρων C5 (D-Ξυλόζη)

Με υδρογόνωση της ξυλόζης λαμβάνεται η ξυλιτόλη, από την οποία με καταλυτική πυρόλυση μπορούν να παραχθούν αιθυλενογλυκόλη, προπυλενογλυκόλη αλλά και γλυκερόλη.



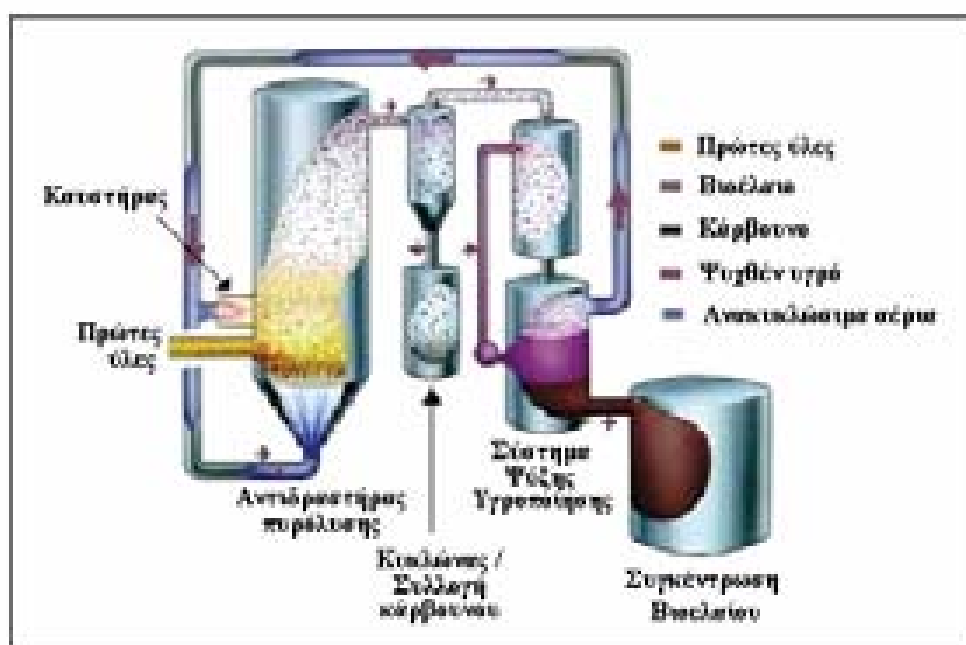
Σχήμα 35. Υδρογόνωση ξυλόζης.

Με αφυδάτωση της ξυλιτόλης λαμβάνεται η ξυλιτάνη (xylitan), ενώ με οξείδωση το D-ξυλονικό (D-xylonic acid) και το D-ξυλαρικό οξύ (D-xylaric acid), χημικές ενώσεις που ακόμα δεν έχουν βρει πρακτικές εφαρμογές.

1.2.9 Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι μέθοδος που χρησιμοποιεί υψηλές θερμοκρασίες (μεγαλύτερες των 200°C) χωρίς αέρα, για να πετύχει τη θερμική αποσύνθεση της βιομάζας⁴. Το τελικό προϊόν της πυρολύσεως είναι ένα μίγμα στερεών (κάρβουνο), υγρών (οξυγονομένα έλαια), και αερίων (μεθάνιο, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα) σε αναλογίες που καθορίζονται από τις συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση, περιεχόμενο οξυγόνου κ.α.).

Η **ταχεία πυρόλυση** χρησιμοποιεί θέρμανση σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία (450-500°C) υπό πίεση και απουσία οξυγόνου με πρώτη ύλη τα υπολείμματα ξυλείας (ροκανίδια, πριονίδια, φλοιοί δένδρων) και γεωργικά υπολείμματα (εκχύλιση σακχάρων, άχυρα).¹⁷ Στην περιοχή της αντιδράσεως επιτυγχάνεται υψηλός ρυθμός μεταφοράς θερμότητας προς τα σωματίδια της βιομάζας, τα οποία σε πολύ μικρό χρόνο μετατρέπονται σε αέρια. Η εγκατάσταση πυρολύσεως περιλαμβάνει συσκευές όπου διατηρείται σε ρευστή μορφή το υπόστρωμα, στάδια κυκλοφορίας και μεταφοράς των προϊόντων, κυκλονικούς αντιδραστήρες και αντιδραστήρες θερμικής απορροφήσεως (Σχήμα 36).



Σχήμα 36. Ταχεία πυρόλυση.

¹⁷ T. Bridgwater: *A Guide to Fast Pyrolysis of Biomass for Fuels and Chemicals*, PyNe Guide 1, Aston University, UK, March 1999 (www.pyne.co.uk).

Τα προϊόντα που λαμβάνονται είναι: Βιοέλαιο (BioOil ή Pyrolysis Oil, 60-75%), κάρβουνο (15-25%) και μη συμπυκνώσιμα αέρια (10-20%) που επαναχρησιμοποιούνται (αυτά συνιστούν το 75% των απαραίτητων καυσίμων της μεθόδου). Η απόδοση της μεθόδου και η ποιότητα του βιοελαίου (Εικόνα 1) εξαρτάται από τη σύνθεση των πρώτων υλών, τη διάταξη που χρησιμοποιείται και τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως καθώς και την απόδοση της μεθόδου συλλογής, και φθάνει μέχρι και 80% κ.β. της αποξηραμένης βιομάζας.



Εικόνα 1. Βιοέλαιο.

Υπάρχουν ήδη βιομηχανικές εγκαταστάσεις με δυνατότητα παραγωγής από 6 kg/ώρα έως 4 τόννους/ώρα. Η μέθοδος παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα:

- Δεν έχει υπολείμματα και
- Είναι πολύ οικονομική (απαιτεί λιγότερη ενέργεια αφού μεγάλο μέρος της απαιτούμενης ενέργειας προέρχεται από τα υπολείμματα της).

Το βιοέλαιο, που μπορεί εύκολα να αποθηκευτεί και να μεταφερθεί, χρησιμοποιείται είτε ως καύσιμο (ενέργεια, θέρμανση), είτε για την παραγωγή χημικών προϊόντων. Ως καύσιμο, το βιοέλαιο έχει δοκιμαστεί με επιτυχία σε μηχανές, στροβίλους και βραστήρες, αλλά ακόμα το ενεργειακό και οικονομικό κόστος δεν επιτρέπει την εμπορική εκμετάλλευσή του. Ως πρώτη ύλη μπορεί να μετατραπεί σε λεβογλυκοζάνη, φαινόλη για ρητίνες φαινολοφορμαλδεΰδης, να χρησιμοποιηθεί ως υλικό γαλακτωμάτων με ντίζελ, διαλυτών, λιπασμάτων αργής ενέργειας και ως γευστική ουσία τροφίμων.

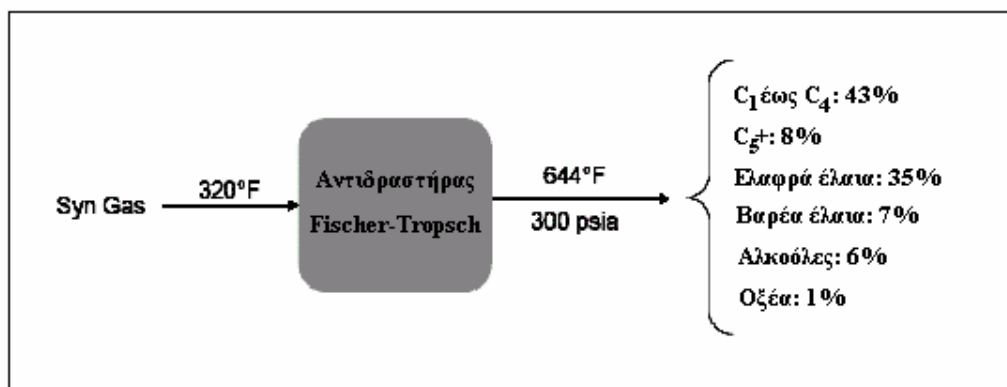
1.2.10 Υγροποίηση

Η άμεση υδροθερμική υγροποίηση της βιομάζας δίνει ελαιώδες υγρό όταν η βιομάζα έρχεται σε επαφή με το νερό σε υψηλές θερμοκρασίες (300-350°C) υπό πίεση (12-20 MPa), ώστε το νερό να παραμένει κυρίως σε υγρή φάση. Κατά τη διαδικασία μπορεί να προστεθούν αλκάλια για να υποβοηθήσουν τη μετατροπή. Το κύριο προϊόν είναι ένα ελαιώδες οργανικό υγρό με μειωμένο ποσοστό οξυγόνου (περίπου 10%), ενώ προκύπτει και υδατικό διάλυμα διαλυτών οργανικών ενώσεων.

1.2.11 Αεριοποίηση

Κατά την **αεριοποίηση** χρησιμοποιούνται υψηλές θερμοκρασίες (750 – 850°C) και οξυγόνο για την μετατροπή στερεών ανθρακούχων καυσίμων σε αέρια μορφή.⁴ Τα προϊόντα είναι κυρίως μονοξείδιο του άνθρακα (CO), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), υδρογόνο (H₂), μεθάνιο (CH₄), άζωτο (N₂) και μικρότερες ποσότητες ανωτέρων υδρογονανθράκων, ενώ προκύπτουν και λίγα υγρά προϊόντα.

Το εύφλεκτο μίγμα αυτών των αερίων προϊόντων της αεριοποίησης αναφέρεται ως **συνθετικό αέριο** (syngas) και χρησιμοποιείται ως καύσιμο. Ακόμα χρησιμοποιείται και για την παραγωγή χημικών ουσιών όπως: υδρογόνου (για κυψέλες καυσίμων), μεθανόλης (καύσιμο, πρώτη ύλη για φορμαλδεΰδη, οξικό οξύ, μεθυλ-αιθυλ-αιθέρα) και αιθανόλης (καύσιμο, διαλύτης). Για την παραγωγή αυτών των ουσιών χρησιμοποιείται η μέθοδος Fischer-Tropsch (Σχήμα 37).⁴



Σχήμα 37. Μέθοδος Fischer-Tropsch.

2 Βιοπροϊόντα κατά κατηγορία χρήσης



2 Βιοπροϊόντα κατά κατηγορία χρήσης

Οι κυριότερες κατηγορίες βιοπροϊόντων είναι οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στα πολυμερή, στις ρητίνες και στα πλαστικά, τα λιπαντικά (έλαια, γράσα και υδραυλικά υγρά), οι διαλύτες για διάφορα υλικά και διάφορες επεξεργασίες προϊόντων, τα συγκολλητικά υλικά, τα χρώματα και μελάνια, τα σύνθετα υλικά, τα τασενεργά (για σαπούνια και απορρυπαντικά), τα ιατρικά, τα φαρμακευτικά, τα διατροφικά και τα καλλυντικά προϊόντα. Για τις κατηγορίες αυτές, θα αναφερθούν στις επόμενες ενότητες οι χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες βιομάζας, τα χαρακτηριστικά που διαθέτουν και θα γίνει σύγκριση με αντίστοιχα συμβατικά προϊόντα.

2.1 Πολυμερή και ρητίνες

Η ετήσια αγορά πολυμερών στις ΗΠΑ ανέρχεται σε 50 δισεκατομμύρια χιλιόγραμμα. Διεθνώς σχεδόν όλα τα πολυμερή προέρχονται από ορυκτές πρώτες ύλες, με εξαίρεση τα κυτταρινικά πολυμερή (ίνες) και το φυσικό ελαστικό. Πολυμερή χρησιμοποιούνται κατά κόρο για πλαστικές συσκευασίες (10.5 δισεκατομμύρια χιλιόγραμμα θερμοπλαστικών για συσκευασίες το 2000). Τα **φυσικά πολυμερή** ή **βιοπολυμερή** (biopolymers), μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τον τρόπο παραγωγής τους, σε πολυμερή που παραλαμβάνονται απευθείας από τη βιομάζα, όπως τα σάκχαρα, σε πολυμερή που συνθέτονται από προϊόντα της βιομάζας, όπως τα πολυμερή γαλακτικού οξέος και σε πολυμερή που παράγονται από μικροοργανισμούς, όπως τα πολυδροξυαλκανοϊκά οξέα (Σχήμα 38). Τα βιοπολυμερή εκτός του γεγονότος ότι προέρχονται από βιομάζα είναι και βιοαποικοδομήσιμα. Έτσι μετά τη χρήση του τελικού προϊόντος, μπορούν να διασπαστούν (σήψη, κομποστοποίηση) και τα προϊόντα να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή νέων βιοπολυμερών.¹⁸

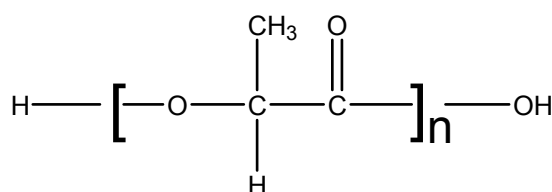


Σχήμα 38. Κατάταξη βιοπολυμερών.

¹⁸ R.A. Gross, B. Karla: *Biodegradable Polymers for the environment*, Science Magazine, V.297, August 2002, pp 803-807.

2.1.1 Πολυμερή από πολυγαλακτικό οξύ

Τα πολυμερή από πολυγαλακτικό οξύ (polylactic acid, PLA) παρασκευάζονται από ζύμωση της γλυκόζης του αμύλου (Σχήμα 39). Το μονομερές από το οποίο προκύπτουν είναι το λακτίδιο του γαλακτικού οξέος. Η ανάπτυξη των πολυμερών PLA ξεκίνησε από το 1990. Το 1996 κατασκευάστηκαν από πολυμερή πολυγαλακτικού οξέος πλαστικές σακούλες απορριμμάτων με την επωνυμία EcoPLA Ανανεώσιμο Βιοπολυμερές (Renewable Biopolymer).^{18,19}



Σχήμα 39. Πολυγαλακτικό οξύ.

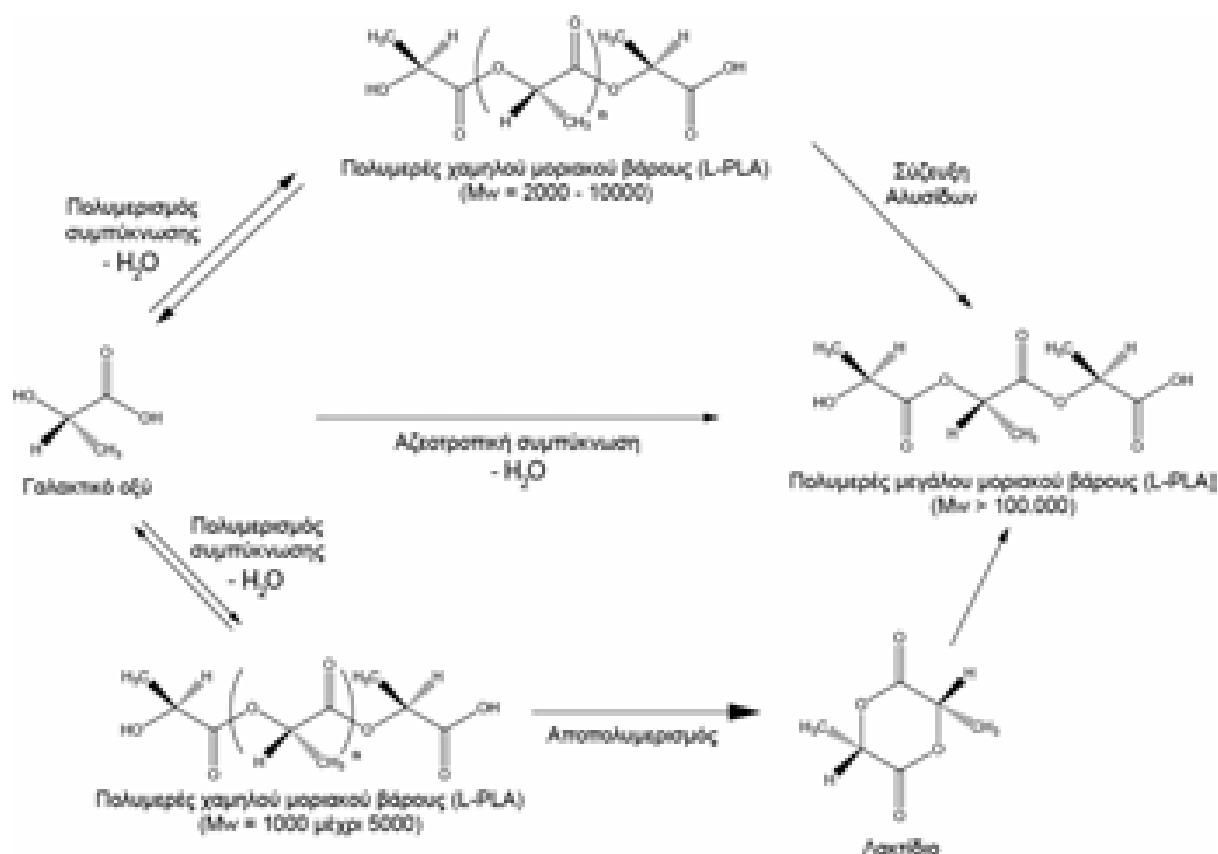
Τα πολυμερή PLA είναι ανταγωνιστικά των συνηθισμένων πολυμερών τόσο σε κόστος όσο και σε ποιοτικά χαρακτηριστικά. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή υλικών συσκευασίας (φίλμ), πλαστικών σκευών διατροφής (πιάτα, ποτήρια, μπουκάλια και μαχαιροπήρουνα), ειδών ενδύσεως, χαλιών και δομικών υλικών που αποτελούνται από ίνες. Ως υλικά συσκευασίας είναι «πράσινα», ανακυκλώσιμα και μπορούν να κομποστοποιηθούν. Ως πρώτη ύλη υφασμάτων έχουν ιδιότητες μεταξύ αυτών των φυσικών και των συνθετικών ινών. Ήδη οι εταιρίες CargillDow και Shell παράγουν υφάσματα από συνθετικές ίνες με πρώτη ύλη το πολυγαλακτικό οξύ με τις επωνυμίες Ingeo και Syntera. Επίσης στην ιατρική χρησιμοποιούνται για την κατασκευή βιοδιασπώμενων, μη τοξικών υλικών εγχειρίσεων (καρφιών, βιδών κλπ). Τα προϊόντα από PLA διαθέτουν πληθώρα πλεονεκτημάτων έναντι των άλλων πολυμερών:

- Χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών,
- Δεν χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες και άλλα επικίνδυνα υλικά,
- Ζύμωση (αποφυγή ρύπανσης),

¹⁹ C. Boswell: *Bioplastics aren't the stretch they once seemed*, Chemical Market Reporter, 2001, p 260.

- Δεν υπάρχουν υπολείμματα (οτιδήποτε δεν είναι πολυμερές ανακυκλώνεται),
- Αποδοτική χρήση καταλυτών (κασσίτερος),
- Μείωση απαιτούμενης ενέργειας κατά 20-50%,
- Τα προϊόντα είναι πλήρως ανακυκλώσιμα ή αποικοδομήσιμα (λιώσιμο και επαναχρησιμοποίηση) και
- Βελτιωμένες ιδιότητες για νέες εφαρμογές.²⁰

Η διαδικασία παραγωγής πολυμερών PLA χρησιμοποιεί ανανεώσιμη πρώτη ύλη, γλυκόζη ή σακχαρόζη από άμυλο καλαμποκιού και περιλαμβάνει τρία στάδια στα οποία παράγονται διαδοχικά γαλακτικό οξύ, λακτίδια και τελικά PLA, χωρίς τη χρήση οργανικών διαλυτών (Σχήμα 40). Τα λακτίδια είναι κυκλικοί διεστέρες που προκύπτουν με θέρμανση γαλακτικού οξέος και απόσπαση νερού. Τα λακτίδια αποικοδομούνται με ενζυματική υδρόλυση και μετατρέπονται πάλι σε γαλακτικό οξύ.²¹



Σχήμα 40. Μέθοδοι παρασκευής πολυγαλακτικού οξέος PLA.

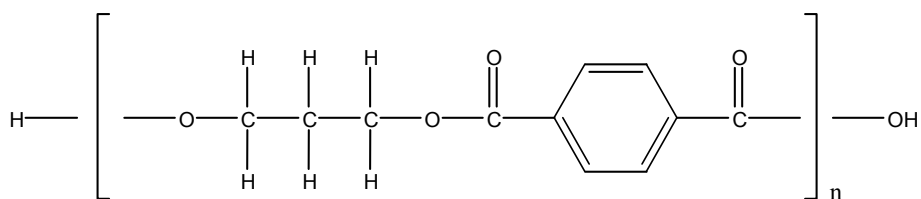
²⁰ Utilization of Corn-Based Polymers, Agriculture Project Fact Sheet, Office of Industrial Technologies, US Department of Energy, Washington D.C., July 2001.

²¹ P. Gruber, M. O'Brien: *Poly lactides "NatureWorks PLA"*, Cargill Dow LLC, pp 235-239.

Κατά το πρώτο στάδιο της ζυμώσεως της γλυκόζης σε θερμοκρασία 40-45°C, χρησιμοποιείται ως διαλύτης το νερό και από κάθε μόριο γλυκόζης δημιουργούνται σχεδόν δύο μόρια γαλακτικού οξέος. Ανάλογα με το είδος του βακτηρίου *lactobacillus* που χρησιμοποιείται λαμβάνεται το L(+)-ισομερές ή το D-ισομερές ή μίγμα των δύο. Στα άλλα δύο στάδια, τήγμα λακτιδίων και πολυμερούς χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για τις αντιδράσεις συνθέσεως του μονομερούς και του πολυμερούς. Κάθε στάδιο έχει υψηλή απόδοση (>95%) και ανακυκλώνει σε μεγάλο βαθμό τα παραπροϊόντα. Για τα στάδια της συνθέσεως των λακτιδίων και του πολυμερισμού χρησιμοποιούνται μικρές ποσότητες καταλυτών (της τάξης των ppm) που αυξάνουν ακόμα περισσότερο την απόδοση και μειώνουν την κατανάλωση ενέργειας. Ακόμη η παραγωγή των PLA πολυμερών απαιτεί 20-50% λιγότερες ορυκτές πρώτες ύλες από τις διαδικασίες παραγωγής των συνηθισμένων πολυμερών. Τέλος τα πολυμερή PLA είναι βιοαποικοδομήσιμα ή υδρολύονται σε γαλακτικό οξύ που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ξανά για την παραγωγή νέου πολυμερούς. Σε μια προσπάθεια να μειωθεί ακόμα περισσότερο το κόστος παραγωγής του πολυγαλακτικού οξέος, καταβάλλεται σημαντική έρευνα για την δημιουργία γενετικά τροποποιημένων βιοκαταλυτών που θα επιτρέψουν την παρασκευή γαλακτικού οξέος με ζύμωση πεντοζών από κυτταρίνη.

2.1.2 Πολυμερή από 1,3-προπανοδιόλη

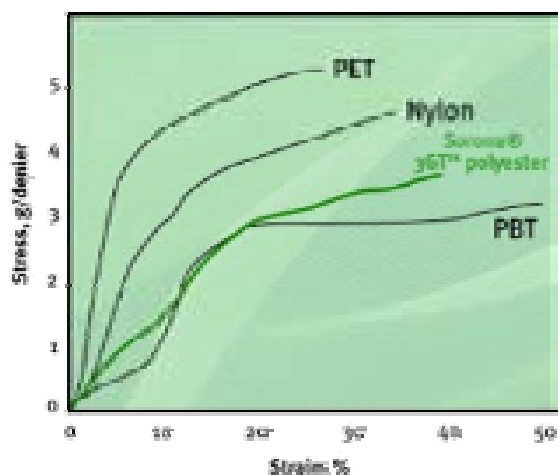
Όπως αναφέρθηκε η 1,3-προπανοδιόλη (1,3-propanediol, PDO) χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την κατασκευή πολυμερών πλαστικών.^{5,19} Η εταιρία Dupont παρασκευάζει βιομηχανικά 1,3-προπανοδιόλη (PDO ή 3G) και τη χρησιμοποιεί μαζί τον διμεθυλεστέρα του τереφθαλικού οξέος (dimethyl-terephthalate, DMT ή TPA ή T) ως πρώτες ύλες για την παραγωγή πολυμερούς με την επωνυμία Sorona (3GT).²² Το πολυμερές είναι γνωστό για περισσότερα από 50 χρόνια (Σχήμα 41), αλλά η παραγωγή του έγινε οικονομικά συμφέρουσα μετά τη μείωση του κόστους παραγωγής της 1,3-προπανοδιόλης από τη βιομάζα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παρασκευή ενδυμάτων, χαλιών, ρητινών, ιατρικών ενδυμάτων και εξοπλισμού. Το μειονέκτημά του είναι ότι δεν είναι βιοαποικοδομήσιμο.



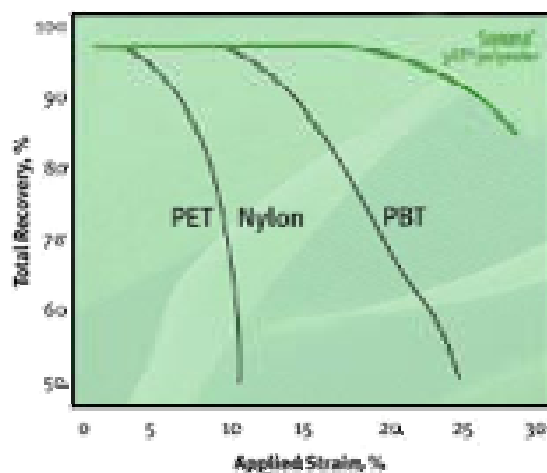
Σχήμα 41. Δομή πολυμερούς Sorona (3GT).

Οι ίνες και οι ρητίνες που παρασκευάζονται από το πολυμερές Sorona έχουν φυσικές ιδιότητες που καλύπτουν τις ανάγκες της αγοράς καλύτερα από τα υπάρχοντα ανταγωνιστικά προϊόντα (PET, PTT, PBT και νάυλον). Το πολυμερές υπερτερεί τόσο σε έκταση (Σχήμα 42), όσο και σε επανάκαμψη (Σχήμα 43), αλλά και σε μαλακότητα, σκληρότητα, αντοχή, ανακυκλωσιμότητα και ευκολία βαφής (Πίνακας 9).

²² Sorona Polymer, Technical Information; Dupont, Wilmington DE., 2001.



Σχήμα 42. Εξάρτηση της έκτασης του πολυμερούς από την τάση που ασκείται σε αυτό.



Σχήμα 43. Εξάρτηση της επανάκαμψης του πολυμερούς από την τάση που ασκείται σε αυτό.

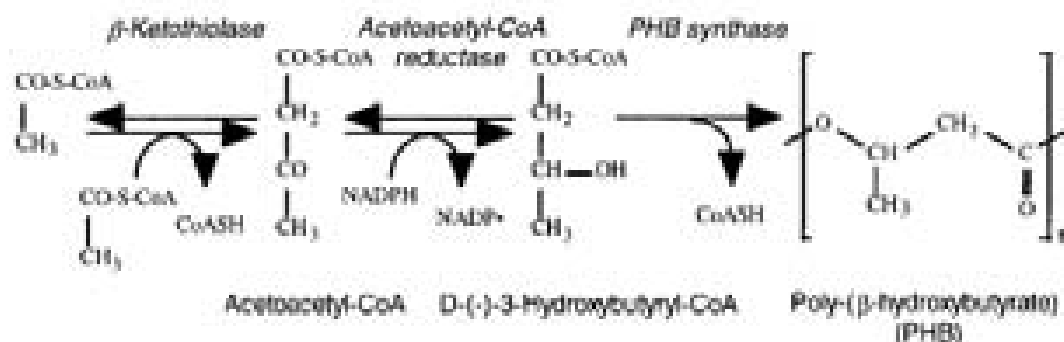
Πίνακας 9. Σύγκριση ιδιοτήτων πολυμερούς Sorona με άλλα ανταγωνιστικά πολυμερή.

Ίνα	Sorona	Νάυλον	PET
Έκταση και επανάκαμψη	2	4	4
Μαλακότητα	2	2	4
Ευκολία βαφής	2	2	4
Σκληρότητα	2	3	4
Αντοχή στη διαπερατότητα	2	3	4
Ανακυκλωσιμότητα	1	4	1

(1 - Καλύπτει πλήρως τις ανάγκες της αγοράς, 5 - Δεν καλύπτει τις ανάγκες της αγοράς).

2.1.3 Πολυμερή των πολυυδροξυαλκανοϊκών οξέων

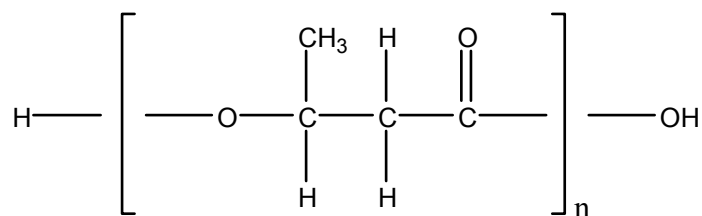
Οι πολυυδροξυαλκανοϊκοί εστέρες (polyhydroxyalkanoates, PHAs), συστατικά σημαντικών και ακριβών πολυμερών, είναι φυσικά πολυμερή με πολύ υψηλό κόστος παραγωγής.²³ Παρασκευάζονται εξ ολοκλήρου από βακτήρια (Σχήμα 44).



Σχήμα 44. Διαδικασία ενζυματικής συνθέσεως PHA.

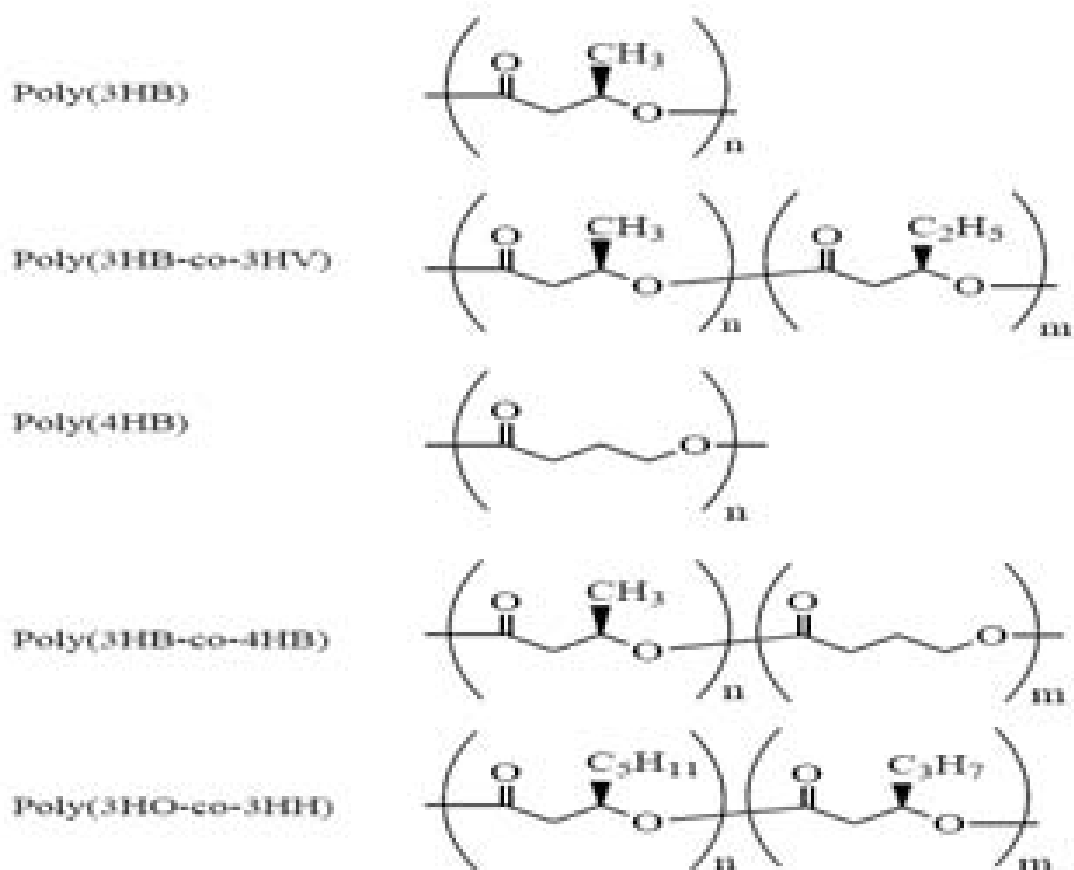
Τα πολυμερή πολυυδροξυοξέα (polyhydroxy acid, PHA) είναι γραμμικοί ομοχειρόμορφοι (homochiral) θερμοπλαστικοί πολυεστέρες που παράγονται από βακτήρια για την αποθήκευση της απαραίτητης γι' αυτά ενέργειας.¹⁹

Από το 1926 μέχρι σήμερα έχουν βρεθεί περί τα 100 βακτηριακά πολυμερή PHA. Τα πρώτα πολυμερή PHA, οι πολυυδροξυβουτυρικοί εστέρες (polyhydroxybutyrates), είναι γνωστά από το 1926 (Σχήμα 45), ενώ τη δεκαετία του 1970 ταυτοποιήθηκαν οι πολυυδροξυοκτανοϊκοί εστέρες (polyhydroxyoctanoates) και ένα συμπολυμερές του 3-υδροξυβουτυρικού οξέος (3-hydroxybutyrate) και του 3-υδροξυβαλεριανικού οξέος (3-hydroxyvalerate) με ονομασία PHBV (Σχήμα 46).



Σχήμα 45. Πολυ-β-υδροξυβουτυρικός εστέρας (Biopol).

²³ J. Asrar, K. Gruys: *Biodegradable Polymer (Biopol)*, Monsanto Company, pp 53-67.



Σχήμα 46. Δομή μερικών μονομερών για πολυμερή PHA.

Η χρήση γενετικά τροποποιημένων βακτηρίων (ένζυμο *Ralstonia eutropha*) για την αύξηση της αποδόσεως στο 80 με 90% (περιεκτικότητα του βακτηρίου σε πολυμερές PHB), έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους πρώτων υλών (γλυκόζης), συντομότερο κύκλο ζυμώσεως, μεγαλύτερη απόδοση και μειωμένη απορρόφηση θερμότητας.

Τα πολυμερή της κατηγορίας αυτής χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την κατασκευή ινών, πλαστικών φιλμ συσκευασίας, πλαστικών καρτών (πιστωτικές κάρτες), αδιάβροχων και βιοαποικοδομήσιμων επιστρώσεων και τασενεργών, ως διαλύτες κλπ. Υπάρχει η δυνατότητα, με αλλαγή της συστάσεως και ανάλογα με το μοριακό τους βάρος, που μπορεί να ποικίλει από 100.000 μέχρι 1.000.000 να χρησιμοποιηθούν είτε ως θερμοπλαστικά (μικρές πλευρικές αλυσίδες, χαρακτηριστικά όμοια με το πολυπροπυλένιο, PP), είτε ως ελαστομερή (μεγάλες πλευρικές αλυσίδες).

Μια νέα ειδική χρήση των πολυμερών αυτών είναι ως **συγκολλητικά καθαρής καύσεως** κατά την μορφοποίηση μετάλλων σε μορφή σκόνης.¹⁹ Με την

τεχνολογία αυτή κατασκευάζονται μεταλλικά προϊόντα, είτε με έγχυση σε καλούπια είτε με συμπίεση μεταλλικής σκόνης που έχει αναμιχθεί με ένα οργανικό συγκολλητικό. Το συγκολλητικό υλικό καίγεται σε επόμενο στάδιο. Συνήθως έτσι κατασκευάζονται πολύπλοκα εξαρτήματα (πχ εξαρτήματα ρολογιών).

Η εταιρία Metabolix δεν χρησιμοποιεί για τον πολυμερισμό χημική σύνθεση, αλλά αντίθετα έχει δημιουργήσει ειδικά γενετικά τροποποιημένα βακτηρία για την ζύμωση του γαλακτικού οξέος, για την παραγωγή τόσο των μονομερών όσο και των πολυμερών PHA^{18,24}. Αυτή τη στιγμή υπάρχει μία πιλοτική μονάδα παραγωγής, ωστόσο ο απαραίτητος εξοπλισμός ζυμώσεως υπάρχει σε πολλές άλλες βιομηχανικές μονάδες, όπου μπορεί με μικρές τροποποιήσεις να γίνει βιομηχανικής κλίμακας παρασκευή πολυμερών PHA. Η παραγωγή πολυμερών με χρήση βακτηρίων έχει υψηλή απόδοση (περιεκτικότητα πολυμερών 80-90%) και παρουσιάζει μεγάλη ευελιξία στο πλήθος προϊόντων και εφαρμογών (με τη βοήθεια της γενετικής μηχανικής), αλλά έχει και υψηλό κόστος παραγωγής.

Μια εναλλακτική μέθοδος παραγωγής χρησιμοποιεί φυτά όπως καπνό, κανόλα, βιομηχανική κράμβη και γρασίδι υψηλής αποδόσεως (Εικόνα 2), γενετικά τροποποιημένα ώστε να παράγουν PHA.^{24,25} Εδώ γίνεται εφαρμογή της ιδέας ότι τα φυτά μπορούν να λειτουργήσουν ως **«εργοστάσια παραγωγής»**. Τα φυτά αυτά συσσωρεύουν στον κυτταρινικό σκελετό τους πολυμερές PHA.

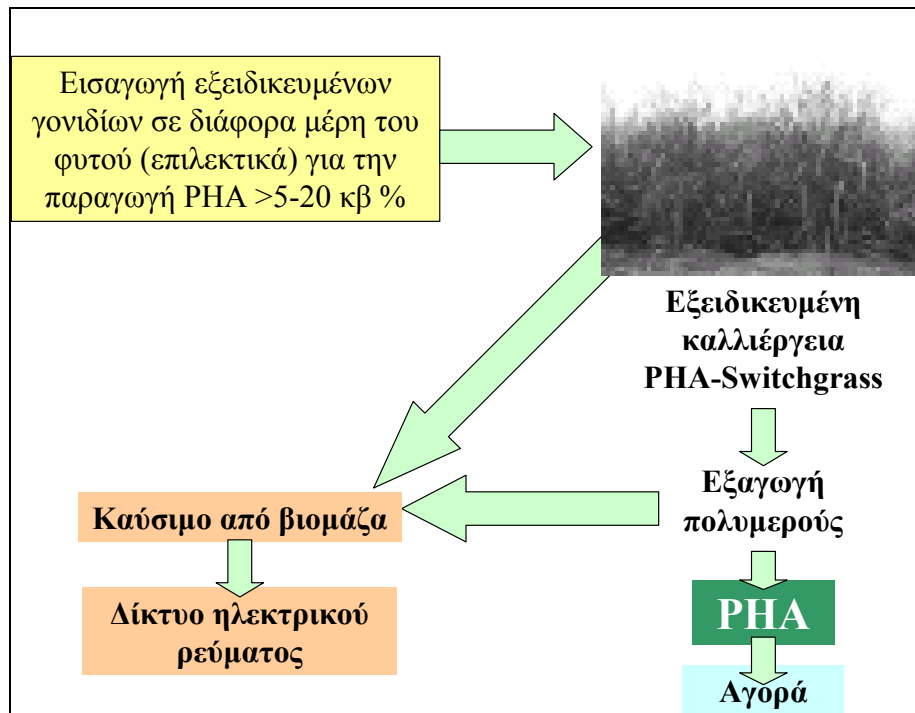


Εικόνα 2. Γρασίδι υψηλής περιεκτικότητας σε πολυμερή PHA.

²⁴ Δικτυακός τόπος εταιρίας Metabolix (www.metabolix.com).

²⁵ *Biodegradable Performance Polymers from switchgrass*, Agriculture Project Fact Sheet, Office of Industrial Technologies, Department of Energy, Washington DC, USA, May 2002.

Στόχος της μεθόδου είναι το πολυμερές να αποτελεί 10-20% της συστάσεως της βιομάζας του φυτού. Το υπόλοιπο τμήμα της βιομάζας χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την κατασκευή χημικών ουσιών και την παραγωγή ενέργειας (Σχήμα 47). Η μέθοδος αυτή έχει χαμηλό κόστος παραγωγής, αλλά χαμηλή απόδοση (περιεκτικότητα σε πολυμερές) και δύσκολη προσαρμογή στις επιθυμητές ιδιότητες (εφαρμογές) των παραγόμενων πολυμερών.



Σχήμα 47. Διαδικασία παραγωγής πολυμερών PHA από φυτά.

2.1.4 Πολυμερή πολυουρεθάνης από φυτικά έλαια και γλυκόζη

Αναφέρθηκε ήδη (σελ.13) ότι τα μακρομόρια των λιπαρών οξέων των φυτικών ελαίων μπορούν να υποστούν επεξεργασία για την κατασκευή πολυμερών προϊόντων υψηλής ποιότητας με κάθε επιθυμητή ιδιότητα. Η εποξείδωση και η υδρογόνωση των φυτικών ελαίων σόγιας χρησιμοποιούνται ήδη ευρέως για την παραγωγή πολυολών (δευτεροταγών αλκοολών). Οι πολυόλες γενικώς, χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την παρασκευή ρητινών και αφρού πολυουρεθάνης (Εικόνα 3). Τα πολυμερή πολυουρεθάνης κατασκευάζονται με χημική σύνθεση δύο δομικών μονάδων, ενός ισοκυανικού εστέρα («Α» μονομερές) και μιας δεύτερης δομικής μονάδας («Β» μονομερές). Το «Β» μονομερές μπορεί να είναι μια πολυόλη ή άλλα πρόσθετα (cross linkers, τασενεργές ουσίες, blowing agents, επιβραδυντικά καύσης). Ανάλογα με τον τύπο του «Β» μονομερούς που θα χρησιμοποιηθεί, δημιουργούνται προϊόντα που μπορεί να είναι εύκαμπτα, άκαμπτα, ημι-εύκαμπτα, σκληρά, μαλακά, ελαστικά κλπ. Η γλυκόλη (1,2-αιθανοδιόλη) παράγεται από αιθυλένιο με πρώτη ύλη το πετρέλαιο. Με παρόμοιο τρόπο παράγονται και οι υπόλοιπες πολυόλες από πετροχημικές πρώτες ύλες.



Εικόνα 3. Αφρός πολυουρεθάνης από φυτικές πολυόλες.

Πρόσφατα, άρχισαν να παρασκευάζονται, από την εταιρία Urethane Soy Systems, πολυόλες από επεξεργασμένα φυτικά έλαια σόγιας με την επωνυμία SoyOyl. Οι πολυόλες αυτές παρουσιάζουν πλεονεκτήματα, έναντι των αντίστοιχων από πετροχημικά, όπως μικρότερο κόστος, χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών,

μικρότερες απαιτήσεις ενέργειας για την κατασκευή, εφάμιλλες ή και καλύτερες ιδιότητες, δυνατότητα χρήσεως σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών.^{26,27}

Οι πολυουρεθάνες που κατασκευάζονται από πολυόλες φυτικής προελεύσεως χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την κατασκευή ταπήτων, δαπέδων χώρων φορτώσεως φορηγών, εξωτερικών πλαστικών μερών αγροτικών μηχανών, μονωτικών αφρών για τοίχους και οροφές κτιρίων και αφρού εσωτερικού καθισμάτων οχημάτων ή εξοπλισμού γραφείων.

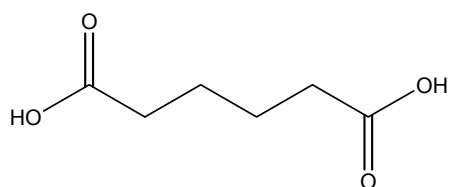
Αντίστοιχα, από ζύμωση γλυκόζης παράγεται η σορβιτόλη, από την οποία παρασκευάζονται στη συνέχεια πολυόλες. Η σορβιτόλη διαθέτει έξι αλκοολικές ομάδες που μπορούν οξειδωθούν για τη δημιουργία πολυολών. Οι πολυόλες από σορβιτόλη διαθέτουν αρκετά πλεονεκτήματα, όπως χαμηλότερο ιξώδες πολυουραιθάνης, λεπτότερη δομή αφρού, μικρότερο χρόνο σκληρύνσεως και καλύτερες μηχανικές ιδιότητες.¹⁶

²⁶ *Soy-Based Thermoset Plastics, Market Opportunity Summary*, United Soybean Board, February 2002.

²⁷ *Small-Scale Production of Soy-Based Lubricants*, Carbohydrate Economy Bulletin, Vol.2, Number 1, February 2001.

2.1.5 Πολυμερή αδιπικού οξέος

Το αδιπικό οξύ ή εξανοδιοϊκό οξύ είναι ένα κορεσμένο δικαρβονικό οξύ ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$) το οποίο χρησιμοποιείται για τη βιομηχανική παραγωγή νάυλον, πολυουρεθάνης, λιπαντικών και πλαστικοποιητών (Σχήμα 48). Τυπικά το αδιπικό οξύ παράγεται από βενζόλιο που είναι γνωστή καρκινογόνος ουσία. Το τελευταίο βήμα της διαδικασίας παραγωγής περιλαμβάνει οξείδωση με νιτρικό οξύ κατά την οποία δημιουργείται οξειδίο του αζώτου. Ετησίως παράγονται, με πρώτη ύλη το βενζόλιο, 1.9 εκατομμύρια τόνοι αδιπικού οξέος και η μέθοδος αυτή συνεισφέρει κατά 10% στην ετήσια αύξηση των ατμοσφαιρικών επιπέδων του οξειδίου του αζώτου.⁴



Σχήμα 48. Αδιπικό οξύ.

Πρόσφατα για την παραγωγή αδιπικού οξέος άρχισε να χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη η γλυκόζη από φυτικές πρώτες ύλες. Η διαδικασία χρησιμοποιεί ένζυμα που έχουν παραχθεί από γενετικά τροποποιημένα βακτήρια για την μετατροπή των ανανεώσιμων πρώτων υλών, δηλαδή της γλυκόζης με ζύμωση πρώτα σε *cis,cis*-μουκονικό οξύ ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$, $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ *cis,cis*-muconic acid) και κατόπιν με υδρογόνωση του μουκονικού οξέος σε αδιπικό οξύ, χωρίς τη χρήση επικίνδυνων τοξικών ουσιών.

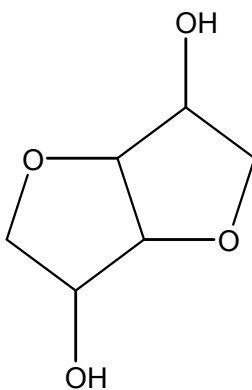
2.1.6 Πολυμερή από πρωτεΐνες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (σελ.16), οι πρωτεΐνες είναι φυσικά πολυμερή. Ορισμένες παρουσιάζουν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Ο ιστός των αραχνών είναι μεταξύ αδιάβροχο, ελαστικό, πέντε φορές πιο ανθεκτικό από το ατσάλι και δύο φορές πιο ελαστικό από το νάυλον, χαρακτηριστικά που δεν συναντώνται σε κανένα συνθετικό υλικό. Στον Καναδά έχει ήδη παραχθεί, από γενετικά τροποποιημένες

κατσίκες, γάλα που περιέχει παρόμοιο μετάξι.⁴ Επίσης παρασκευάζονται σε μικρές ποσότητες πολυμερή από φυτικές πρωτεΐνες.

2.1.7 Πρόσθετα πολυμερών από γλυκόζη

Η εταιρία DuPont παρασκευάζει από σορβιτόλη τη χημική ένωση ισοσορβίδιο (Σχήμα 49), που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο ή πρόσθετο πολυμερών πολυαιθυλενίου PET έως και 4%. Το πολυμερές που προκύπτει παρουσιάζει βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες.



Σχήμα 49. Ισοσορβίδιο.

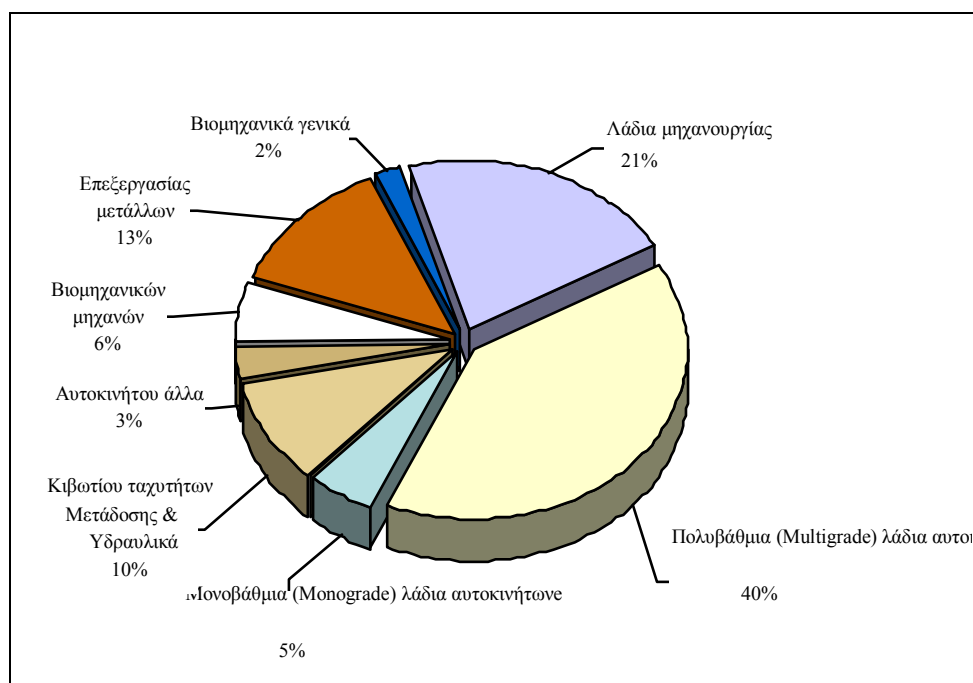
Η παραγωγή ισοσορβιδίου από σορβιτόλη που προέρχεται από γλυκόζη, γίνεται μέχρι σήμερα με την αφυδάτωση της γλυκόζης καταλυτικά (σε υδατικά διαλύματα ανοργάνων οξέων).⁴ Η μέθοδος έχει χαμηλή απόδοση, είναι ενεργοβόρα και ο διαχωρισμός των προϊόντων και των καταλυτών είναι δαπανηρός. Γίνεται προσπάθεια χρήσεως στερεού καταλύτη, με σκοπό τη μεγαλύτερη καταλυτική απόδοση και τον ευκολότερο διαχωρισμό προϊόντων/καταλύτη.

2.1.8 Πολυμερή από δένδρα

Από τα υπολείμματα ξυλείας αγριόπευκων (λάριξ, larch), εξάγεται η αραβινογαλακτάνη, ένας πολυσακχαρίτης που είναι υδατοδιαλυτό φυσικό πολυμερές. Η αραβογαλακτάνη χρησιμοποιείται σε καλλυντικά, χρώματα και επικαλύψεις, στη γεωργία και σε ιατρικά προϊόντα.

2.2 Λιπαντικά, γράσσα και υδραυλικά υγρά

Τα λιπαντικά και τα γράσσα είναι υγρές και στερεές αντίστοιχα, χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται με σκοπό τη μείωση των τριβών και της φθοράς μεταξύ κινούμενων μηχανικών μερών. Τα υδραυλικά υγρά είναι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά δυνάμεων από ένα σημείο σε άλλο, όπως στα συστήματα φρένων των οχημάτων, στις εκτυπωτικές πρέσες και στις πρέσες συνθλίψεως καρπών για την παραλαβή των ελαίων. Η ετήσια αγορά λιπαντικών στις ΗΠΑ ανέρχεται σε 10 δισεκατομμύρια χιλιόγραμμα και στο Σχήμα 50 φαίνεται το μέγεθος των επιμέρους χρήσεων των λιπαντικών.⁴



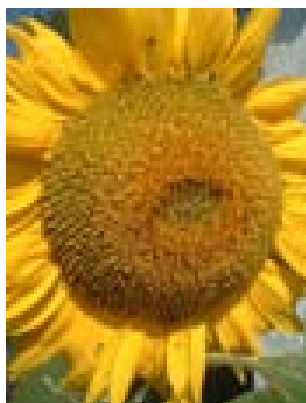
Σχήμα 50. Αγορά λιπαντικών κατά κατηγορία (ΗΠΑ, 2001).

Τα λιπαντικά έλαια διακρίνονται σε ορυκτέλαια, συνθετικά και φυσικά έλαια. Τα φυσικά έλαια μπορεί να είναι φυτικά, να προέρχονται δηλαδή από ανανεώσιμη φυτική βιομάζα ή ζωικά. Τα φυσικά λίπη και έλαια ήταν τα αποκλειστικά λιπαντικά υλικά μέχρι το τέλος 19^ο αιώνα. Φυτικά έλαια παράγονται σήμερα κυρίως από φασόλια σόγιας,^{28,29,30} ηλιοτροπίου, λιναριού, κράμβης και κάστορ (*ricinus communis*).³¹

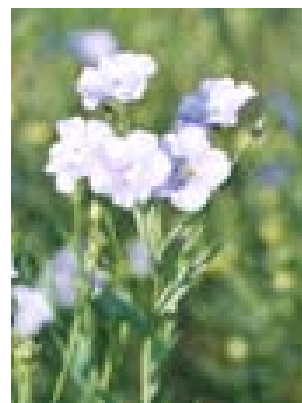
²⁸ *Soy-Based Lubricants, Market Opportunity Summary*, United Soybean Board, February 2002.



Εικόνα 4. Σόγια.



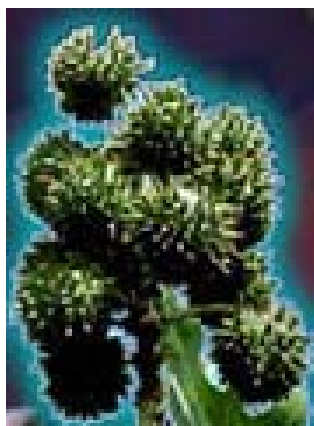
Εικόνα 5. Ηλιοτρόπιο.



Εικόνα 6. Λινάρι.



Εικόνα 7. Κράμβη.



Εικόνα 5. Κάστορ.



Εικόνα 6. Φυτό
Meadowfoam.

Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των λιπαντικών είναι το ιξώδες, το ειδικό βάρος, η τάση ατμών, το σημείο ζέσεως, το σημείο αναφλέξεως, το σημείο αποχύσεως και η λιπαντική ικανότητα.³² Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να βελτιωθούν με την αλλαγή της συστάσεως του ελαίου και με πρόσθετα (Πίνακας 10).⁴

²⁹ *Soy-Based 2-Cycle Engine Oils, Project Fact Sheet*, Office of Industrial Technologies, Department of Energy, US, July 2001.

³⁰ *Soy Lubricants Technical Background*, United Soybean Board, February 2002.

³¹ M. Carstensen: *Automotive Fluids from Crops, Pollution Solutions Fact Sheets*, Institute for Self-Reliance, USA, 1997.

³² T. Honary, *Biodegradable/Biobased Lubricants and Greases*, University of Northern Iowa, USA.

Πίνακας 10. Σύσταση λιπαντικών (ενδεικτική).

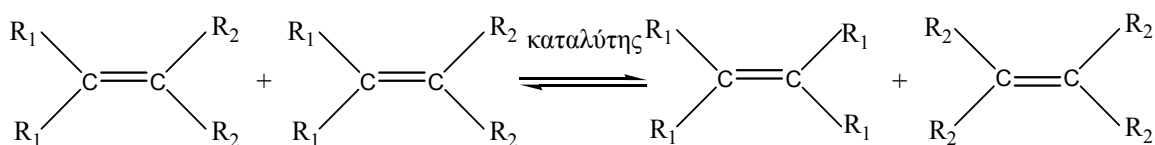
Συστατικό	Γράσσα	Λάδια μηχανών
Έλαιο βάσης (base oil)	60-95%	75-95%
Πηκτικά (thickeners)	0-20%	--
Στερεά λιπαντικά (solid lubricants)	0-20%	0-5%
Πρόσθετα (additives)	0-10%	0-10%
Συγκολλητικά (adhesives)	0-20%	0-10%

Τα συνθετικά έλαια διαθέτουν τη μεγαλύτερη λιπαντική ικανότητα αλλά και το μεγαλύτερο κόστος παραγωγής. Σε σύγκριση με τα ορυκτέλαια, τα φυτικά έλαια παρουσιάζουν μεγαλύτερο ιξώδες, μικρότερες απώλειες εξατμίσεως και μεγαλύτερη λιπαντική ικανότητα. Είναι επίσης λιγότερο τοξικά και πλήρως βιοαποικοδομήσιμα. Σε σύγκριση με τα συνθετικά έλαια, παρουσιάζουν μικρότερη θερμική, οξειδωτική και υδρολυτική σταθερότητα.

Για την παραγωγή των φυτικών ελαίων ακολουθούνται τέσσερα κύρια στάδια, η αρχική επεξεργασία κατά την οποία καθαρίζονται από ίνες και άλλα ξένα σώματα οι σπόροι, η εξαγωγή του ελαίου με σύνθλιψη και διάλυση, ο καθαρισμός για την αφαίρεση ουσιών που προσδίδουν οσμή και η προσθήκη πρόσθετων αντιοξειδωτικών ουσιών και η χημική επεξεργασία για τη βελτίωση των θερμικών, οξειδωτικών και λιπαντικών ιδιοτήτων των ελαίων.

Τα χαρακτηριστικά των φυτικών ελαίων εξαρτώνται άμεσα από αυτά των λιπαρών οξέων από τα οποία συνθέτονται. Για παράδειγμα, όσα περιέχουν κορεσμένα λιπαρά οξέα στερεοποιούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι τα ακόρεστα. Άρα η σύσταση του ελαίου σε λιπαρά οξέα καθορίζει και τις θερμοκρασίες μέσα στις οποίες μπορεί να λειτουργήσει ως λιπαντικό.

Η βελτίωση της οξειδωτικής συμπεριφοράς των φυτικών ελαίων μπορεί να γίνει με τη μείωση ή και την εξάλειψη των διπλών δεσμών. Ακόμα είναι δυνατόν να διασπάσουμε τα μακρά μόρια των λιπαρών οξέων που περιέχονται στα φυτικά έλαια σε μόρια μέσου μήκους και από αυτά να παραχθούν λιπαντικά εφάμιλλα των συνθετικών λιπαντικών υψηλής αποδόσεως (Σχήμα 51).⁴



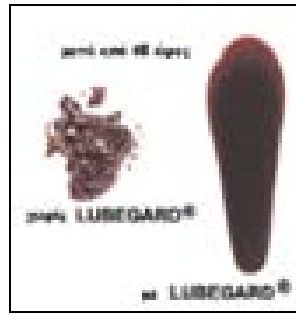
Σχήμα 51. Αντίδραση μεταθέσεως ολεφίνης.

Επίσης χρησιμοποιείται η βιοτεχνολογία για δημιουργία φυτικών ελαίων με βελτιωμένα χαρακτηριστικά. Έτσι ερευνητές της Dupont καθώς και άλλοι ερευνητές δημιούργησαν γενετικά τροποποιημένη σόγια που περιέχει φυτικά έλαια με μεγαλύτερο ποσοστό ελαϊκών οξέων (μέχρι και 70%). Τα έλαια αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στους δίχρονους κινητήρες των σκαφών αναψυχής.³³

Μια άλλη χρήση των φυτικών ελαίων είναι ως πρόσθετο λιπαντικών ελαίων των υγρών των αυτομάτων κιβωτίων ταχυτήτων των οχημάτων.³¹ Τα πρόσθετα αυτά αρχικά κατασκευάζονταν από έλαια σπερμοφαλαινών που περιέχουν γραμμικά μόρια με αλυσίδες πενήντα ατόμων άνθρακα. Έτσι τα υγρά πρώτης γενιάς είχαν διάρκεια ζωής ίση με αυτή του οχήματος (δεν αλλάζονταν ποτέ). Η προστασία των φαλαινών επέβαλε την απαγόρευση της χρήσεως των ελαίων αυτών και έτσι τα υγρά αυτόματης μετάδοσης δεύτερης γενιάς δεν περιείχαν προσθετικά με αποτέλεσμα την αλλαγή τους κάθε 28.000 χιλιόμετρα. Η τρίτη γενιά υγρών χρησιμοποιεί προσθετικά από φυτικά έλαια με απόδοση συγκρίσιμη με αυτή των προσθετικών πρώτης γενιάς.

Η εταιρία International Lubricants Inc. κατασκευάζει πρόσθετο από έλαια κράμβης και λιναριού, υψηλής περιεκτικότητας σε ερυσικό οξύ (με αλυσίδα 22 ατόμων άνθρακα), και με ανταγωνιστική τιμή συγκριτικά με πρόσθετα από πετροχημικά. Το προϊόν αυτό κατασκευάζεται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, είναι μη τοξικό, βιοαποικοδομήσιμο, ανακυκλώσιμο για την παραγωγή νέων λαδιών χαμηλότερης ποιότητας, μειώνει την κατανάλωση λαδιού (Εικόνα 10), αυξάνει τη ζωή των κινητήρων και μειώνει το κόστος αντικατάστασης.

³³ S. Fields: *One Slick Trick, Building a Better Biolubricant*, *Environmental Health Perspectives*, Vol. 111, Number 12, September 2003.



Εικόνα 10. Σύγκριση της κατάστασης δύο λιπαντικών μετά από 48 ώρες χρήσεως με και χωρίς πρόσθετο.

2.3 Διαλύτες

Οι διαλύτες χρησιμοποιούνται πολύ στη βιομηχανία χρωμάτων και επικαλύψεων (αποτελούν μέρος του τελικού προϊόντος ή χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των εγκαταστάσεων παραγωγής αλλά και εφαρμογής των χρωμάτων), στην επεξεργασία ή το φινίρισμα των μετάλλων, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στη βιομηχανία ηλεκτρονικών και αλλού.

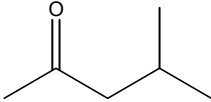
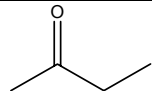
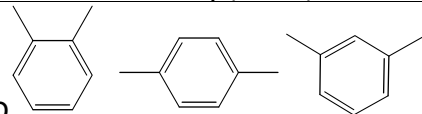
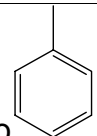
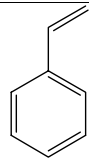
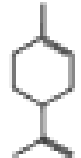
Η ετήσια αγορά διαλυτών των ΗΠΑ είναι 4-5 δισεκατομμύρια χιλιόγραμμα με προοπτική να υπερβεί τα 5,5 δισεκατομμύρια χιλιόγραμμα μέχρι το 2020 και χρησιμοποιεί κυρίως συμβατικούς, τοξικούς και μη βιοαποικοδομήσιμους διαλύτες, που παράγονται από την πετροχημική βιομηχανία.⁴ Συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται: διχλωρομεθάνιο ή μεθυλενοχλωρίδιο (methylene chloride, CH_2Cl_2), βουτανόνη ή μεθυλο-αιθυλο-κετόνη (methyl-ethyl-ketone, MEK, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$), N-μεθυλο-2-πυρρολιδόνη (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), τολουόλιο, ξυλόλιο, στυρόλιο, ακετόνη, χλωροφθοράνθρακες, χλωροφόρμιο και τριχλωροαιθυλένιο. Οι περισσότεροι από τους παραπάνω διαλύτες είναι τοξικοί και μη βιοαποικοδομήσιμοι, ανήκουν στις πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOC), είναι επικίνδυνοι ρυπαντές της ατμόσφαιρας (Hazardous Air Pollutant, HAP), και κατάσσονται στις χημικές ουσίες που μειώνουν το όζον της στρατόσφαιρας (Ozone Depleting Chemical, ODC).

Στον Πίνακα 11 αναφέρονται μερικοί διαλύτες πετροχημικής και φυτικής προελεύσεως και συγκρίνονται ο βαθμός επικινδυνότητας και η αναφλεξιμότητά τους όπως αξιολογήθηκαν από το Εθνικό φορέα πυροπροστασίας των ΗΠΑ (National Fire Protection Association).³⁴

Βιοδιαλύτες παράγονται είτε από σάκχαρα αμύλου που προέρχονται από καλαμπόκι και σόργο με βιοχημική διαδικασία είτε από δασικά παράγωγα με θερμοχημική διαδικασία.

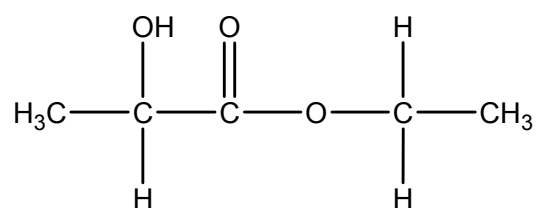
³⁴ M. Carstensen: *Biochemicals for the Printing Industry*, Institute for Local Self-Reliance, Washington D.C., USA, 1997.

Πίνακας 11. Σύγκριση της επικινδυνότητας και της αναφλεξιμότητας διαλυτών προερχόμενων από οργανικές και φυτικές πρώτες ύλες

	Βαθμός επικινδυνότητας	Αναφλεξιμότητα
Πετροχημικά		
Μεθυλο-ισοβουτυλ-κετόνη (MIBK) 	2	3
Μεθυλο-αιθυλο-κετόνη (ΜΕΚ) 	1	3
Ξυλόλιο 	2	3
Τολουόλιο 	2	3
Στυρόλιο 	2	3
Βιοχημικά		
Σογιέλαιο	0	1
Έλαιο καρύδας	0	1
Αλκοόλη από σπόρους	0	0
Έλαιο κράμβης	0	1
Τερπένιο 	1	0
Βαθμός επικινδυνότητας		Αναφλεξιμότητα
Κανένας κίνδυνος	0	Μή αναφλέξιμο
Προσοχή (μπορεί να ενοχλήσει)	1	Αναφλέξιμο αν θερμανθεί
Προσοχή (αν αναπνευσθεί/απορροφηθεί)	2	Αναφλέξιμο υγρό
Διαβρωτικό/Τοξικό	3	Προσοχή (εύφλεκτο υγρό)
Κίνδυνος (πιθανά θανατηφόρο)	4	Κίνδυνος (εξαιρετικά εύφλεκτο υγρό/αέριο)

2.3.1 Διαλύτες από ζύμωση σακχάρων

Από το γαλακτικό οξύ μπορούμε με εστεροποίηση, δηλαδή θέρμανση παρουσία αλκοόλης και οξέος, να πάρουμε γαλακτικούς εστέρες, όπως ο γαλακτικός αιθυλεστέρας (Σχήμα 52), γνωστός και ως ακτυλόλη ή ακυτόλη, που είναι βιοαποικοδομήσιμος και μη τοξικός διαλύτης, με ιδιότητες πολύ καλύτερες από αυτές των συμβατικών διαλυτών.^{5,35}



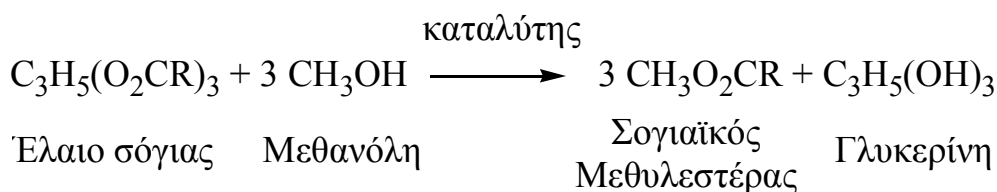
Σχήμα 52. Γαλακτικός αιθυλεστέρας.

Οι κλασσικές μέθοδοι εστεροποίησης δίνουν ένα προϊόν που δεν είναι καθαρό και περιέχει νερό που προκαλεί πτώση της αποδόσεως της αντιδράσεως περίπου στο 60%. Η χρήση νέων μεθόδων καθαρισμού και διαχωρισμού κατά τη ζύμωση του γαλακτικού οξέος έχει μειώσει το κόστος παραγωγής του στο μισό. Οι διαλύτες από γαλακτικό οξύ υπολογίζεται ότι μπορούν να καλύψουν το 80% της αγοράς διαλυτών. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μίγματα με εστέρες προερχόμενους από το σογιέλαιο.

³⁵ D. Garlotta: *A Literature Review of Poly(Lactic Acid)*; *Journal of Polymers and the Environment*, 2001, 9, pp 63-84.

2.3.2 Διαλύτες από φυτικά έλαια

Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση των πολυμερών από φυτικά έλαια, με μετεστεροποίηση του ελαίου σόγιας με μεθανόλη παράγεται ο μεθυλεστέρας της σόγιας (Σχήμα 53), ο οποίος είναι εξαιρετικός οργανικός διαλύτης.^{4,36,37,38}



Σχήμα 53. Μετεστεροποίηση σογιελαίου προς μεθυλεστέρα.

Ο μεθυλεστέρας της σόγιας είναι εξαιρετικά συμβατός με μέταλλα, πλαστικά, με τα περισσότερα ελαστομερή καθώς και με πολλούς οργανικούς διαλύτες. Είναι σχεδόν άχρωμο υγρό με μικρή διαλυτότητα στο νερό. Είναι ασφαλέστερος από άλλους διαλύτες διότι έχει υψηλό σημείο αναφλέξεως (>182°C). Είναι χαμηλότερης τοξικότητας σε σύγκριση με άλλους κοινούς διαλύτες και δεν ενοχλεί τα μάτια και το δέρμα. Συνεισφέρει ελάχιστα σε πτητικές οργανικές ενώσεις (<50 g/liter), δεν είναι επικίνδυνος ρυπαντής του αέρα, δεν μειώνει το ατμοσφαιρικό όζον και είναι εξαιρετικά βιοαποικοδομήσιμος (βιοαποικοδομείται κατά 95% σε 28 ημέρες). Η διαλυτότητα σε νερό μπορεί να αυξηθεί αν χρησιμοποιηθεί σε μίγμα με άλλους διαλύτες ή με τασενεργές ουσίες.

Κυκλοφορούν ήδη πολλά εμπορικά προϊόντα που έχουν ως κύριο διαλύτη τον μεθυλεστέρα σόγιας και είναι εφάμιλλα και οικονομικότερα των συνηθισμένων διαλυτών. Ήδη το 2001, χρησιμοποιήθηκαν στις ΗΠΑ μισό εκατομμύριο χιλιόγραμμα σογιέλαιου για την παραγωγή διαλυτών. Χρησιμοποιείται βιομηχανικά για τον καθαρισμό μηχανικών εξαρτημάτων, αφαίρεση γράσων, χρωμάτων και μελανιών και αντιμετώπιση της ρυπάνσεως από πετρελαιοκηλίδες. Ακόμη βρίσκει εφαρμογή στην παραγωγή καταναλωτικών προϊόντων όπως τα κεριά αυτοκινήτων, το υγρό σαπούνι καθώς και σε προϊόντα για αφαίρεση γκράφιτι.

³⁶ *Soy-based Solvents, Market Opportunity Summary*, United Soybean Board, February 2002.

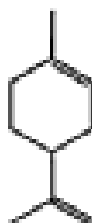
³⁷ *Soy-based product fact sheets*, United Soybean Board (USB) (www.unitedsoybean.org).

³⁸ *Soy Methyl Ester Solvents, Technical Background*, United Soybean Board, February 2002.

2.3.3 Διαλύτες από άλλες φυτικές πρώτες ύλες

Από λεμόνια και κίτρα ή άλλα εσπεριδοειδή, λαμβάνεται το τερπένιο d-λεμονένιο που είναι η βάση πολλών βιοδιαλυτών (Σχήμα 54). Η εταιρία Inland Tech παρασκευάζει προϊόν που διαθέτει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Λιγότερες πτητικές ενώσεις (VOC),
- Δεν περιλαμβάνεται στις επικίνδυνες για τον αέρα ουσίες (Hazardous Air Pollutant, HAP),
- Δεν συγκαταλέγεται στον κατάλογο τοξικών ουσιών της EPA (Toxic Release Inventory, TRI),
- Τιμή: \$2/kg,
- MEK \$0,23/kg,
- TCE \$0,53/kg,
- Τριπλάσια απόδοση από το MEK και
- Δεν αφήνει υπολείμματα

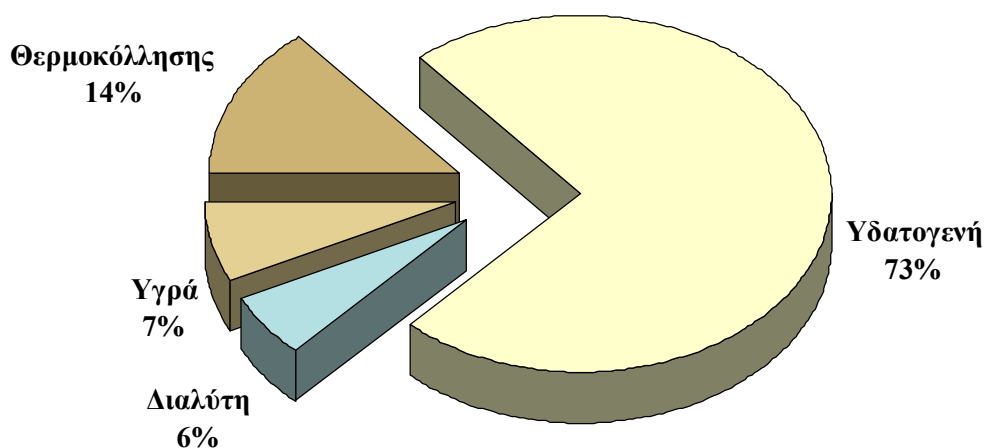


Σχήμα 54. d-λεμονένιο.

Επίσης από καρύδες αλλά και από πορτοκάλια λαμβάνονται φυτικά έλαια με εξαιρετικές διαλυτικές ικανότητες.

2.4 Συγκολλητικά και συνδετικά υλικά

Ως συγκολλητικές χαρακτηρίζονται μη μεταλλικές ουσίες, συνήθως πολυμερή, που χρησιμοποιούνται για τη συνένωση υλικών μέσω προσκολλήσεως (adhesion) και συνοχής (cohesion). Διακρίνονται, ανάλογα με τη μέθοδο επιτεύξεως της συγκολλήσεως, σε συγκολλητικές ουσίες διαλύτου (solvent-based), θερμοκολλήσεως (hotmelt), υδατογενείς (water-born) και υγρές (liquid). Επίσης διακρίνονται σε δομικές (structural adhesives), ευαίσθητες σε πίεση (pressure sensitive adhesives, PSAs), θερμοπλαστικές και ψευδοθερμοπλαστικές (Σχήμα 55).⁴ Συγκολλητικά είναι εν δυνάμει όλα τα πολυμερή.

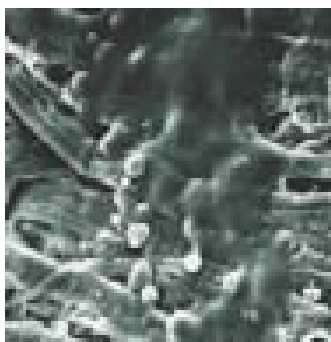


Σχήμα 55. Ετήσια κατανάλωση συγκολλητικών υλικών (3,15 δισ. κιλά, ΗΠΑ, 1999).

Τα συνήθη συγκολλητικά, όπως ουρίας-φορμαλδεΰδης (UF), φαινολο-φορμαλδεΰδης (PF), φαινολο-ρεσορκινολο-φορμαλδεΰδης (PRF), ο μεθυλενο-δισοκυανικός εστέρας (Methylene Dilsocyanate, MDI) και οι οξικοί πολυβινυλεστέρες (Polyvinyl Acetates, PVAc), ενώ διαθέτουν μεγαλύτερη αντίσταση στο νερό και έχουν χαμηλότερο κόστος, εκλύουν στον αέρα πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) και επικίνδυνους ρυπαντές (HAP), δεν είναι ασφαλή για τους εργαζόμενους, απαιτούν ενέργεια για την ολοκλήρωση της εφαρμογής τους και παράγονται από ορυκτές πρώτες ύλες.

Το άμυλο από δημητριακά χρησιμοποιήθηκε ανέκαθεν ως επικαλυπτικό και συνδετικό υλικό των κυτταρινικών ινών, σε διάφορα υλικά και εφαρμογές της

χαρτοβιομηχανίας (Εικόνα 11). Σε φυσική ή επεξεργασμένη μορφή, χρησιμοποιείται για το σχηματισμό των τελικών προϊόντων, αλλά και ως επιφανειακό βελτιωτικό (επικαλυπτικό). Βελτιώνει την αντοχή του χαρτιού, τις ιδιότητες που αφορούν στην εκτύπωση στο χαρτί, την απαλότητα και την ευκολία επεξεργασίας του.^{39,40}



Εικόνα 11. Μεγέθυνση αμύλου που χρησιμοποιείται ως συγκολλητικό.

Η σορβιτόλη χρησιμοποιείται για να μειώσει το στατικό ηλεκτρισμό και την κύρτωση των προϊόντων χάρτου ανώτερης ποιότητας.¹⁶

Τα προερχόμενα από φυτικά έλαια πολυμερή, αποτελούν μια οικονομική εναλλακτική πρώτη ύλη συγκολλητικών. Μπορούν να τροποποιηθούν χημικά ώστε να αποκτήσουν λειτουργικές (χαρακτηριστικές) ομάδες ικανές να σχηματίσουν πολικές έλξεις με κάθε είδους επιφάνεια. Η προσθήκη λειτουργικών ομάδων είναι δυνατή, διότι υπάρχουν διπλοί δεσμοί άνθρακα στα ακόρεστα λιπαρά οξέα τους. Ιδιαίτερα ενθαρρυντικά είναι τα χαρακτηριστικά τους ως ευαίσθητων στην πίεση ακρυλικών συγκολλητικών (PSAs).

Το σογιέλαιο χρησιμοποιείται ως συνδετικό στα επικαλυπτικά υλικά (χρώματα, μελάνια, και υδατογενή χρώματα) και συντελεί στο στέγνωμα και τη σκλήρυνση του χρώματος, ενώ στα πλαστικά χρώματα χρησιμοποιείται ως πρόσθετο για την αύξηση της διασποράς του γαλακτώματος των χρωστικών ουσιών στο διαλύτη.

Έχει αναπτυχθεί ένα συγκολλητικό δύο συστατικών, από πρωτεΐνη σόγιας και πολυμερή φαινόλης, ρεσορκινόλης και φορμαλδεΐδης (phenol-resorcinolformaldehyde, PRF) που συγκριτικά με καθαρό συγκολλητικό PRF παρουσιάζει τα εξής πλεονεκτήματα: 1) μπορεί να κολλήσει υγρό, παγωμένο ή

³⁹ *Paper and board*, Amylum Group, Tate & Lyle, Belgium (www.amylumgroup.com).

⁴⁰ *Corrugated board*, Amylum, Group, Tate & Lyle, Belgium (www.amylumgroup.com).

αποξηραμένο ξύλο, 2) στερεοποιείται γρηγορότερα χωρίς ανάγκη θερμάνσεως ή ακτινοβολίας και 3) οι συγκολλήσεις είναι ανθεκτικές.^{41,42}

Επίσης, το αλεύρι και η πρωτεΐνη σόγιας (Soy Hydrolyzate), καθαρά ή σε μίγμα με άλλα υλικά, χρησιμοποιούνται ως συγκολλητικά. Χρησιμοποιούνται από το 1930, κυρίως για τη σύνδεση του κοντραπλακέ. Γίνεται έρευνα για την κατανόηση της σχέσης δομής και φυσικοχημικών ιδιοτήτων για τη δημιουργία νέων ποικιλιών με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Αυτό που επιδιώκεται είναι η προσθήκη χαρακτηριστικών ομάδων στους διπλούς δεσμούς των ακόρεστων οξέων που διαθέτουν. Τα συγκολλητικά από σόγια παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα:

- Κατά τη σκλήρυνση μειώνουν τους εκλυόμενους στην ατμόσφαιρα ρυπαντές,
- Προσφέρουν ασφαλέστερες συνθήκες εργασίας,
- Εξοικονομούν ενέργεια (δεν απαιτούν θέρμανση ή ακτινοβολία για τη στερεοποίηση),
- Χρησιμοποιούν ανανεώσιμες πρώτες ύλες,
- Προσφέρουν νέες εφαρμογές (π.χ. σύνδεση «πράσινης» νωπής ξυλείας),
- Δεν αφήνουν υπολείμματα,
- Δεν είναι πτητικά και
- Κατά την καλλιέργεια, η σόγια συγκρατεί από την ατμόσφαιρα άζωτο, το οποίο μετά το θερισμό απομένει στο έδαφος (ώστε αν εφαρμοστεί εναλλαγή των καλλιεργειών, το άζωτο αυτό λειτουργεί σαν λίπασμα και με τον τρόπο αυτό εξοικονομείται ενέργεια και κόστος λιπασμάτων)

Στην ενότητα των πολυμερών PHA, αναφέρθηκε η χρήση τους ως συγκολλητικών καθαρής καύσης. Επίσης γίνεται έρευνα σε πρωτεΐνες θαλασσίων ειδών που παρουσιάζουν ιδιαίτερες συγκολλητικές ιδιότητες. Η κατανόηση της δομής των συγκεκριμένων πρωτεϊνών είναι πιθανό να οδηγήσει σε κατασκευή νέων συγκολλητικών προϊόντων.

⁴¹ *Soy-based Building Composites, Market Opportunity Research*, United Soybean Board, February 2002.

⁴² *Soy-based Composites, Technical Research*, United Soybean Board, February 2002.

2.5 Επικαλυπτικά υλικά και χρώματα

2.5.1 Χρώματα

Χρώματα είναι τα εκείνα τα επικαλυπτικά προϊόντα που χρησιμοποιούνται κυρίως για τη βαφή αλλά πολλές φορές και για την προστασία αντικειμένων ή επιφανειών. Όλα τα χρώματα αποτελούνται από τρία μέρη, τις χρωμοφόρες ουσίες, το φορέα και τέλος τα διάφορα πρόσθετα. Ο φορέας αποτελείται από κάποιο συγκολλητικό υλικό και κάποιο διαλύτη.

Οι χρωμοφόρες ουσίες είναι συνήθως στερεές και αδιάλυτες στο νερό ή τον διαλύτη που περιέχει το υλικό της βαφής, προσδίδουν χρώμα στη βαφή, την καθιστούν περισσότερο ή λιγότερο διαφανή ώστε να προστατεύσουν την επιφάνεια από τις υπεριώδεις ακτινοβολίες και αυξάνουν την επικαλυπτική ικανότητα της βαφής.

Το συγκολλητικό υλικό ή συνδέτης είναι συνήθως μια φυσική ή συνθετική ρητίνη, η οποία τελικά στερεοποιείται και μετατρέπεται στη λεπτή χρωματισμένη επίστρωση πάνω στην επιφάνεια του αντικειμένου. Συγκρατεί τα υπόλοιπα μέρη των χρωμάτων μεταξύ τους και με τη βαφόμενη επιφάνεια με τη δημιουργία ενός λεπτού πλαστικού υμενίου. Το συγκολλητικό υλικό καθορίζει τις ιδιότητες της επιστρώσεως, όπως την ανθεκτικότητα, την ελαστικότητα και την αντίστασή της σε χημικές ενώσεις. Η σκλήρυνση της βαφής μπορεί να γίνεται είτε με «γήρανση» (curing), όπως για παράδειγμα στις λαδομπογιές όπου οξειδώνεται το λινέλαιο προς λινοξίνη, είτε με εξάτμιση, όπως συμβαίνει στις περισσότερες νερομπογιές, είτε με ψύξη, όπως οι κηρομπογιές που σκληραίνουν όταν κρυώσουν ενώ κατά την εφαρμογή τους είναι θερμές και υγρές ή με άλλους μηχανισμούς.

Ο διαλύτης ή αραιωτής είναι συνήθως κάποιο έλαιο (φυτικό ή συνθετικό), κάποιος πτητικός οργανικός διαλύτης, το νερό ή συνδυασμό τους. Μετά την εφαρμογή του χρώματος, ο διαλύτης εξατμίζεται, αφήνοντας επάνω στην επιφάνεια μια σκληρή και ανθεκτική επίστρωση. Ο διαλύτης χρησιμοποιείται για:

- να σχηματιστεί ενιαίο γαλάκτωμα των χρωμοφόρων ουσιών και του συγκολλητικού (συμβατότητα χρωστικών, ρητινών και πρόσθετων),

- να μειώσει το ιξώδες (αραίωση) της βαφής, ώστε να διευκολυνθεί η εφαρμογή της,
- να καθαρίσει και να υγράνει τη βαφόμενη επιφάνεια και
- να στρώσει το επικαλυπτικό υλικό

Τα πρόσθετα χρωμάτων⁴³ είναι ουσίες που σκοπό έχουν να προσδώσουν ιδιαίτερες ιδιότητες στο χρώμα ή στην τελική επίστρωση, μετά την απομάκρυνση του διαλύτη. Στον Πίνακα 12 φαίνεται η σύσταση ενός συνήθους χρώματος και ενός χρώματος με βιοσυστατικά.⁴³ Όπως φαίνεται, έχουν αντικατασταθεί οι διαλύτες με βιοδιαλύτες και μειώθηκε η απαιτούμενη ποσότητα των υπόλοιπων υλικών του φορέα με αντίστοιχη μείωση του κόστους κατασκευής.

Πίνακας 12. Ενδεικτική σύσταση δύο χρωμάτων, ενός συμβατικού και ενός όπου πολλά από τα συστατικά έχουν αντικατασταθεί με βιοσυστατικά.

Συστατικό	Λειτουργία	Ποσοστό (%)	
		Συμβατικό χρώμα	Χρώμα με βιοσυστατικά
Neocryl B-811	Φορέας (ομοπολυμερές)	18,6	12,96
Vinylite VYHH	Φορέας (Ρητίνη)	6,2	4,32
MEK	Φορέας (Διαλύτης)	33,9	
Γαλακτικός αιθυλεστέρας	Φορέας (Διαλύτης)	33,9	
Βουτυλ-γλυκόλη	Φορέας (Διαλύτης)	7,1	
Purasoln ELS γαλακτικός αιθυλεστέρας	Φορέας (Διαλύτης)		82,42
Byk 301	Πρόσθετο αύξησης επιφανειακής ροής	0,3	0,3
Σύνολο		100	100

⁴³ M. Carstensen: *Biochemically-Derived Products for the Paint & Coatings Industry*, Institute for Local Self-Reliance, Minneapolis, USA, April 1999.

Από τα παραπάνω συστατικά των χρωμάτων, οι διαλύτες και τα συγκολλητικά έχουν παρουσιαστεί σε προηγούμενες παραγράφους. Εδώ θα παρουσιαστούν στοιχεία για τις χρωμοφόρες ουσίες και τα πρόσθετα των χρωμάτων.

2.5.2 Χρωμοφόρες χημικές ενώσεις (Βαφές και χρωστικές ουσίες)

Οι βαφές και οι αδιάλυτες χρωστικές ή πιγκμέντα είναι χημικές ενώσεις που διαθέτουν κάποιο ή κάποια χρώματα.⁴⁴ Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι, ενώ οι βαφές παρουσιάζουν συνάφεια με τα υλικά στα οποία εφαρμόζονται (βάφουν) και είναι διαλυτές στους συνήθεις διαλύτες, οι χρωστικές είναι αδρανείς και αδιάλυτες. Έτσι μετά την εφαρμογή του χρώματος, ενώ οι βαφές χάνουν την κρυσταλλική δομή τους, οι χρωστικές ουσίες διατηρούν την κρυσταλλική και σωματιδιακή δομή τους.

Οι βαφές και οι χρωστικές ουσίες διακρίνονται, σύμφωνα με τη σύστασή τους σε ανόργανες και οργανικές, και σύμφωνα με την προέλευση της πρώτης ύλης σε συνθετικές και φυσικές. Οι φυσικές βαφές διακρίνονται, σύμφωνα με την προέλευση της πρώτης ύλης, σε ζωϊκές, φυτικές και ανόργανες. Ιστορικά οι φυσικές βαφές έχουν χρησιμοποιηθεί για πλήθος εφαρμογών, αλλά από το 1856 που κατασκευάστηκε η πρώτη οργανική συνθετική βαφή, έχουν εκτοπιστεί σχεδόν ολοκληρωτικά από τις συνθετικές, διότι αυτές παρουσιάζουν καλύτερες ιδιότητες, καλύτερη εφαρμογή και μικρότερο κόστος παραγωγής. Οι κυριότερες βαφές φυτικής προέλευσης είναι:

- Ανθρακένια (Anthracenes),
- Καρετονοϊδή (Carotenoids),
- Καροτίνες (Carotenes),
- Ξανθοφύλλες (Xanthophylls, λουτεολίνη),
- Φλαβονοειδή (flavonoids),
- Ανθοκυανίνες (Anthocyanidines, Anthocyanins, κόκκινο, βιολετί, μπλέ),
- Φλαβονόλες και φλαβόνες (Flavonols, Flavones κίτρινο),
- Βητακυανίνες και βηταξανθίνες (Betacyanins, κόκκινο betaxanthines κίτρινο),
- Φλαβίνες (Flavins, ριβοφλαβίνη, riboflavin, κίτρινο)

⁴⁴ M. Hancock: *Potential for Colourants from Plant Sources in England and Wales*, ADAS Boxworth, Cambridge, UK, October 1997.

- (Dihydropyranes, αιματίνη και αιματοξυλίνη από το logwood, μπλέ, βραζιλίνη και βραζιλεΐνη, κόκκινο),
- Ταννίνες (Tannines, διάφορα χρώματα),
- Λουλακοειδή (Indigoids),
- Χλωροφύλλη (Chlorophyll),
- (Phycobilins),
- Λειχήνες και μύκητες (Lichens and Fungi)

2.5.3 Μελάνια

Μελάνια είναι τα χρώματα που χρησιμοποιούνται στις εκτυπώσεις, συνήθως επάνω σε χαρτί. Σε αντίθεση με τα χρώματα, δεν διαποτίζουν το υλικό στο οποίο εφαρμόζονται και παραμένουν στην επιφάνεια του, με αποτέλεσμα να απαιτείται λιγότερο υλικό για το ίδιο χρωματικό αποτέλεσμα.

Τα μελάνια ελαίων (κυρίως σόγιας^{34,34,45,46,47} αλλά και σπόρων λιναριού, καλαμποκιού και κανόλας), εκτός από το γεγονός ότι παράγονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, διαθέτουν πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα άλλα είδη χρωμάτων, όπως:

- έχουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα,
- στεγνώνουν γρηγορότερα,
- έχουν καλύτερα χαρακτηριστικά εκτύπωσης,
- έχουν πιο έντονα χρώματα,
- καταναλώνουν λιγότερο μελάνι,
- είναι σχεδόν άοσμα,
- δίνουν λιγότερα απορρίμματα,
- είναι ανακυκλώσιμα (αυτά και το χρησιμοποιημένο χαρτί) και
- έχουν χαμηλό κόστος

⁴⁵ *Soy-Based Printing Inks, Market Opportunity Summary*, United Soybean Board, February 2002.

⁴⁶ *Soy-Based Paints and Coatings, Market Opportunity Summary*, United Soybean Board, February 2002.

⁴⁷ *Soy-Based Paints and Coatings, Technical Fact Sheet*, United Soybean Board, February 2002.

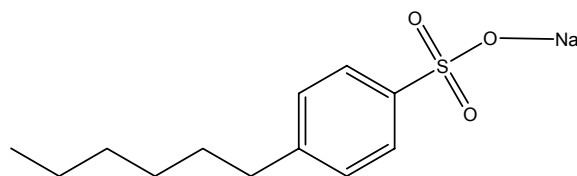
καθώς και πολλά πλεονεκτήματα σε θέματα ρυπάνσεως του περιβάλλοντος και υγείας:

- δεν είναι καρκινογόνα,
- είναι λιγότερο αλλεργιογόνα,
- δεν εκπέμπουν πτητικές οργανικές ενώσεις και
- ρυπαίνουν λιγότερο το περιβάλλον.

2.6 Τασενεργά

Τα τασενεργά χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων στα σαπούνια και στα απορρυπαντικά, στην κατασκευή των πολυμερών π.χ. κατά τη γαλακτοματοποίηση, στο μαλάκωμα των υφασμάτων και στην εξόρυξη πετρελαίου. Η ετήσια αγορά τασενεργών το 1988 ήταν 3.5 δισεκατομμύριο χιλιόγραμμα, από τα οποία 12% ήταν φυτικής προελεύσεως.⁴

Μια συνήθης τασενεργός ουσία με πετροχημική προέλευση είναι το σουλφονικό άλας των γραμμικών αλκυλοβενζολίων (Σχήμα 56). Εναλλακτικά, χρησιμοποιούνται ως τασενεργά και τα λιπαρά οξέα μέσου μήκους ανθρακικής αλυσίδας, όπως το λαυρικό, το καπρυλικό, το καπρικό και το μυριστικό οξύ των φυτικών ελαίων που λαμβάνονται από καρύδες και φοινικοπυρηνέλαιο.⁴⁸



Σχήμα 56. Σουλφονικό άλας γραμμικών αλκυλοβενζολίων.

Τασενεργό είναι και το σουλφονικό άλας των μεθυλεστέρων διαφόρων λιπαρών οξέων (methyl ester sulfonates, MES). Για να παραχθεί, χρησιμοποιείται λαυρικό οξύ ή άλλα λιπαρά οξέα από σόγια⁴⁹ ή άλλα φυτικά έλαια. Από το τέλος του 2002, λειτουργεί στις ΗΠΑ εργοστάσιο παραγωγής 80 εκατομμυρίων χιλιόγραμμων MES ετησίως.

Επίσης, διάφορα ένζυμα παρόλο που δεν είναι τασενεργά, χρησιμοποιούνται σε υγρή ή στερεή μορφή, για την απορρυπαντική τους δράση. Έτσι για τον καθαρισμό λεκέδων από άμυλο χρησιμοποιούνται αμυλάσες, για τον καθαρισμό λεκέδων από λίπη χρησιμοποιούνται λιπάσες ενώ για το μαλάκωμα και την ενίσχυση των χρωμάτων των ρούχων χρησιμοποιούνται κυτταρινάσες.

⁴⁸ *Competitive Industrial Materials from Non-Food Crops: Sustainable Surfactants: Renewable Feedstocks for the 21st Century*, York, UK, November 1998.

⁴⁹ *Soy-Based Emulsifiers and Wetting Agents, Market Opportunity Summary*, United Soybean Board, February 2002.

2.7 Σύνθετα υλικά

Τα σύνθετα υλικά είναι συνδυασμοί δύο ή περισσότερων υλικών όπου, ένα ή περισσότερα υλικά, η ενίσχυση, μπορούν να αντέξουν μεγάλα φορτία και ένα ασθενέστερο υλικό, το συνδετικό ή πλέγμα, συγκρατεί την ενίσχυση στη θέση της και προσδίδει στο συνθετικό ελαστικότητα και το προστατεύει από διάβρωση. Σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ως δομικά υλικά κτιρίων (τσιμέντο, ασφάλι, ξυλεία), αεροσκαφών και οχημάτων (σκελετός, εσωτερικές και εξωτερικές επενδύσεις), ελαστικών αυτοκινήτων (πλαστικά με ενίσχυση από ασφάλι), σύνθετα υλικά χαρτιού (χαρτιά, χαρτόνια, κυματιστά χαρτόνια). Τα συνδετικά υλικά (πλέγμα) προσδίδουν σταθερότητα και βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και έχουν παρουσιαστεί σε προηγούμενη ενότητα.

Τα σύνθετα υλικά ξυλείας αποτελούνται από διακριτά τμήματα ξύλου (ενίσχυση) διαφορετικής προέλευσης, υφής και ιδιοτήτων, αναμεμιγμένα ή σε στρώσεις για την κατασκευή:

- Μοριοσανίδων (Particleboard)
- Ινοσανίδων (Medium Density Fiberboard, MDF)
- Λεπιδοπλακών (Oriented Strand Board, OSB)
- Κοντραπλακέ (Plywood)

Τα σύνθετα υλικά φυτικών ινών χρησιμοποιούν ως υλικό ενισχύσεως φυτικές ίνες και χρησιμοποιούνται στη χαρτοβιομηχανία και στην αυτοκινητοβιομηχανία ως εξαρτήματα οχημάτων για τη μείωση του βάρους, αύξηση της αντοχής, βελτίωση της υφής και τη θερμική και ηχητική μόνωση του εσωτερικού χώρου.^{50,51} Χρησιμοποιούνται ίνες από διάφορα φυτά, όπως:

- Ίνες κενάφ σε συνδυασμό με πολυπροπυλένιο (Ford),
- Ίνες λιναριού/αγαύης (σιζάλ) με εποξική ρητίνη (Flexiform, Mercedes Benz),
- Ίνες και συνδετική ρητίνη από σογιέλαιο (John Deere),

⁵⁰ M. Carstensen: *Biochemicals for the Automotive Industry*, Institute for Local Self-Reliance, Washington D.C., USA, 1997.

⁵¹ T.G. Schuh: *Renewable Materials for Automotive Applications*, Daimler-Chrysler AG, Stuttgart, Germany.

- Ανακυκλωμένη ξυλεία (πριονίδια) σε συνδυασμό με πλαστικό (WoodCom, Chrysler),
- Ίνες λιναριού, κάνναβης ή γιούτας σε συνδυασμό με πολυπροπυλενίου (EmpeFlex, GM, BMW, Opel) και
- Μπανάνα, βαμβάκι, λινάρι, κάνναβις, γιούτα, αγκάνη, καρύδα.

2.8 Ιατρικά και φαρμακευτικά προϊόντα

Στην κατηγορία αυτή αναφέρονται ειδικές καλλιέργειες, όπως σκόρδου, ραδικιού και ειδικών ποικιλιών μούρων που καταπολεμούν διάφορες ασθένειες. Υπάρχουν παγκοσμίως περισσότερα από 400 υπό κατασκευή φάρμακα που βασίζονται σε φυτά. Επίσης χρησιμοποιούνται πρωτεΐνες για εμβόλια και ιατρικές θεραπείες.

Τα μούρα (cranberries) περιέχουν ταννίνες και ανθοκυάνες που θεωρούνται ότι βοηθούν στην πρόληψη των μολύνσεων σε κύστεις. Η λιγνίνη της σίκαλης και του λιναριού μπορεί να προστατεύει από καρδιακές παθήσεις και μερικά είδη καρκίνων. Τα ραδίκια είναι μία καλή πηγή φρουκτολιγοσακχαριτών, που είναι θρεπτικοί για ορισμένα υγιή βακτήρια του πεπτικού συστήματος.

Το λάδι με την επωνυμία Canola (Canadian Oil) που προέρχεται από μία χειμερινή καλλιέργεια, έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε κορεσμένα λιπαρά και υψηλή σε ωμέγα-3 λιπαρά οξέα (Εικόνα 12). Άλλα καλλιεργήσιμα λαχανικά που θεωρούνται ότι καταπολεμούν τον καρκίνο είναι τα καρότα, τα μπρόκολα και η κράμβη.



Εικόνα 12. Φυτό για παραγωγή ελαίου Canola.

Ιδιαίτερη προσπάθεια καταβάλλεται για την εξαγωγή από ίνες καλαμποκιού τοκοφερολών και στερολών που είναι χρήσιμες φαρμακευτικές ουσίες. Το υπόλειμμα της επεξεργασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη ύλη για άλλες χημικές ουσίες.⁴

Μεγάλη έρευνα γίνεται στον τομέα των φυτοχημικών, δηλαδή των βιολογικά ενεργών χημικών ουσιών, όπως είναι το λυκοπένιο που περιέχεται στις τομάτες, τα

εσπεριδοειδή, η λιγνίνη του λιναροσπόρου και οι κατεχίνες του τσαγιού. Όλες αυτές οι ενώσεις θεωρούνται ότι συντελούν στην καταπολέμηση του καρκίνου.

Από φυτά λαμβάνονται τα αιθέρια έλαια που περιέχουν πολύτιμα για την υγεία πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (Πίνακας 13), που συνήθως λαμβάνονται από θαλάσσιες τροφές.

Πίνακας 13. Περιεκτικότητα σε οξέα των αιθέριων ελαίων ορισμένων φυτών.

Φυτό	Λινολεϊκό οξύ (LA)	α-Λινολεϊκό οξύ (ALA, ωμέγα-3)	γ-Λινολεϊκό οξύ (GLA, ωμέγα-6)	Στεαριδονικό οξύ (Stearidonic, SDA)	Καρνισόλη / Καρνισολικό οξύ
Βορράγιον ή Μποράντσα	20-24%		20-24%		
Έλαιο από σπόρους Ινδικής Καννάβεως		19%	4-5%	✓	
Πρίμουλα ή Ηρανθές	74%		8-10%		
Έλαιο λινάρι		✓			
Δενδρολίβανο					✓

Το α-Λινολεϊκό οξύ (ω-3 α-Linolenic Acid, ALA) προσφέρει προστασία από καρδιοπάθειες, θρομβώσεις, υπέρταση, χοληστερόλη, δερματικές παθήσεις (έκζεμα, δερματίτιδες, ψωρίαση, ξηροδερμία) και το γ-Λινολεϊκό οξύ (ω-6 γ-Linolenic Acid, GLA) χρησιμοποιείται για δερματικές παθήσεις. Η καρνισόλη και το καρνισολικό οξύ χρησιμοποιούνται ως αντιοξειδωτικά συστατικά και σε φάρμακα για παθήσεις ήπατος και κυκλοφοριακού.

Το φυτό **guayule (parthenium argentatum)**⁴ παράγει ένα ελαστικό κόμμι με όλες τις φυσικές ιδιότητες του καουτσούκ αλλά χωρίς να είναι αλλεργιογόνο (Εικόνα 13). Έτσι χρησιμοποιείται στην ιατρική για γάντια και ιατρικά εργαλεία, για προφυλακτικά και στην κάλυψη ξύλων για την προστασία από τη διάβρωση και τους τερμίτες.¹⁵



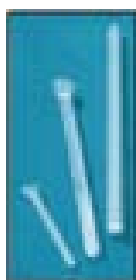
Εικόνα 13. Φυτό guayule.

Η σορβιτόλη χρησιμοποιείται σε σιρόπια (Εικόνα 14) και κρέμες.¹⁶ Ακόμα χρησιμοποιείται από τους διαβητικούς ως γλυκαντικό, διότι ενώ έχει την ίδια γλυκιά γεύση, απορροφάται από τον οργανισμό σε πολύ μικρότερο βαθμό.



Εικόνα 14. Σιρόπι με βασικό συστατικό τη σορβιτόλη.

Όπως ήδη αναφέρθηκε (σελ.44), στην ιατρική χρησιμοποιούνται πολυμερή PLA για την κατασκευή βιοδιασπώμενων, μη τοξικών υλικών χειρουργικών επεμβάσεων, όπως καρφιών (Εικόνα 15), βιδών κλπ.



Εικόνα 15. Καρφιά από PLA που χρησιμοποιούνται σε χειρουργικές επεμβάσεις.

Επίσης πολυμερή PHA χρησιμοποιούνται ως βιοσυμβατά απορροφήσιμα πρόσθετα για καρδιοαγγειακές παθήσεις (βαλβίδες, ιστούς) με τους επιθυμητούς

συνδυασμούς ελαστικότητας και αντοχής, ως πρόσθετα για ορθοπεδικές παθήσεις (Εικόνα 16) και για την κατασκευή γαζών, επιδέσμων και εξαρτημάτων ραφής τραυμάτων.



Εικόνα 16. Πολυμερή από PHA που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα (χόνδροι) σε χειρουργικές επεμβάσεις.

2.9 Διατροφικά πρόσθετα

Διατροφικό πρόσθετο (*nutraceutical*) «...είναι κάθε τροφή ή συστατικό τροφής που μπορεί να προσφέρει πρόσθετα ευεργετήματα υγείας πέρα από τις παραδοσιακές θρεπτικές ουσίες που περιέχει» [*“any food or food ingredient that may provide a health benefit beyond the traditional nutrients it contains”, Institute of Medicine, 1994*]. Η αγορά διατροφικών πρόσθετων στις ΗΠΑ υπολογίζεται σε 16.7 δισεκατομμύρια δολάρια και εκτιμάται ότι θα φτάσει τα 28 δισεκατομμύρια μέχρι το 2006. Από γλυκόζη παρασκευάζεται θερμοχημικά σορβιτόλη που χρησιμοποιείται σε διατροφικά πρόσθετα και στη ζαχαροπλαστική.¹⁶

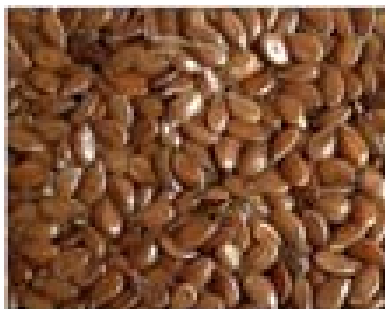
Η εταιρία Biorefining Inc. παρασκευάζει πρόσθετα αναψυκτικών αθλητών και αντικαταστάτες φθορίου.⁵² Λαμβάνει με κλασματική κρυστάλλωση τους υδατάνθρακες που περιέχονται σε αποξηραμένους κόκκους υπολειμμάτων αποστακτηρίων (υποπροϊόντα παραγωγής αιθανόλης, distiller's dried grains, DDGs), σε σακχαροπολτό, λεμονοπολτό ή και σε φασόλια σόγιας. Η μέθοδος αυτή είναι οικονομικότερη γιατί δεν απαιτεί την αποξήρανση των κόκκων. Αυτή η νέα τεχνική κλασματικής κρυσταλλώσεως δίνει προϊόντα όπως:

- Ξυλόζη: γλυκαντικό χαμηλών θερμίδων και αντικαταστάτης φθορίου,
- L-αραβινόζη: πεντόζη που χρησιμοποιείται στη θεραπεία της ηπατίτιδας-B και ως ανασταλτικό σακχαρόζης σε διαβητικούς καθώς και για μείωση βάρους,
- Γαλακτόζη: φυτικό γλυκαντικό χαμηλών θερμίδων και ενεργειακό πρόσθετο σε γλυκά και αναψυκτικά αθλητών και
- Γαλακτουρονικό οξύ (galacturonic acid): διατροφικό πρόσθετο, υποκατάστατο των φωσφορικών σε απορρυπαντικά και βιοαποικοδομήσιμο τασενεργό.

⁵² C. Green: *Special Report: Opportunities In Nutraceuticals And Pharmaceuticals*; Agricultural Utilization Research Institute (AURI), AG Innovation News, 2003, 12, pp 8-10.

2.10 Καλλυντικά

Η αγορά καλλυντικών των ΗΠΑ ανέρχεται σε 27.1 δισεκατομμύρια δολάρια ετησίως. Πολλά φυτικά παράγωγα χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία καλλυντικών και προϊόντων προσωπικής φροντίδας. Φυτικά έλαια παράγονται από γλυκά αμύγδαλα, κουκούτσια βερύκοκου, αβοκάντο, κουκούτσια μαύρης σταφίδας (γίγαρτα), κουκούτσια κερασιού, από καρύδα, βαμβακόσπορο, λιναρόσπορο, σταφυλόσπορους, γεωκάρυδα, φουντούκια, κανναβόσπορους, και τζοτζόμπα. Τα έλαια αυτά χρησιμοποιούνται χάρη στις αρωματικές και ενυδατικές ιδιότητες που διαθέτουν. Η χρήση τους είναι περιορισμένη και υπάρχει μικρή πρόοδος στην τεχνολογία της επεξεργασίας τους.



Εικόνα 17. Λιναρόσποροι για την παραγωγή φυτικών ελαίων.

Άλλες πιθανές χρήσεις των φυτικών ελαίων είναι η παραγωγή αντηλιακών από σογιέλαιο και η βιοχημική μετατροπή του ρικινελαϊκού οξέος (12-υδροξυελαϊκού, ricinoleic acid) με το κοινό βακτήριο *pseudomonas aeruginosa* σε 7,10,12-τριυδροξυ-8(ε)-δεκαοκτανοϊκό οξύ και παράγωγά του που χρησιμοποιούνται ως αντιμυκητικοί φορείς.

Η σορβιτόλη χρησιμοποιείται σε καλλυντικά προϊόντα. Διαθέτει ποικιλία ιδιοτήτων, όπως έλεγχο υγρασίας και καθαρότητα (για χρήση σε υλικά σε ζελατινώδη μορφή, gels). Τέλος, χρησιμοποιείται στις οδοντόκρεμες, σε συγκέντρωση 30-70%, διότι οι μικροοργανισμοί του στόματος δεν τη ζυμώνουν και έτσι δεν συντελεί στη δημιουργία τερηδόνας. Ακόμα προσδίδει σταθερότητα χρώματος, πλαστικότητα, όγκο και ρευστότητα στα gel και τις οδοντόκρεμες.¹⁶

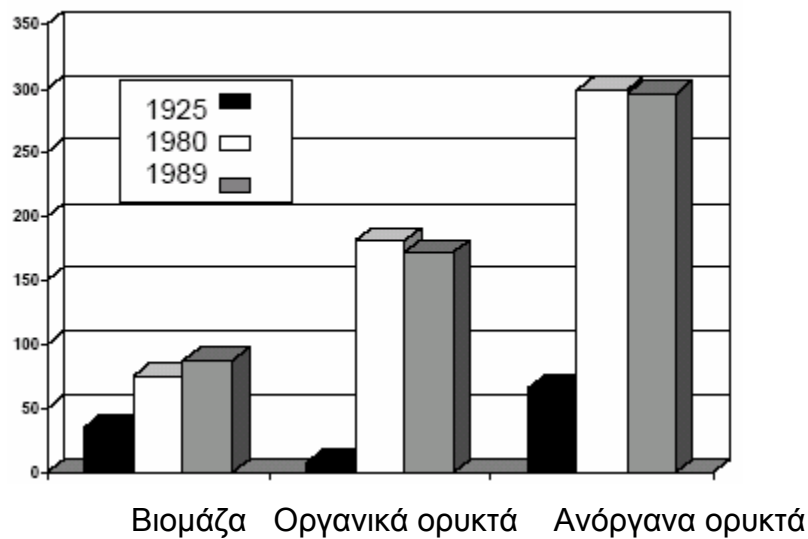
Τέλος η L(+) μορφή του γαλακτικού οξέος, που είναι συστατικό του ανθρώπινου οργανισμού, χρησιμοποιείται ως συστατικό των καλλυντικών προσώπου (ενυδατικές κρέμες), σώματος και μαλλιών, ως ρυθμιστικό του pH του δέρματος, ως αντιμικροβιακό κ.α.

3 Προοπτικές των φυτικών πρώτων υλών



3 Προοπτικές των φυτικών πρώτων υλών

Όπως φαίνεται από τα προηγούμενα, η βιομάζα και ειδικότερα οι φυτικές πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται ήδη για την παραγωγή βιοχημικών προϊόντων και βιοενέργειας. Εξάλλου, απετέλεσαν τις αποκλειστικές πρώτες ύλες της βιομηχανίας πριν από την αλματώδη ανάπτυξη της πετροχημικής βιομηχανίας το δεύτερο ήμισυ του εικοστού αιώνα. Οι αιτίες εγκαταλείψεως των φυτικών πρώτων υλών ήταν το υψηλότερο κόστος επεξεργασίας τους και το χαμηλότερο κόστος των ορυκτών πρώτων υλών που εμφανίστηκαν σε μεγάλη αφθονία. Το σημερινό ποσοστό χρήσεως των φυτικών πρώτων υλών είναι ακόμα περιορισμένο (Σχήμα 57).⁴



Σχήμα 57. Συμμετοχή της βιομάζας και των οργανικών και ανόργανων ορυκτών στη βιομηχανική παραγωγή (εκατομμύρια τόνοι).

Αποτέλεσμα της στροφής της χημικής βιομηχανίας προς τις ορυκτές πρώτες ύλες, υπήρξε η εξειδίκευση της χημικής βιομηχανίας σε αυτές. Έτσι σήμερα η χημική βιομηχανία δεν είναι αρκετά εξοικειωμένη με τη βιομάζα, ως πρώτη ύλη, αλλά και με τις μεθόδους που απαιτούνται για το μετασχηματισμό της σε ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα. Ακόμα δεν διαθέτει την ποικιλία των μεθόδων, των δομικών μονάδων αλλά και των τελικών προϊόντων της πετροχημικής βιομηχανίας. Επίσης δεν είναι ακόμα σαφής η σχέση δομής, ιδιοτήτων και επιδόσεων των τελικών προϊόντων από βιομάζα. Τέλος, μια άλλη παράμετρος που πρέπει να διερευνηθεί είναι και η πιθανή αύξηση της χρήσεως νερού και φυτοφαρμάκων για την αύξηση της παραγωγής βιομάζας καθώς και οι επιπτώσεις της εντονότερης γεωργικής και δασικής εκμεταλλεύσεως στα εδάφη.

Παρόλα τα προβλήματα που αναφέρθηκαν, η βιομάζα έχει εξ ορισμού πολλά πλεονεκτήματα. Τα «πράσινα» προϊόντα είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμα, είναι λιγότερο τοξικά, απαιτούν λιγότερη ενέργεια για να κατασκευαστούν, έχουν μικρότερο κόστος αρχικών προϊόντων και οι διαδικασίες παρασκευής τους είναι οικονομικότερες. Με άλλα λόγια η βιομάζα συμβάλλει στην υλοποίηση μεθόδων και πρακτικών που ανήκουν στο φάσμα της Ανανεώσιμης και Πράσινης Χημείας, όπως:

- Με τη χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών,
- Με τη σχεδίαση ασφαλέστερων χημικών προϊόντων,
- Με τη χρήση ασφαλέστερων διαλυτών και βοηθητικών μέσων,
- Με καλύτερη ενεργειακή αποτελεσματικότητα,
- Με την εντατική χρήση καταλυτών (και ιδιαίτερα βιοκαταλυτών),
- Με την παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων προϊόντων και
- Με τη χρήση ασφαλέστερων μεθόδων που αποτρέπουν τα ατυχήματα.

Παρόλα αυτά η επιτυχία των βιοπροϊόντων θα εξαρτηθεί σε μεγάλο βαθμό από την οικονομική παραγωγή τους, ώστε να είναι αφενός επικερδή για τους κατασκευαστές και αφετέρου οικονομικά συμφέροντα για τους αγοραστές. Ακόμη η καθιέρωσή τους θα εξαρτηθεί από τις επιδόσεις τους στις εφαρμογές που στοχεύουν, αν δηλαδή θα είναι εφάμιλλα ή καλύτερα από τα συμβατικά ανταγωνιστικά προϊόντα.

Για να αυξηθεί η παραγωγή χημικών προϊόντων από ανανεώσιμες φυτικές πρώτες ύλες πρέπει να καθιερωθεί ένα πολιτικό, οικονομικό και κοινωνικό πλαίσιο από τους διεθνείς οργανισμούς, τις κυβερνήσεις και τις τοπικές αρχές για την υλοποίηση των αρχών της Πράσινης Χημείας. Το πλαίσιο αυτό θα πρέπει να δίνει κίνητρα αντικατάστασης των ορυκτών πρώτων υλών, να χρηματοδοτεί ερευνητικά προγράμματα για τη βελτίωση των μεθόδων παρασκευής, να δημιουργεί τις κατάλληλες συνθήκες για την κατασκευή βιοδιυλιστηρίων, να αναπτύσσει τις κατάλληλες αγροτικές υποδομές για την ύπαρξη σταθερής και αδιάλειπτης ροής ανανεώσιμων πρώτων υλών με χαμηλό κόστος μέχρι την είσοδο του βιοδιυλιστηρίου, να δίνει κίνητρα για την αντικατάσταση χημικών ενώσεων που ρυπαίνουν το περιβάλλον και έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων, των ζώων και των φυτών.

Πρέπει να αναπτυχθεί η «πράσινη» καταναλωτική συνείδηση. Να διαμορφωθεί δηλαδή ένα καταναλωτικό κοινό που θα ζητάει από τις χημικές βιομηχανίες «πράσινα» και όχι πετροχημικά προϊόντα, και που θα είναι έτοιμο να πληρώσει για αυτά περισσότερο καθώς θα τα επιλέγει συνειδητά.

Εξίσου σημαντική είναι η εξέλιξη των υπαρχουσών και η δημιουργία νέων τεχνολογιών παραγωγής χημικών προϊόντων από βιομάζα που θα είναι οικονομικά ανταγωνιστικές. Μια γνωστή τεχνολογία που δεν είναι ανταγωνιστική, είναι η

αεριοποίηση της βιομάζας για την παρασκευή συνθετικού αερίου, από το οποίο μπορούν να παραχθούν πολλά χημικά προϊόντα, όπως μεθανόλη, φορμαλδεΰδη, οξικό οξύ, μεθυλ-*t*-βουτυλαιθέρας και αιθανόλη.⁵³ Μια νέα τεχνολογία που ερευνάται είναι η ενζυματική μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθανόλη καθώς και φορμαλδεΰδη. Ακόμα πρέπει να αναπτυχθούν νέες οικονομικότερες μέθοδοι διαχωρισμού και καθαρισμού όχι μόνο των προϊόντων αλλά και των παραπροϊόντων. Πολλά υποσχόμενη είναι και η σύνθεση των επιθυμητών χημικών προϊόντων από τα ίδια τα φυτά και η παραλαβή τους από αυτά με κατάλληλες μεθόδους. Η ιδέα αυτή θεωρεί τα «φυτά ως εργοστάσια παραγωγής» (plants as factories).

Τέλος ένας πολύ σημαντικός τεχνολογικός τομέας που θα επηρεάσει την παραγωγή χημικών προϊόντων από φυτικές πρώτες ύλες είναι και η βιοτεχνολογία. Η ανάπτυξη της βιοτεχνολογίας θα επηρεάσει την παραγωγή όσων χημικών προϊόντων προκύπτουν με ζύμωση. Η απόδοση της καταλυτικής ζυμώσεως εξαρτάται από την ειδίκευση των βιοκαταλυτών και από τις δυνατότητες διαχωρισμού και καθαρισμού του τελικού προϊόντος από τα παραπροϊόντα της ζυμώσεως. Αναφέρθηκαν ήδη παραδείγματα όπου η βιοτεχνολογία μπορεί να συνεισφέρει είτε με τη δημιουργία γενετικά τροποποιημένων βιοκαταλυτών με μεγαλύτερη απόδοση για τις υπάρχουσες ζυμώσεις, είτε με τη δημιουργία νέων βιοκαταλυτών ικανών να οδηγήσουν σε νέα προϊόντα. Επίσης η βιοτεχνολογία θα πρέπει να αποδείξει ότι τα επιτεύγματά της δεν έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, στον άνθρωπο και στους ζωντανούς οργανισμούς γενικότερα.

⁵³ R.C. Brown, T. Heindel, A. Dispirto, B. Nikolau: *Biopolymers from Syngas Fermentation*; Office of Biorenewables Programs, Iowa State University, 2003.

4 Βιβλιογραφία

4 Βιβλιογραφία

1. J.C. Clark in *Handbook of Green Chemistry and Technology* J.C. Clark and D. Macquarrie, Eds, Blackwell Science, Oxford, UK, 2002, pp 1-9.
2. The Presidential Green Chemistry Challenge Awards Program, Environmental Protection Agency, Washington D.C., USA, 1996-2003 (www.epa.gov/greenchemistry).
3. J.J. Bozell in *Handbook of Green Chemistry and Technology*, J.C. Clark and D. Macquarrie, Eds, Blackwell Science, Oxford, UK, 2002, pp 338-365.
4. M. Paster, J.L. Pellegrino, T.M. Carole: *Industrial Bioproducts: Today and Tomorrow*, Energetics Inc., Washington D.C., USA, 2003.
5. H. Danner, R. Braun: *Biotechnology for the production of commodity chemicals from biomass*; *Chemical Society Reviews*, 1999, 28, pp 395-405.
6. D. Johansson: *Renewable Raw Materials*, DG Enterprise/E.1., European Union, 2000.
7. R. Shleser: *Ethanol Production in Hawaii*, Hawaii State Department of Business, Economic Development & Tourism, Hawaii, USA, 1994.
8. *Pretreatment Technology Evaluation*, Biomass Program, Department of Energy, USA (<http://www.eere.energy.gov/biomass/>).
9. *Fractionation of Corn Fiber for Production of Polyols*, Chemicals Project Fact Sheet, Office of Industrial Technologies, Department of Energy, USA, February 1999.
10. *Clean Fractionation for the Production of Cellulose Plastics*, Agriculture Project Fact Sheet, Office of Industrial Technologies, Department of Energy, USA, September 2001.
11. Δικτυακός τόπος Corn Refiners Association (www.corn.org/theprocesss.htm).
12. B. Davison: *Brewing Corn into Feedstocks*, Office of Industrial Process Systems, Department of Energy, USA.
13. *Production of Succinic Acid from Wood Wastes and Plants*, Chemicals Project Fact Sheet, Office of Industrial Technologies, Department of Energy, USA, February 1999.

14. *1,3-Propanediol made from fermentation derived malonic acid*, Product fact sheet, Office of Industrial Technologies, Department of Energy, USA, September 2001.
15. Industrial Biotechnology and Sustainable Chemistry, Βελγική Βασιλική Ακαδημία Επιστημών, Belgium, January 2004.
16. *Sorbitol*, Amylum Group, Tate & Lyle, Belgium (www.amylumgroup.com).
17. T. Bridgwater: *A Guide to Fast Pyrolysis of Biomass for Fuels and Chemicals*, PyNe Guide 1, Aston University, UK, March 1999 (www.pyne.co.uk).
18. R.A. Gross, B. Karla: *Biodegradable Polymers for the environment*, Science Magazine, V.297, August 2002, pp 803-807.
19. C. Boswell: *Bioplastics aren't the stretch they once seemed*, Chemical Market Reporter, 2001, p 260.
20. *Utilization of Corn-Based Polymers*, Agriculture Project Fact Sheet, Office of Industrial Technologies, Department of Energy, Washington D.C., USA, July 2001.
21. P. Gruber, M. O'Brien: *Poly lactides "NatureWorks PLA"*, Cargill Dow LLC, pp 235-239.
22. *Sorona Polymer, Technical Information*, Dupont, Wilmington DE, USA, 2001.
23. J. Asrar, K. Gruys: *Biodegradable Polymer (Biopol)*, Monsanto Company, pp 53-67.
24. Δικτυακός τόπος εταιρίας Metabolix (www.metabolix.com).
25. *Biodegradable Performance Polymers from switchgrass*, Agriculture Project Fact Sheet, Office of Industrial Technologies, Department of Energy, Washington D.C., USA, May 2002.
26. *Soy-Based Thermoset Plastics, Market Opportunity Summary*, United Soybean Board, USA, February 2002.
27. *Small-Scale Production of Soy-Based Lubricants*, Carbohydrate Economy Bulletin, Vol.2, Number 1, February 2001.
28. *Soy-Based Lubricants, Market Opportunity Summary*, United Soybean Board, USA, February 2002.
29. *Soy-Based 2-Cycle Engine Oils, Project Fact Sheet*, Office of Industrial Technologies, Department of Energy, USA, July 2001.
30. *Soy Lubricants Technical Background*, United Soybean Board, USA, February 2002.

31. M. Carstensen: *Automotive Fluids from Crops, Pollution Solutions Fact Sheets*, Institute for Self-Reliance, USA, 1997.
32. T. Honary: *Biodegradable/Biobased Lubricants and Greases*, University of Northern Iowa, USA.
33. S. Fields: *One Slick Trick, Building a Better Biolubricant*, Environmental Health Perspectives, Vol. 111, Number 12, September 2003.
34. M. Carstensen: *Biochemicals for the Printing Industry*, Institute for Local Self-Reliance, Washington D.C., USA, 1997.
35. D. Garlotta: *A Literature Review of Poly(Lactic Acid)*; *Journal of Polymers and the Environment*, 2001, 9, pp 63-84.
36. *Soy-based Solvents, Market Opportunity Summary*, United Soybean Board, USA, February 2002.
37. *Soy-based product fact sheets*, United Soybean Board, USA (www.unitedsoybean.org).
38. *Soy Methyl Ester Solvents, Technical Background*, United Soybean Board, February 2002.
39. *Paper and board*, Amylum Group, Tate & Lyle, Belgium (www.amylumgroup.com).
40. *Corrugated board*, Amylum, Group, Tate & Lyle, Belgium (www.amylumgroup.com).
41. *Soy-based Building Composites, Market Opportunity Research*, United Soybean Board, February 2002.
42. *Soy-based Composites, Technical Research*, United Soybean Board, February 2002.
43. M. Carstensen: *Biochemically-Derived Products for the Paint & Coatings Industry*, Institute for Local Self-Reliance, Minneapolis, USA, April 1999.
44. M. Hancock: *Potential for Colourants from Plant Sources in England and Wales*, ADAS Boxworth, Cambridge, UK, October 1997.
45. *Soy-Based Printing Inks, Market Opportunity Summary*, United Soybean Board, USA, February 2002.
46. *Soy-Based Paints and Coatings, Market Opportunity Summary*, United Soybean Board, USA, February 2002.
47. *Soy-Based Paints and Coatings, Technical Fact Sheet*, United Soybean Board, USA, February 2002.

48. *Competitive Industrial Materials from Non-Food Crops: Sustainable Surfactants: Renewable Feedstocks for the 21st Century*, York, UK, November 1998.
49. *Soy-Based Emulsifiers and Wetting Agents, Market Opportunity Summary*, United Soybean Board, USA, February 2002.
50. M. Carstensen: *Biochemicals for the Automotive Industry*, Institute for Local Self-Reliance, Washington D.C., USA, 1997.
51. T.G. Schuh: *Renewable Materials for Automotive Applications*, Daimler-Chrysler AG, Stuttgart, Germany.
52. C. Green: *Special Report: Opportunities In Nutraceuticals And Pharmaceuticals*; Agricultural Utilization Research Institute (AURI), AG Innovation News, 2003, 12, pp 8-10.
53. R.C. Brown, T. Heindel, A. Dispirto, B. Nikolau: *Biopolymers from Syngas Fermentation*; Office of Biorenewables Programs, Iowa State University, USA, 2003.