



Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Διαχείριση και Αξιοποίηση Αγροτικών Υποπροϊόντων & Αποβλήτων

Ενότητα 9^η: Παραγωγή αλκοολών & οργανικών οξέων

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής

dimitrismakris@uth.gr

Εισαγωγή

Ο όρος «βιο-δυλιστήριο» (biorefinery) περιγράφει τη διεργασία που συνεπάγεται τον διαχωρισμό της βιομάζας μέσα σ' ένα εμπορικό πλαίσιο, προς την παραγωγή καυσίμων, χημικών, πολυμερών, τροφίμων, ζωοτροφών και προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Η βιομάζα μπορεί να περιγραφεί ως *«όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί και η οργανική ύλη που δεν σχετίζεται με ορυκτές πρώτες ύλες, και περιέχουν εγγενώς ενέργεια»*.

Σε βιομηχανικό πλαίσιο, ο όρος «διύλιση» αναφέρεται στην κλασμάτωση μιας δεδομένης πρώτης ύλης σε διάφορα κλάσματα, τα οποία μπορούν να μετατραπούν σε μια ποικιλία προϊόντα, με σκοπό τη μέγιστη χρησιμοποίηση του πόρου.

Η χημική βιομηχανία βασίζεται πάνω σε έξι βασικά χημικά ή χημικές ομάδες, συμπεριλαμβανομένων των αιθυλένιο, προπυλένιο, C₄ ολεφίνες (βουταδιένιο και βουτένια), αρωματικά (βενζόλιο και τολουένιο), ξυλένια (ορθο-, μετα- και παρα-) και μεθάνιο.

Εισαγωγή

Speciality chemicals ονομάζονται οι υψηλής αξίας-χαμηλού όγκου ουσίες, οι οποίες αποτελούν πρώτες ύλες για την παρασκευή φαρμάκων, χρωστικών και άλλων πολύτιμων βιομηχανικών προϊόντων.

Consumer chemicals είναι χημικά προϊόντα, όπως π.χ. απορρυπαντικά, αρώματα και καλλυντικά, τα οποία πωλούνται απ' ευθείας στον καταναλωτή.

Ένα μεγάλο μέρος της βιομάζας των αποβλήτων προορίζεται για την παραγωγή βιοκαυσίμων, αλλά έχει διαπιστωθεί ότι η προστιθέμενη αξία που δημιουργείται είναι τελικά μικρή.

Γίνεται σταδιακά αντιληπτό ότι η δημιουργία μιας αειφόρου και βασισμένης στη βιομάζα χημικής βιομηχανίας θα δημιουργήσει πολύ υψηλότερη προστιθέμενη αξία.

Εισαγωγή

Η μεγάλης κλίμακας παραγωγή χημικών και άλλων υλικών από τη βιομάζα απαιτεί:

- διαθεσιμότητα πρώτων υλών
- ευελιξία και logistics
- ανάπτυξη νέων τεχνολογιών και μοναδιαίων διεργασιών (unit operations)
- ανάπτυξη νέων ουσιών-θεμελίων (building blocks)
- μετατροπή αυτών των ουσιών σε εμπορικά προϊόντα και
- μεγέθυνση της κλίμακας παραγωγής (scale-up).

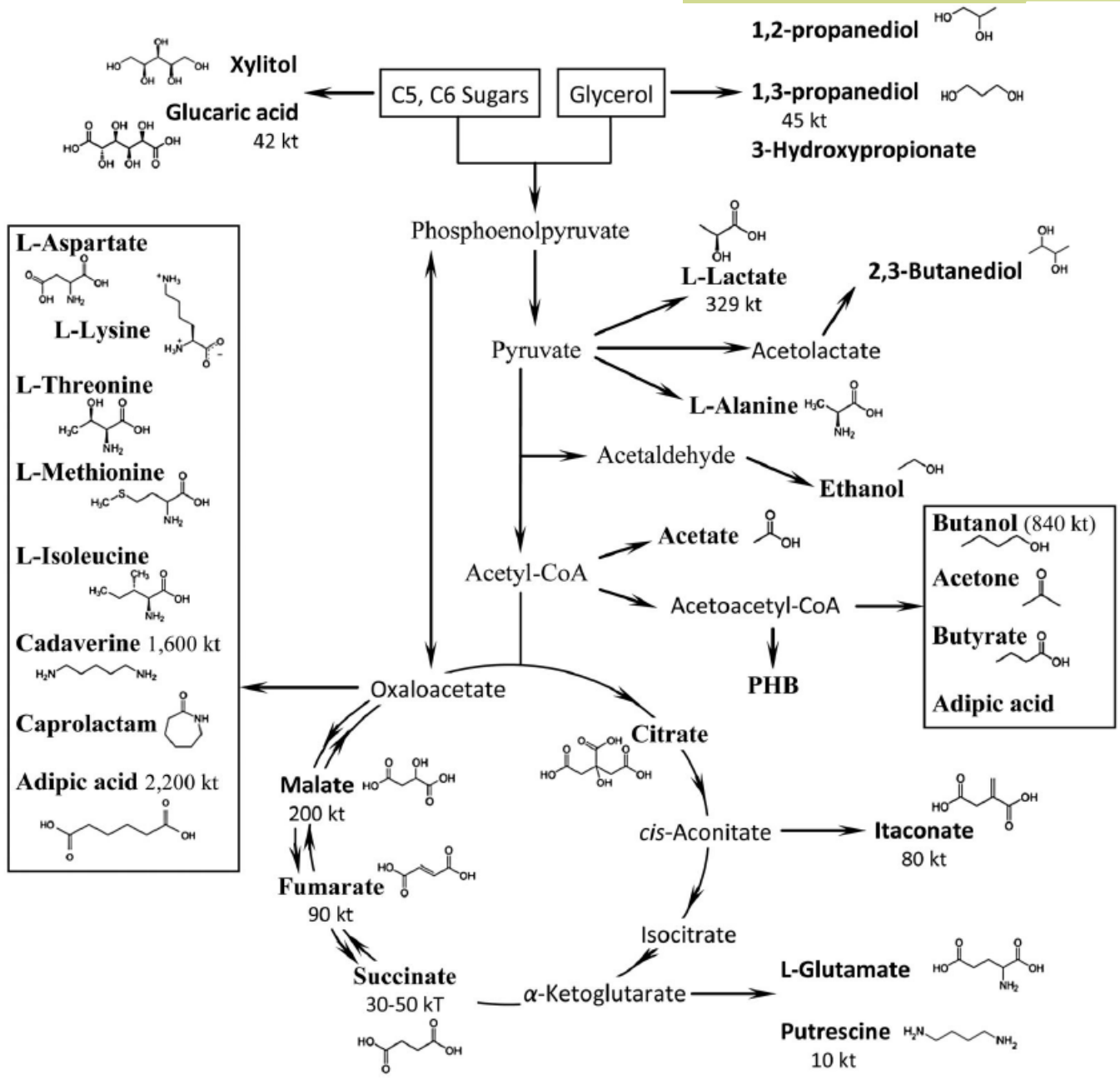
Μια αειφόρος διαδικασία θα πρέπει να συνδυάζει την παραγωγή βιοκαυσίμων, την παραγωγή χημικών προϊόντων και την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, πράγμα το οποίο θ' αυξήσει περαιτέρω την προστιθέμενη αξία.

Παραγωγή Χημικών & Βιο-Πολυμερών Προστιθέμενης Αξίας Μέσω Ζυμώσεων

Η βιομάζα των αποβλήτων της βιομηχανίας τροφίμων μπορεί να μετατραπεί σε διάφορες χημικές ουσίες μέσω χημικών (Green Chemistry) ή βιοτεχνολογικών (White Biotechnology) οδών. Η τελική επιλογή εξαρτάται κυρίως από μια αξιολόγηση της αιφορικότητας, την διαθεσιμότητα των πρώτων υλών και τη διαδικασία και κόστος μεταφοράς (logistics).

Η ενσωμάτωση διεργασιών ζύμωσης για την παραγωγή θεμελιωδών δομικών υλικών (building blocks), ως μοναδιαία διεργασία (unit operation) σε μια ολοκληρωμένη διαδικασία βιο-διύλισης, εξαρτάται από:

- Τη δυνατότητα παραγωγής συγκεκριμένων υλικών από δεδομένους βιοπόρους.
- Την ύπαρξη άγριων ή γενετικώς τροποποιημένων μικροοργανισμών, με σκοπό της υψηλή απόδοση.
- Την αποτελεσματική κατιούσα επεξεργασία (downstream processing) που απαιτείται.
- Τη συμβατότητα των υπό ανάπτυξη διεργασιών με την υπάρχουσα βιομηχανική υποδομή.



Παραγωγή Χημικών Μέσω Ζυμώσεων

Αιθανόλη

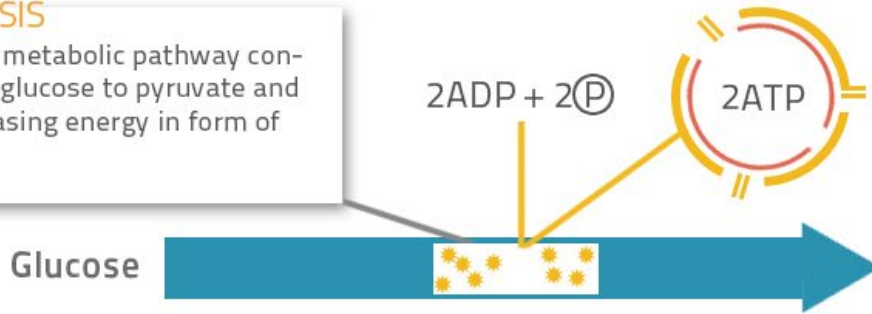
Παγκοσμίως, η παραγωγή αιθανόλης ανήλθε το 2012 σε περίπου 107 δισεκατομμύρια λίτρα. Εκτός του ότι αποτελεί ένα καύσιμο εναλλακτικό των ορυκτών, η αιθανόλη είναι ένα σημαντικό χημικό-πλατφόρμα, αλλά και βιοδιαλύτης και πρώτη ύλη για την παρασκευή αλκοολούχων ποτών.

Η αιθανόλη παράγεται μέσω ζύμωσης διαφόρων πηγών άνθρακα, όπως υλικά που περιέχουν σακχαρόζη, άμυλο και λιγνινοκυτταρίνη. Γενικά, το μεταβολικό μονοπάτι που εμπλέκεται στην αλκοολική ζύμωση περιλαμβάνει μετατροπή μορίων γλυκόζης σε αιθανόλη.

Θεωρητικά, η απόδοση μετατροπής της γλυκόζης σε αιθανόλη είναι 0.511 g g^{-1} . Οι ζυμομύκητες *Saccharomyces cerevisiae* και *Zymomonas mobilis* είναι δύο γνωστοί μικροοργανισμοί που μετατρέπουν εξόζες σε αιθανόλη.

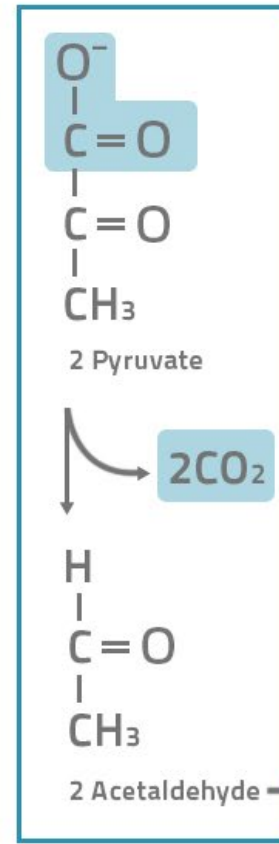
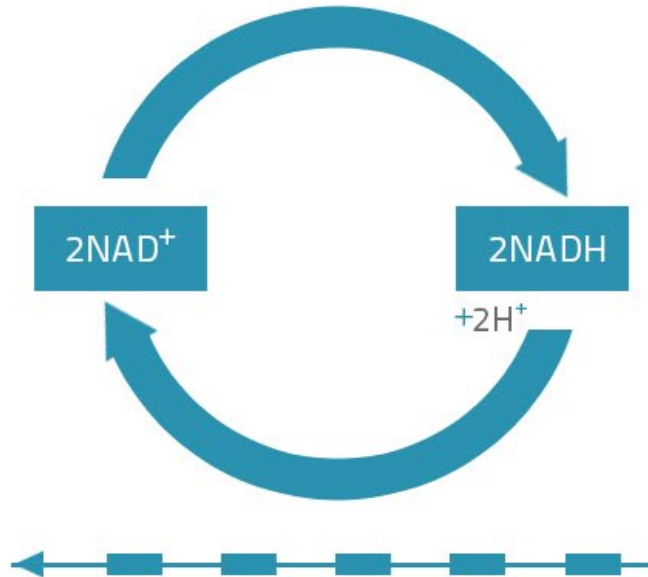
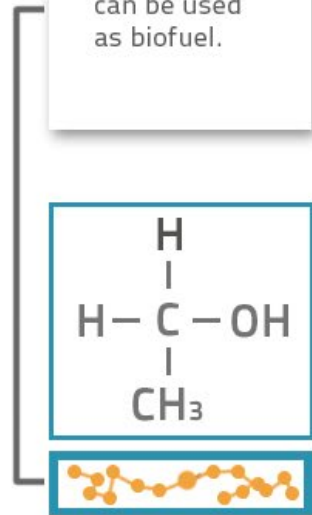
GLYCOLYSIS

This metabolic pathway convert glucose to pyruvate and releasing energy in form of ATP.



ETHANOL

This molecule can be used as biofuel.



An organism must have an enzyme called ethanol dehydrogenase in order to perform ethanol fermentation. This enzyme convert acetaldehyde into ethanol.

(a)Alcohol fermentation

Παραγωγή Χημικών Μέσω Ζυμώνσεων

Αιθανόλη

Αν και ο *Z. mobilis* δίνει υψηλότερη απόδοση σε αιθανόλη (μέχρι 97%) απ' ότι ο *S. cerevisiae* (90–93%) και επίσης 3-5 φορές υψηλότερη παραγωγικότητα, δεν είναι ο δεσπόζων μικροοργανισμός που χρησιμοποιείται βιομηχανικά για την παραγωγή αιθανόλης. Αυτό εξ' αιτίας του περιορισμένου εύρους υποστρωμάτων και της δημιουργίας ολιγοσακχαριτών και σορβιτόλης, όταν χρησιμοποιείται σακχαρόζη ως πηγή άνθρακα.

Η έρευνα για την παραγωγή αιθανόλης εστιάζεται στην ανάπτυξη νέων στελεχών που θα βασίζονται στην χρήση C5 και C6 σακχάρων από λιγνινοκυτταρινούχα βιομάζα. Για παράδειγμα, γενετικώς τροποποιημένα στελέχη *E. coli* and *S. cerevisiae* έχουν αναπτυχθεί για την παραγωγή αιθανόλης από ξυλόζη με απόδοση μετατροπής 0.48 g g⁻¹ και 0.46 g g⁻¹, αντίστοιχα.

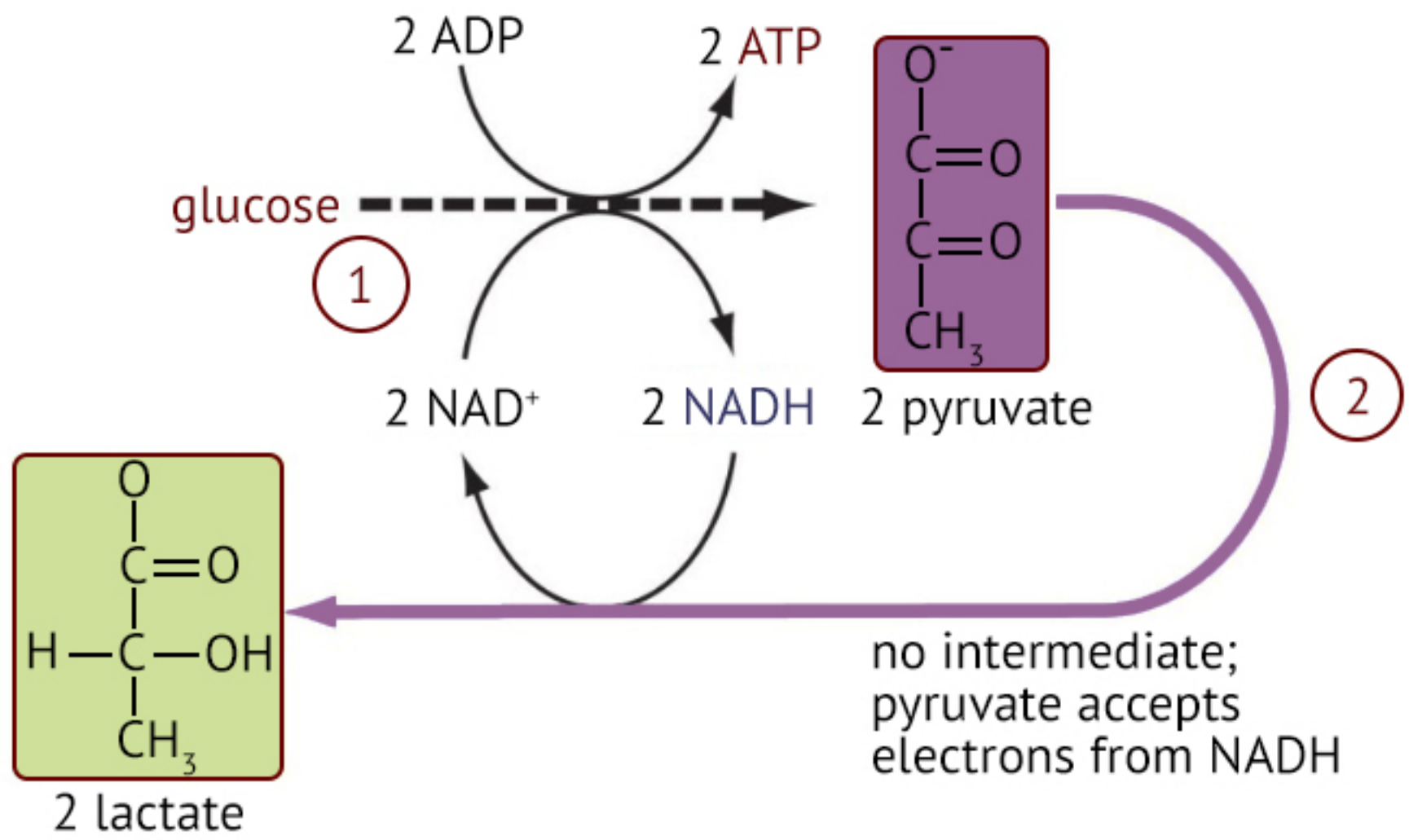
Παραγωγή Χημικών Μέσω Ζυμώσεων

Γαλακτικό οξύ

Το γαλακτικό οξύ είναι το πιο άφθονο υδροξυκαρβοξυλικό οξύ στην φύση. Είναι χειρόμορφη ένωση με δύο οπτικά εναντιομερή, το L(+) και το D(-). Χάρη στις πολλαπλές εφαρμογές του στα τρόφιμα, φάρμακα, υφάσματα και την χημική βιομηχανία, η παραγωγή του ανήλθε περίπου σε 329,000 τόνους.

Το γαλακτικό οξύ παράγεται είτε με χημική σύνθεση, είτε με μικροβιακές ζυμώσεις. Η βιοτεχνολογική του παραγωγή υπερέχει της χημικής όσον αφορά στην εξειδίκευση του παραγόμενου προϊόντος, την χρήση χαμηλού κόστους υποστρωμάτων και της χαμηλότερης κατανάλωσης ενέργειας.

Το γαλακτικό οξύ παράγεται μέσω του πυροσταφυλικού οξέος από την γαλακτική δεϋδρογονάση, η οποία απαντάται σε διάφορα γαλακτικά βακτήρια, όπως *Carnobacterium*, *Enterococcus*, *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Leuconostoc*, *Pediococcus*, *Streptococcus*, *Tetragenococcus*, *Vagococcus*, και *Weissella*.



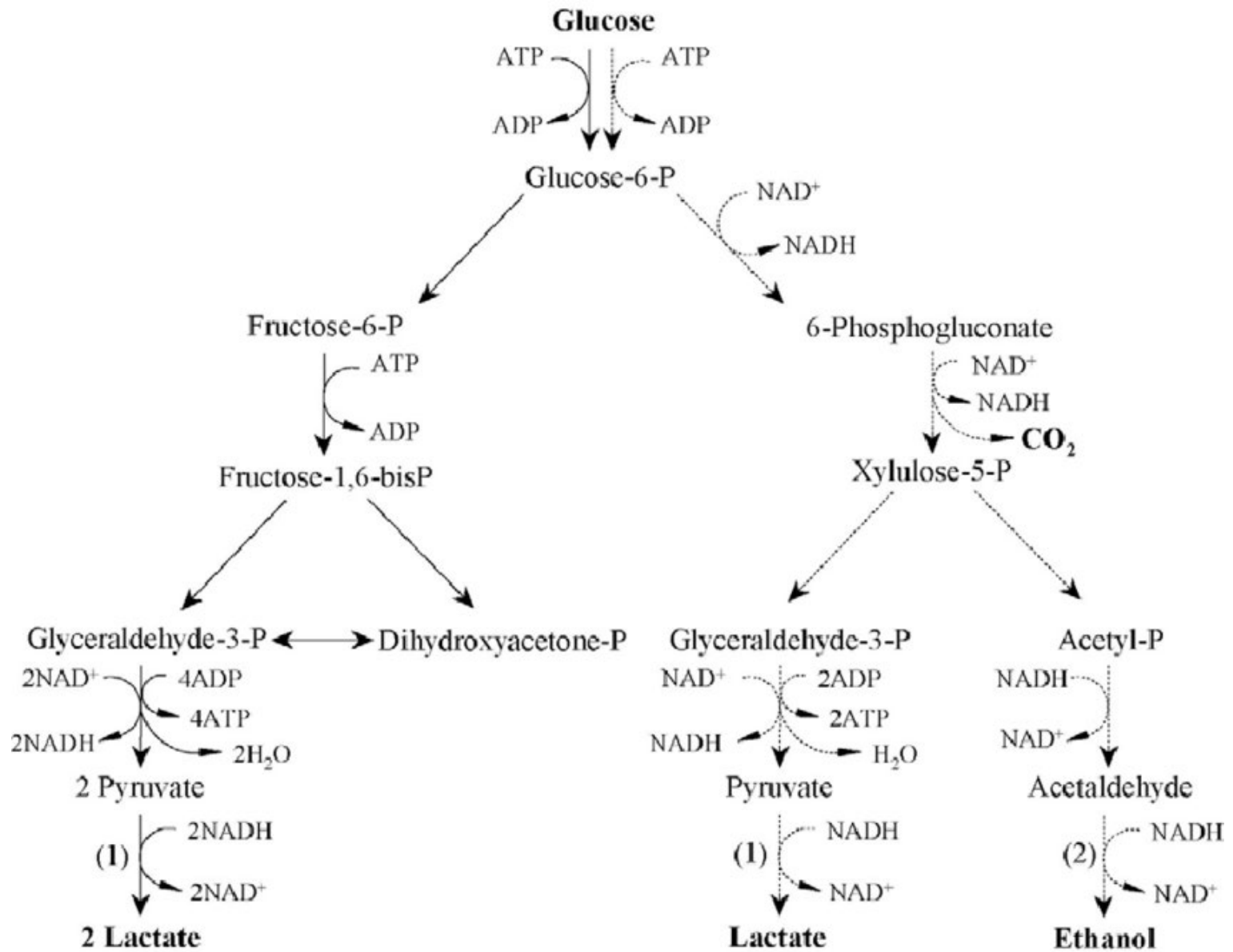
Παραγωγή Χημικών Μέσω Ζυμώνσεων

Γαλακτικό οξύ

Το μεγαλύτερο και πιο ποικίλο γένος γαλακτικών βακτηρίων είναι το *Lactobacillus*, το οποίο περιλαμβάνει είδη με διαφορετικές βιοχημικές και φυσιολογικές ιδιότητες. Τα γαλακτικά βακτήρια, ανάλογα με την μεταβολική οδό κατανάλωσης υδατανθράκων διακρίνονται σε:

- υποχρεωτικά ετεροζυμωτικούς μικροοργανισμούς (*Lactobacillus brevis*, *L. fermentum*, *L. parabuchneri* και *L. reuteri*)
- υποχρεωτικά ομοζυμωτικούς (*Lactobacillus acidophilus*, *L. amylophilus*, *L. bulgaricus*, *L. helveticus* και *L. salivarius*)

Αυτοί οι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές.



Παραγωγή Χημικών Μέσω Ζυμώσεων

Γαλακτικό οξύ

Το γαλακτικό οξύ μπορεί να παραχθεί από ένα ευρύ φάσμα πηγών άνθρακα, συμπεριλαμβανομένων των αμυλούχων υλικών, διαφόρων υποπροϊόντων της βιομηχανίας τροφίμων (π.χ. μελάσσες, τυρόγαλα) και αγροτο-βιομηχανικών υπολειμμάτων (π.χ. υδρολύματα λιγνινοκυτταρινούχων και ημι-κυτταρινούχων υλικών).

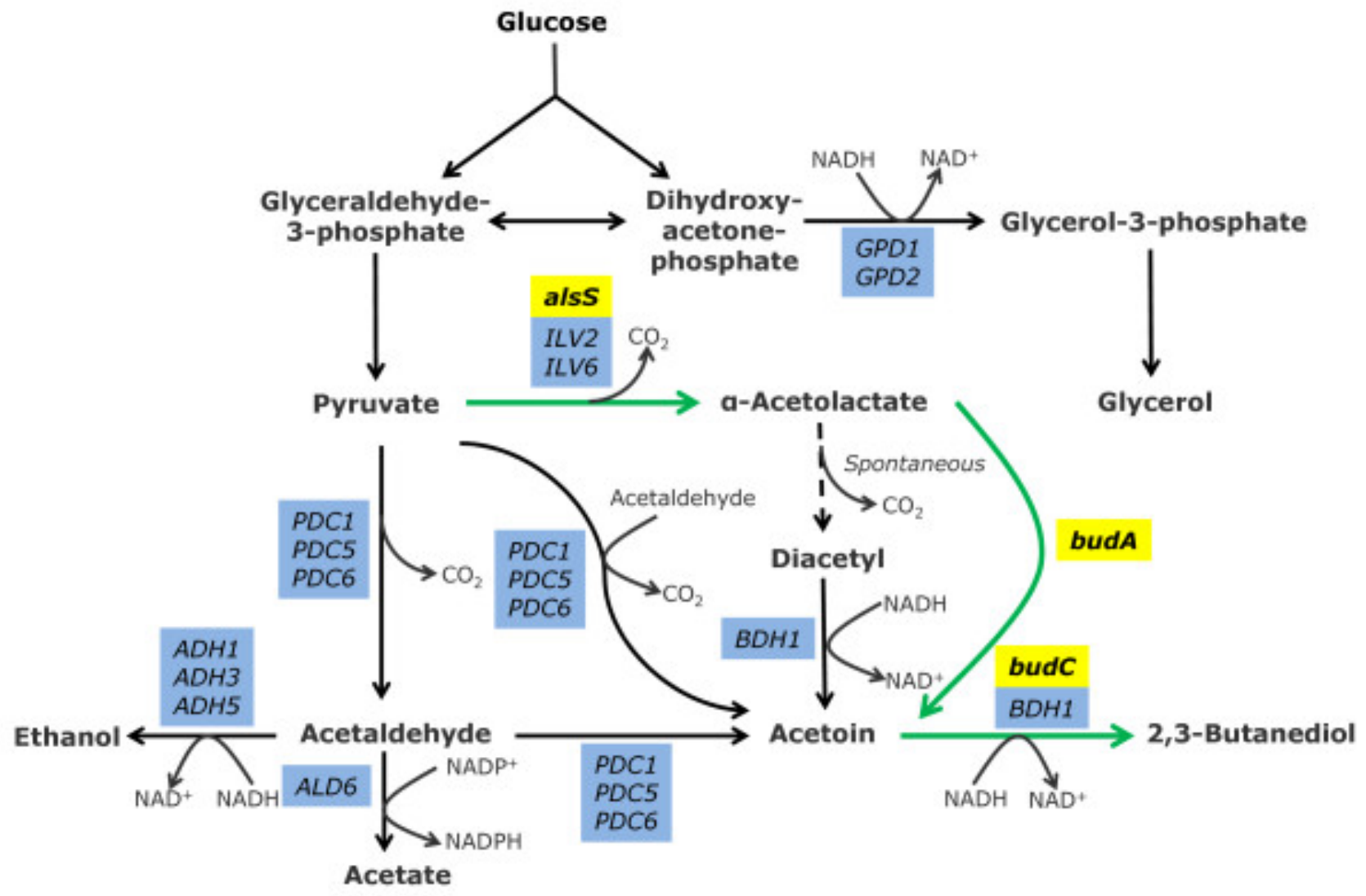
Παραγωγή Χημικών Μέσω Ζυμώσεων

2,3-Βουτανοδιόλη

Η 2,3-βουτανοδιόλη (BDO) είναι ένα άοσμο, άχρωμο, διαυγές υγρό και έχει τρία στερεοϊσομερή: την δεξτρο- [L-(+)-] και την λεβο- [D-(-)-] μορφή που είναι οπτικώς ενεργές, και την μέσο-μορφή. Αμφότερες οι δεξτρο- και λεβο- μορφές χρησιμοποιούνται στην χημική και φαρμακευτική βιομηχανία, αλλά και στην βιομηχανία τροφίμων.

Η μετατροπή της BDO σε 1,3-βουταδιένιο μπορεί εν συνεχεία να δώσει ακετοΐνη και διακετύλιο, οι οποίες χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία τροφίμων ως αρωματικές ουσίες ή ενισχυτικά αρώματος.

Η σύνθεση της BDO γίνεται με ζύμωση κατά την αναερόβια ανάπτυξη άγριων μικροβίων που ανήκουν στα εντερικά βακτήρια (*Klebsiella pneumoniae*, *Enterobacter aerogenes*, *K. oxytoca*) και τα είδη *Paenibacillus polymyxa*, *Serratia marcescens* and *Bacillus amyloliquefaciens*.



Παραγωγή Χημικών Μέσω Ζυμώσεων

2,3-Βουτανοδιόλη

Η μέγιστη θεωρητική απόδοση μετατροπής εξόζης σε BDO είναι 0.50 g g^{-1} . Η παραγωγή BDO επηρεάζεται από:

- το διαλυμένο οξυγόνο (ενισχύεται από χαμηλή περιεκτικότητα οξυγόνου)
- το pH (διατήρηση ελαφρώς όξινου pH)
- την θερμοκρασία επώασης.

Η BDO μπορεί να παραχθεί από πολλές ανανεώσιμες πηγές, όπως υδρολύματα αμύλου, μελάσες, τυρόγαλα, ακάθαρτη γλυκερόλη, και υδρολύματα ξύλου και υπολειμμάτων αραβόσιτου.

Βιβλιογραφία

Koutinas A.A., Vlysidis A., Pleissner D., Kopsahelis N., Lopez Garcia I., Kookos I.K., Papanikolaou S., Kwan T.H., Lin, C.S.K., **2014**. Valorization of industrial waste and by-product streams *via* fermentation for the production of chemicals and biopolymers. **Chemical Society Reviews**, DOI: 10.1039/c3cs60293a.