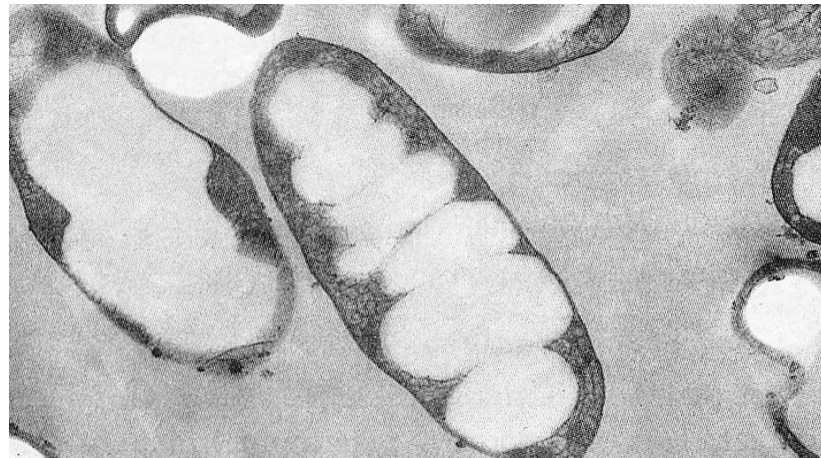


# Διάλεξη 11

**Εφαρμογές σε Βιομηχανικές διεργασίες –  
Βιολογικές επιφανειοδραστικές ουσίες,  
βιολογική ανάκτηση πετρελαίου,  
ξυλανάσες**



Οι χρήση μικροοργανισμών ή προϊόντων τους σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες έχουν ως βασικό στόχο τον περιορισμό της ρύπανσης και υποβάθμισης του περιβάλλοντος

- Χρήση αντί συμβατικών χημικών που οδηγούν σε συσσώρευση αποβλήτων που επιβαρύνουν το περιβάλλον
- Παραγωγή ανανεώσιμων και φιλικών προς το περιβάλλον προϊόντων που μπορούν να βιοαποδομηθούν στο περιβάλλον

# Βιομηχανικές εφαρμογές Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας

- Παραγωγή βιο. επιφανειοδραστικών ουσιών
- Ανάκτηση πετρελαίου
- Χαρτοβιομηχανία
- Ανάκτηση μετάλλων από ορυκτά και μεταλλεύματα
- Παραγωγή βιολογικών πλαστικών



**Βιολογικές  
επιφανειοδραστικές  
ουσίες**



# Βιο. Επιφανειοδραστικές Ουσίες

**Επιφανειοδραστικές ουσίες** που παράγονται από μικροοργανισμούς και έχουν την ικανότητα:

- Να μειώνουν την επιφανειακή τάση στην μεσο-επιφάνεια διφασικών συστημάτων **(biosurfactants)**
- Να σταθεροποιούν διαλύματα ελαίου σε νερό **(bioemulsans)**



**Τασενεργές ουσίες:** χημικές ενώσεις οι οποίες

προκαλούν φυσικές αλλαγές στην επιφάνεια μεταξύ διφασικών συστημάτων (επηρεάζουν την επιφανειακή τάση που αναπτύσσεται στην μεσοεπιφάνεια διφασικών συστημάτων)

**Επιφανειακή τάση:** δυνάμεις που αναπτύσσονται στην

επιφάνεια ενός υγρού ή στην εσωτερική επιφάνεια δύο υγρών

Το νερό έχει ιδιαίτερα υψηλή τιμή επιφανειακής τάσης (72

dyn/cm) ενώ το εξάνιο 18.4, το ελαιόλαδο 35.8 ενώ ο

υδράργυρος την υψηλότερη 485

# Τασενεργές ουσίες (Surfactants)

Κοινό χαρακτηριστικό: Παρουσία στο μόριο

**λιπόφιλης** και **υδρόφιλης** ομάδας



Άπολο-λιπόφιλο  
ελαιοδιαλυτό

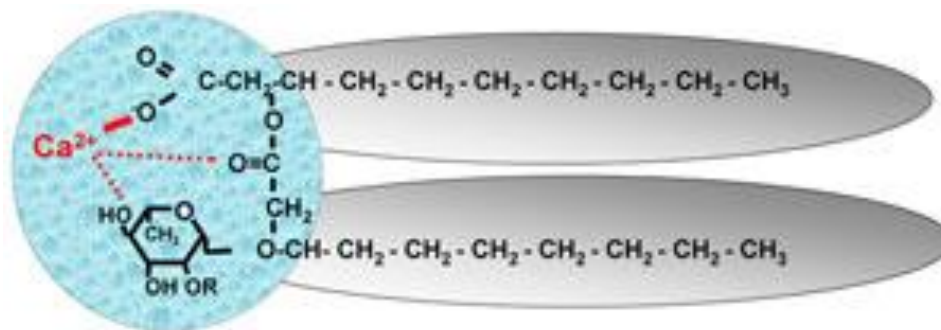


Πολικό-υδρόφιλο  
υδατοδιαλυτό

# Βιο. Επιφανειοδραστικές Ουσίες - Δομή

Συνήθως είναι χημικά πιο πολύπλοκες ενώσεις από τις αντίστοιχες συνθετικές ουσίες αλλά και αυτές αποτελούνται από

- ένα υδρόφιλο (αμινοξέα, πεπτίδια, μόνο-,δι-, πολυσακχαρίτες)
- ένα υδρόφοβο τμήμα (ακόρεστα, κορεσμένα λιπαρά οξέα),  
συνδυασμός που τα καθιστά αμφιπαθητικά μόρια



Courtesy Raina M. Maier





# Πλεονεκτήματα βιολ. vs συνθετικών επιφανειοδραστικών ουσιών

- Χαμηλή τοξικότητα
- Χαμηλή υπολειμματικότητα και βιοδιασπώμενα
- Φιλικά προς το περιβάλλον
- Υψηλή εκλεκτικότητα και ικανή η χρήση τους σε εύρος συνθηκών
- Παρασκευάζονται από ανανεώσιμες πηγές



# Φυσιολογικός Ρόλος Βιολογικών Επιφανειοδραστικών

***Η κυτταρική προσκόλληση και αποκόλληση από πηγές διατροφής όπως σταγόνες ελαίων στις οποίες διατρέφεται***

Τα βακτήρια μέσω της έκκρισης επιφανειοδραστικών ουσιών ελέγχουν την υδροφιλικότητα της κυτταρικής επιφάνειας. Όταν το βακτήριο *Acinetobacter calcoaceticus* που διατρέφεται σε σταγόνα κάποιου υδρογονάνθρακα εξαντλήσει τα υποστρώματα που χρησιμοποιεί ελευθερώνει emulsan και καθιστά την επιφάνεια του υδρόφιλη με αποτέλεσμα την αποκόλληση από την σταγόνα

# Κατηγορίες Βιο. Επιφανειοδραστικών Ουσιών

## ➤ **Γλυκολιπίδια**

- 1) Ραμνολιπίδια (rhamnolipids)
- 2) Τρεχαλολιπίδια (Trehalolipids)
- 3) Σοφορολιπίδια (Sophorolipids)

## ➤ **Λιποπεπτίδια/Λιποπρωτεΐνες**

- 1) surfactin
- 2) lichenysin A

## ➤ **Λιπαρά οξέα/Φωσφολιπίδια/Ουδέτερα λιπίδια**

## ➤ **Πολυμερικά**

- 1) emulsan
- 2) biodispersan
- 3) alasan
- 4) liposan



# Γλυκολιπίδια

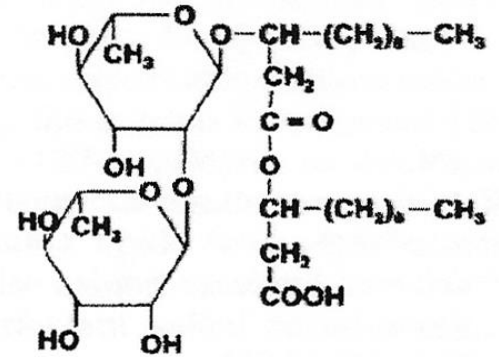
Δισακχαρίδια ακυλιωμένα με λιπαρά οξέα ή ύδροξυ-λιπαρά οξέα με μακρά αλυσίδα

Αποτελεσματικές **επιφανειοδραστικές ουσίες** που μειώνουν την επιφανειακή τάση ενώ **παρουσιάζουν μικρή αποτελεσματικότητα ως γαλακτωματοποιητές** για σταθεροποίηση διφασικών συστημάτων ελαίου σε νερό



# Ραμνολιπίδια (Rhamnolipids)

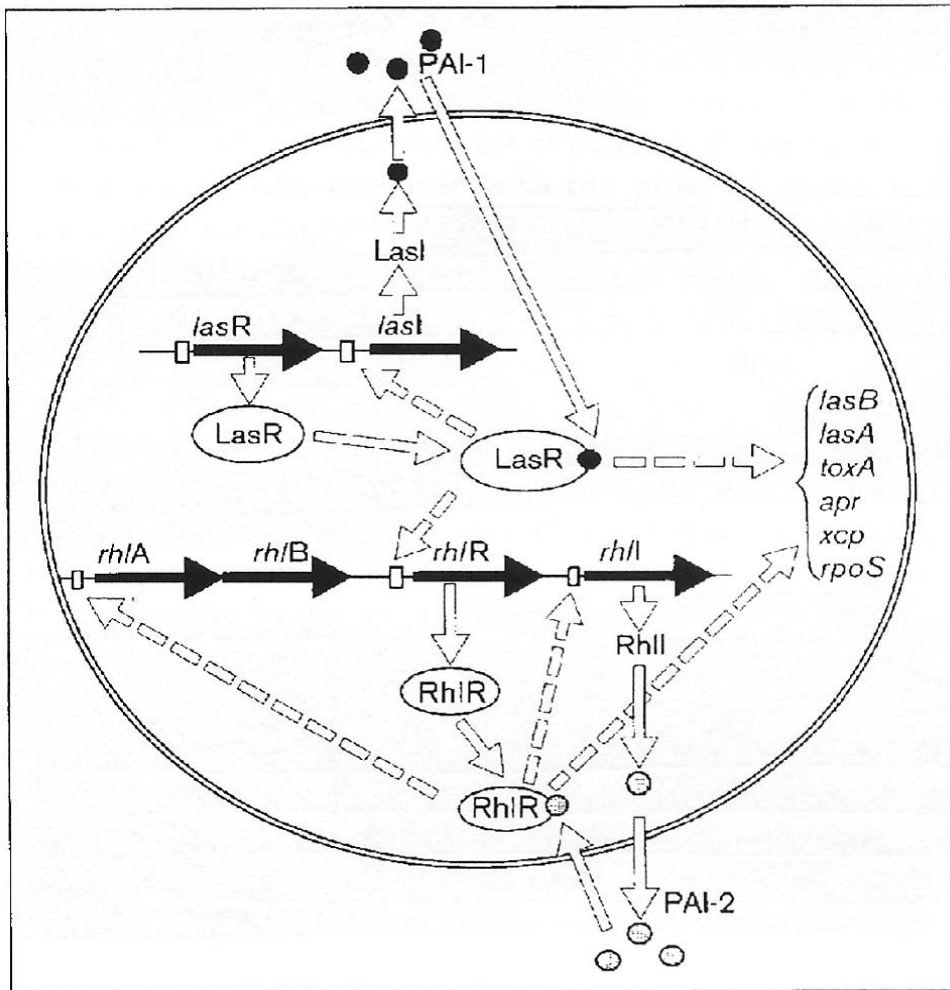
- Ένα ή δύο μόρια ραμνόζης είναι ενωμένα με ένα ή δύο β-υδροξυ-δεκανοϊκό οξύ



- Το *Pseudomonas aeruginosa* είναι το πρώτο βακτήριο που αναφέρθηκε να παράγει rhamnolipids και η παραγωγή του μεγιστοποιείται (100 g/L) όταν αναπτύσσεται σε σογιέλαιο.
- Η χρήση για μαζική παραγωγή περιορίζεται λόγω του γεγονότος ότι το *P. aeruginosa* είναι ευκαιριακό παθογόνο του ανθρώπου και γίνονται προσπάθειες να μεταφερθούν τα γονίδια που ελέγχουν την παραγωγή rhamnolipids σε μη παθογόνα *Pseudomonas*

# Γενετικός μηχανισμός παραγωγής rhamnolipids

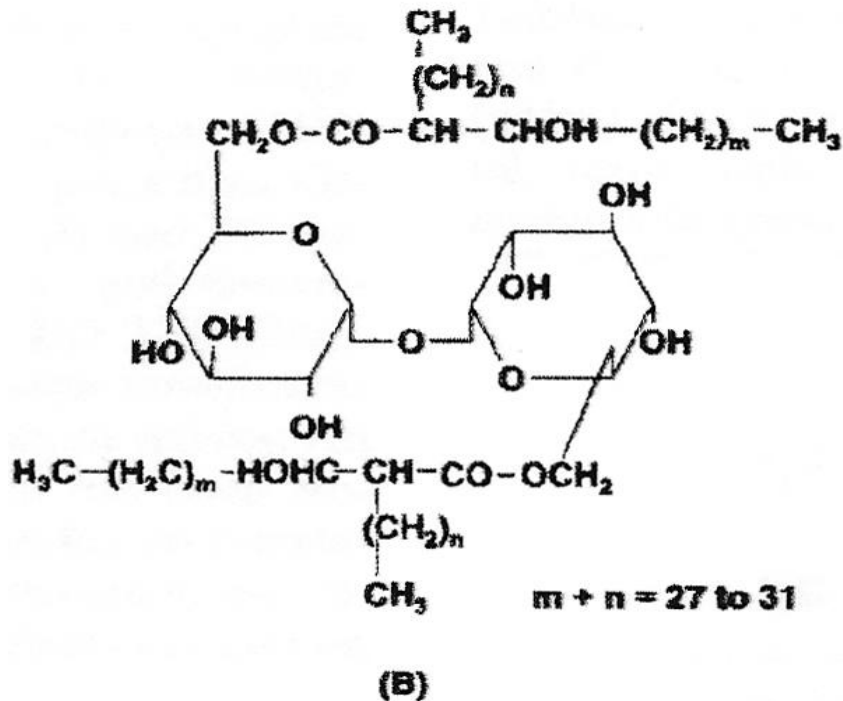
Τα γονίδια *rhIA,B* κωδικεύουν την παραγωγή του ενζύμου rhamnosyltransferase (*rhIB*) και την σταθεροποίηση του στο κυτόπλασμα (*rhIA*)



Η ρύθμιση για την μεταγραφή των *rhIAB* ελέγχεται από τα γονίδια *lasR* και δευτερευόντως από τα *rhIR*, *rhII* που κωδικεύουν την παραγωγή του ενζύμου RhlR και του παράγοντα PAI-2 που όταν φτάσει σε υψηλές συγκεντρώσεις (quorum sensing) ενεργοποιεί την μεταγραφή των *rhIA,B* και την βιοσύνθεση rhamnolipids

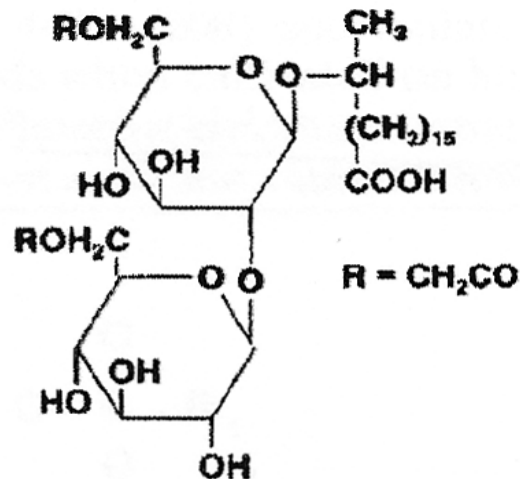
# Τρεχαλολιπίδια (Trehalolipids)

- Δισακχαρίδια τρεχαλόζης ενωμένα με μικολικό οξύ αποτελούν την κύρια ομάδα trehalolipids
- Παράγονται από βακτήρια του γένους *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Corynebacterium*, *Rhodococcus*



# Σοφορολιπίδια (Sophorolipids)

- Παράγονται κυρίως από ζύμες του γένους *Torulopsis bombicola*, *T. petrophilum*, *T. apicola*
- Αποτελείται από ένα διμερές σοφορόζης ενωμένο με μακρά αλυσίδα υδροξυ-λιπαρού οξέος
- Παράγονται σε μεγάλες ποσότητες (150 g/L) με υπόστρωμα λάδι και γλυκόζη





# Κατηγορίες Βιο. Επιφανειοδραστικών Ουσιών

## ➤ Γλυκολιπίδια

- 1) rhamnolipids
- 2) Trehalolipids
- 3) Sophorolipids

## ➤ **Λιποπεπτίδια/Λιποπρωτεΐνες**

**1) surfactin**

**2) lichenysin A**

## ➤ *Λιπαρά οξέα/Φωσfolιπίδια/Ουδέτερα λιπίδια*

## ➤ *Πολυμερικά*

- 1) emulsan
- 2) biodispersan
- 3) alasan
- 4) liposan



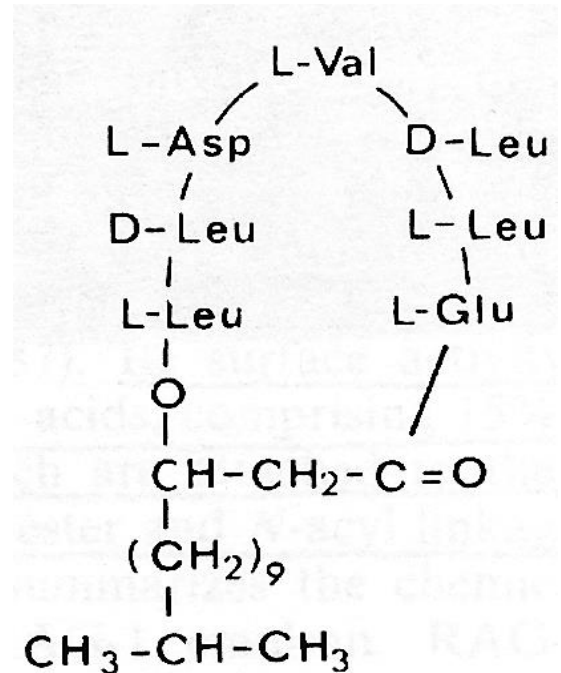
# Λιποπεπτίδια - Λιποπρωτεΐνες

- Τα μέλη αυτής της ομάδας έχουν γίνει γνωστά κυρίως ως αντιβιοτικά όπως το gramicidin από *Bacillus brevis* και το polymixin από το *Bacillus polymyxa*.
- Κάποια λιποπεπτίδια που παράγονται από διάφορα *Bacillus* έχουν επιφανειοδραστικές ιδιότητες



# Surfactin

- Το surfactin παράγεται από το βακτήριο *B. subtilis* και είναι η πιο δραστική επιφανειοδραστική ουσία.
- Το surfactin αποτελείται από μια αλυσίδα 7 αμινοξέων που συνδέονται με ένα μόριο 3-ύδροξυ-13-μεθυλοτετραδεκανοϊκό οξύ
- Χαμηλή παραγωγικότητα που φτάνει το μέγιστο των 3.5 g/L όταν βελτιστοποιηθούν το pH και η συγκέντρωση Fe



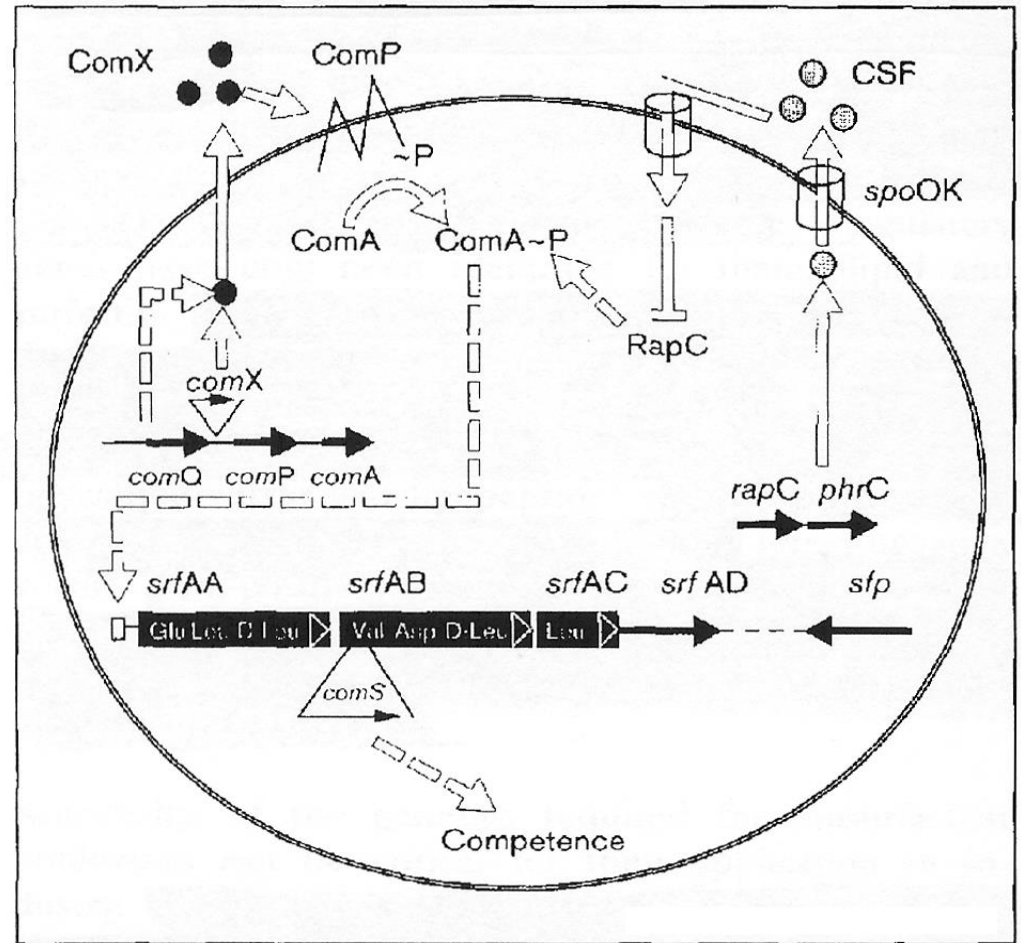
# Γενετικός μηχανισμός παραγωγής surfactin

Τα γονίδια *srfAA*, *AB*, *AC* ελέγχουν την σύνθεση του πολυπεπτιδίου surfactin

Η μεταγραφή των γονιδίων *srf* ελέγχεται από δύο ρυθμιστικά συστήματα *com* και *rap*

Το γονίδιο *comX* παράγει ένα πεπτίδιο που αφού τροποποιηθεί από το *comQ* συσσωρεύεται

εξωκυτταρικά και ενεργοποιεί την κινάση *comP* που φωσφοριλιώνει το *comA* το οποίο δεσμεύεται στο υποδοχέα του και ενεργοποιεί την έναρξη μεταγραφής των γονιδίων *srf* για παραγωγή surfactin



# Κατηγορίες Βιο. Επιφανειοδραστικών Ουσιών

## ➤ Γλυκολιπίδια

- 1) rhamnolipids
- 2) Trehalolipids
- 3) Sophorolipids

## ➤ Λιποπεπτίδια/Λιποπρωτεΐνες

- 1) surfactin
- 2) lichenysin A

## ➤ Λιπαρά οξέα/Φωσφολιπίδια/Ουδέτερα λιπίδια

## ➤ Πολυμερικά

- 1) emulsan
- 2) biodispersan
- 3) alasan
- 4) liposan



# Πολυμερή

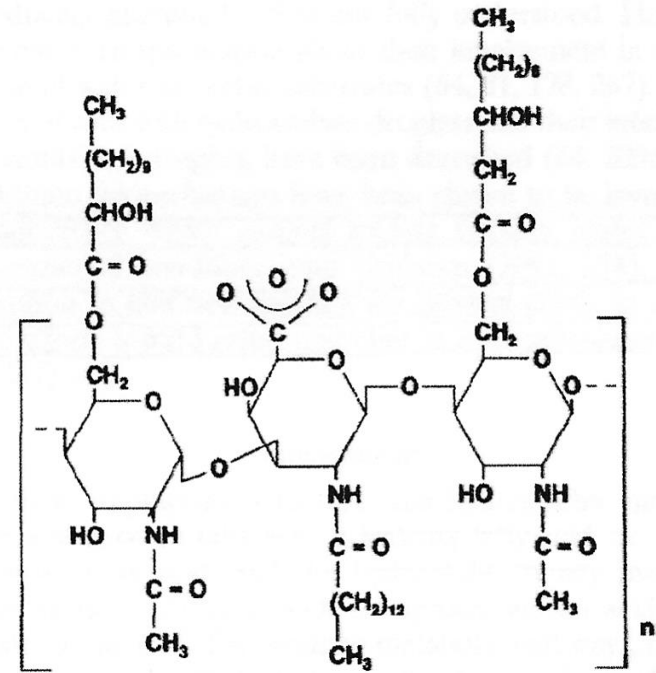
Τα πολυμερή αποτελούν μεγάλου μοριακού βάρους αμφιπαθητικά μόρια δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στην μείωση της επιφανειακής τάσης αλλά **έχουν πολύ καλές γαλακτωματοποιητικές ικανότητες σταθεροποιώντας διφασικά διαλύματα όπως ελαίων σε νερό**



# Emulsan

Το **emulsan** παράγεται από το βακτήριο *Acinetobacter calcoaceticus* RAG-1.

Χημικά αποτελείται ένα επαναλαμβανόμενο τρισακχαρίδιο που είναι ενωμένο με λιπαρά οξέα



- Το **emulsan** είναι ισχυρός γαλακτωματοποιητής υδρογονανθράκων σε νερό ακόμη και σε πολύ αραιά διαλύματα (0.001-0.01%)
- Το **emulsan** παρουσιάζει εκλεκτικότητα στα υποστρώματα: δεν γαλακτωματοποιεί αρωματικούς ή αλειφατικούς υδρογονάνθρακες σε καθαρή μορφή αλλά μόνο μίγματα τους

# Emulsan – Εφαρμογές & Παραδείγματα

- Παράγεται και σε βιομηχανική κλίμακα σε κατάλληλους αντιδραστήρες παρουσία σταθερής συγκέντρωσης αιθανόλης και φωσφορικών
- Το *A. calcoaceticus* RAG-1 κατά την φάση ταχείας ανάπτυξης παράγει και αποθηκεύει το emulsan σε ειδικά εξωκυτταρικά κυστίδια. Κατά το στάδιο εξάντλησης των θρεπτικών στοιχείων στο διάλυμα το βακτήριο ελευθερώνει το emulsan
- Το emulsan χρησιμοποιείται από το Αμερικανικό Ναυτικό για τον καθαρισμό δεξαμενών και σωλήνων μεταφοράς πετρελαίου από υπολείμματα αργού πετρελαίου





**emulsan**



# Biodispersan

- Είναι ετεροπολυσακχαρίδιο που αποτελείται από τέσσερα σάκχαρα και παράγεται από το βακτήριο *Acinetobacter calcoaceticus*
- Έχει την μοναδική ιδιότητα να διαλυτοποιεί σε νερό  $\text{CaCO}_3$  και  $\text{TiO}_2$  και έτσι η χρήση του μπορεί να βρει εφαρμογή σε βιομηχανίες χαρτιού, βαφεία, υφαντουργεία κτλ.



# Alasan

- Ανιονικό ετεροπολυσακχαρίδιο που περιέχει αλανίνη και παράγεται από το βακτήριο *Acinetobacter radioresistens*
- Η δραστικότητα του αυξάνεται 3 φορές όταν θερμανθεί στους 100°C σε ουδέτερο ή αλκαλικό pH. Η ιδιότητα αυτή του alasan έχει βρει εφαρμογή στην βιομηχανία τροφίμων και ειδών καλλωπισμού
- Το alasan έχει την μοναδική ιδιότητα να γαλακτωματοποιεί και αλειφατικά και αρωματικά μακρομόρια με τουλάχιστον 9-10C



# Εφαρμογές Βιο. Επιφανειοδραστικών

- Μικροβιακή ανάκτηση υπολειμμάτων πετρελαίου (MEOR)
- **Καθαρισμό δεξαμενών και αγωγών πετρελαίου**
- **Βιολογική απορρύπανση**
- **Βιομηχανία τροφίμων**
- **Βιομηχανία παραγωγής καλλυντικών**
- **Φαρμακοβιομηχανία**
- **Βιομηχανίες τυποποίησης γεωργικών φαρμάκων**
- **Βιομηχανία επεξεργασίας τύρφης**



# Χρήση ΒΕΟ για καθαρισμό αγωγών πετρελαίου

- Δύο τόνοι καλλιέργειας βακτηρίων που παράγουν Β.Ε.Ο. εμβολιάστηκαν σε δεξαμενή πετρελαίου με σκοπό τον καθαρισμό της δεξαμενής και την ανάκτηση 850 m<sup>3</sup> βαρέων υπολειμμάτων πετρελαίου.
- Το 91% των υπολειμμάτων πετρελαίου ανακτήθηκε ως καθαρό πετρέλαιο
- Το κέρδος από την πώληση του πετρελαίου έφτασε τα 150000 \$ και κάλυψε το κόστος καθαρισμού της δεξαμενής καθιστώντας οικονομική και συμφέρουσα την εφαρμογή ΜΕΟΡ

# Χρήση ΒΕΟ στην βιολογική απορρύπανση

- Οι Β.Ε.Ο χρησιμοποιούνται στην βιολογική απορρύπανση για να βελτιώσουν την βιοδιαθεσιμότητα ρύπων όπως PAHs, PCBs
- Χρήση rhamnolipids στις ρυττασμένες ακτές της Αλάσκας από το ναυάγιο του Exxon Valdez επιτάχυνε την διάσπαση των υπολειμμάτων πετρελαιοειδών
- Η χρήση των Β.Ε.Ο στην βιολογική απορρύπανση θα μεγιστοποιηθεί εάν χρησιμοποιούνται βακτήρια που έχουν την ικανότητα να παράγουν επιφανειοδραστικές ουσίες και ταυτόχρονα να διασπούν τους διαλυτοποιημένους οργανικούς ρύπους αποκομίζοντας ενεργειακό όφελος

**Βιομηχανία Τροφίμων:** Η λεκιθίνη και άλλα παραπροϊόντα της χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές στην βιομηχανία τροφίμων. Το βακτήριο *Candida utilis* παράγει ένα νέο βιολογικό γαλακτωματοποιητή που χρησιμοποιείται για την παραγωγή salad dressing

**Παραγωγή Καλλυντικών:** Η εταιρεία Kao Co. Ltd έχει αναπτύξει την μαζική παραγωγή sophorolipids τα οποία χρησιμοποιεί για την παραγωγή ενυδατικής κρέμας, σαμπουάν, κραγιόν και άλλα υλικά περιποίησης του δέρματος και των μαλλιών

# Χρήση ΒΕΟ στην φαρμακοβιομηχανία

Ορισμένες Β.Ε.Ο. και ιδιαίτερα μέλη της ομάδας των λιποπεπτιδίων παρουσιάζουν αντιϊκή δράση. Δόσεις trehalolipids (10-30 mg/L) ανέστειλε την ανάπτυξη του ιού της έρπης και της γρίπης





# Πρακτικά προβλήματα Β.Ε.Ο

Η χρήση των βιολογικών επιφανειοδραστικών ουσιών είναι περιορισμένη λόγω υψηλού κόστους το οποίο οφείλεται:

- Αναποτελεσματική μεθοδολογία μαζικής παραγωγής τους
- Χαμηλή παραγωγικότητα των βακτηρίων
- Χρήση ακριβών υποστρωμάτων για την μαζική παραγωγή τους

**Το κόστος των συμβατικών χημικών επιφανειοδραστικών είναι 3-10 φορές χαμηλότερο από το κόστος των Β.Ε.Ο**



# Βιομηχανικό μέλλον των Β.Ε.Ο.

- Βασικός τομέας εφαρμογής τους είναι η ΜΕΟΡ αλλά **το κόστος τους είναι απαγορευτικό.**
- Μείωση του κόστους μόνο με **μαζική παραγωγή τους σε βιοαντιδραστήρες και χρήση φτηνών υποστρωμάτων για την ανάπτυξη των βακτηρίων.**
- Η χρήση φτηνών παραπροϊόντων από διάφορες βιομηχανίες επεξεργασίας φυτικών (απόβλητα ελαιοτριβίων) και ζωικών προϊόντων ως υποστρώματα για την παραγωγή rhamnolipids από *Pseudomonas sp.* δοκιμάστηκε με επιτυχία



# Βιοτεχνολογία στην παραγωγή Β.Ε.Ο.

- Ενσωμάτωση γονιδίων που είναι υπεύθυνα για την παραγωγή Β.Ε.Ο σε βακτήρια που μπορούν να χρησιμοποιούν παραπροϊόντα βιομηχανιών ή επεξεργασμένα απόβλητα ως υπόστρωμα.

*Προσθήκη του lac γονιδίου από το E.coli στο βακτήριο P. aeruginosa που παράγει rhamnolipids κατέστησε ικανή την μαζική καλλιέργεια του P. aeruginosa χρησιμοποιώντας ως υποστρώματα απόβλητα από τυροκομία που περιέχουν μεγάλες ποσότητες λακτόζης*

- Εξακρίβωση των μηχανισμών που ελέγχουν την παραγωγή Β.Ε.Ο. από βακτήρια και γενετική βελτίωση των υπαρχόντων βακτηρίων ώστε να μεγιστοποιηθεί η παραγωγικότητά τους

*Μικροβιακή ανάκτηση  
πετρελαίου  
(ΜΕΟΡ)*



# Εξόρυξη πετρελαίου

Δύο είναι τα βασικά στάδια εξόρυξης πετρελαίου:

- **Πρωτογενές στάδιο**
- **Δευτερογενές στάδιο**

**Οι μέθοδοι της Περιβαλλοντικής Βιοτεχνολογίας βρίσκουν εφαρμογή στο δεύτερο στάδιο ανάκτησης του πετρελαίου με σκοπό την ανάκτηση όσο το δυνατό μεγαλύτερης ποσότητας πετρελαίου από την φυσική δεξαμενή χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς ή άλλες βιολογικές τεχνικές**

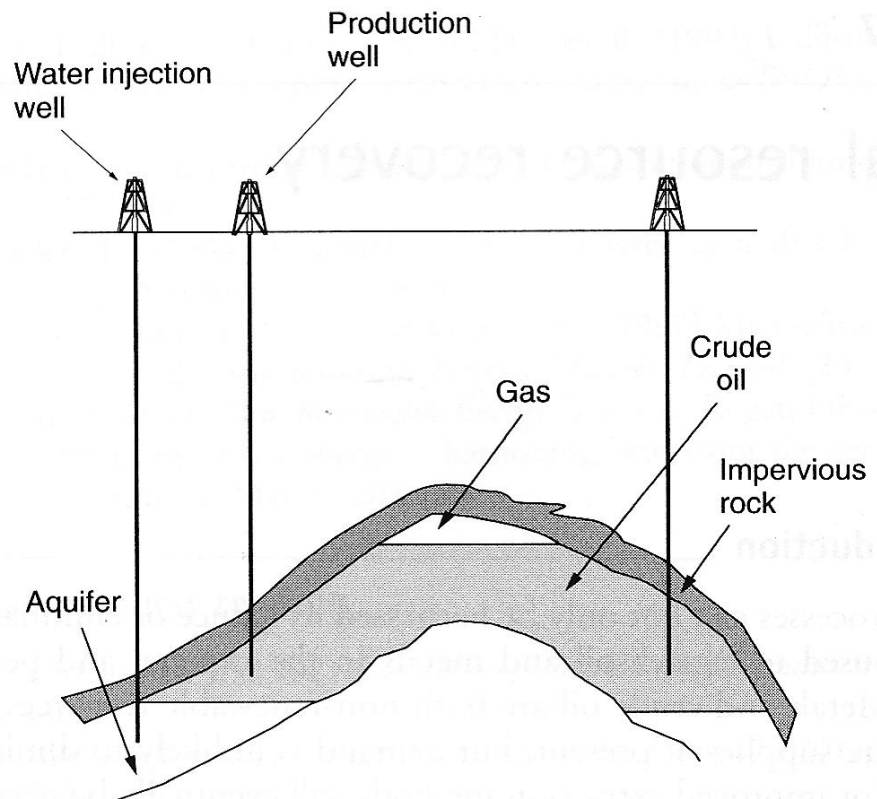


# Πρωτογενής Ανάκτηση Πετρελαίου

Τα αποθέματα πετρελαίου συνήθως βρίσκονται υπό πίεση από υποκείμενα υδροφόρα συστήματα και η πίεση αυτή οδηγεί τις ελαφρότερες μορφές πετρελαίου να διαφύγουν προς την επιφάνεια της γης κατά την εξόρυξη.

Μόλις η πίεση μειωθεί τότε το υπόλοιπο πετρέλαιο πρέπει να αντληθεί

Περίπου 10-15% της συνολικής ποσότητας των αποθεμάτων πετρελαίου



# Δευτερογενής Ανάκτηση Πετρελαίου

Περιλαμβάνει τις διεργασίες ανάκτησης πετρελαίου που ακολουθούν μετά την πρωτογενή εξόρυξη με σκοπό την ανάκτηση όσο το δυνατόν υψηλότερης ποσότητας πετρελαίου

Με την **ολοκλήρωση του δεύτερου σταδίου συνήθως ανακτάται το 35-40%** της συνολικής ποσότητας πετρελαίου



# Μικροβιακή Ανάκτηση Πετρελαίου Microbial Enhanced Oil Recovery (MEOR)

Ο εμβολιασμός κατάλληλων εξωγενών μικροοργανισμών ή η ενεργοποίηση της ενδογενούς μικροχλωρίδας που βρίσκεται στα κοιτάσματα πετρελαίου ώστε να παραχθούν βιολογικές επιφανειοδραστικές ουσίες που θα μειώσουν την επιφανειακή τάση στις μεσεπιφάνειες μεταξύ πετρελαίου και πετρωμάτων





# Μέθοδοι εφαρμογής ΜΕΟΡ

- Παραγωγή βιολογικών επιφανειοδραστικών ουσιών σε κατάλληλες εγκαταστάσεις και εφαρμογή τους *in situ* με νερό
- Εμβολιασμός κατάλληλων θρεπτικών υποστρωμάτων στο κοίτασμα ώστε να ενεργοποιήσουμε τους ενδογενής μικροοργανισμούς για παραγωγή βιολογικών επιφανειοδραστικών ουσιών

Η πρώτη μέθοδος παρουσιάζει υψηλό κόστος, ενώ η δεύτερη προϋποθέτει την ύπαρξη στο κοίτασμα μικροοργανισμών που μπορούν να παράγουν επιφανειοδραστικές ουσίες κάτι που δεν ισχύει πάντα

# Τι μικροοργανισμοί χρησιμοποιούνται στην ΜΕΟΡ;

**Ανθεκτικοί στις αντίξοες περιβαλλοντικές συνθήκες** που επικρατούν στα πετρελαϊκά κοιτάσματα όπως υψηλή θερμοκρασία, πίεση, αλατότητα και χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου

Ομάδες μικροοργανισμών που έχουν δοκιμαστεί:

- **Αναερόβια βακτήρια *Clostridium*** που επιβιώνουν θερμοκρασίες έως και 45°C αλλά είναι ευαίσθητα σε υψηλή αλατότητα
- **Αερόβια βακτήρια *Bacillus, Pseudomonas, Micrococcus, Acinetobacter***
- **Λοιπά αναερόβια βακτήρια *Desulfovibrio, Methanobacterium***

***Εφαρμογές στην  
βιομηχανία επεξεργασίας  
χαρτιού***



# Βιομηχανία Χαρτιού

Η εφαρμογή ενζύμων ή μικροοργανισμών για βελτίωση της ποιότητας του χαρτιού και μείωση των παραγόμενων ποσοτήτων χλωριωμένων αρωματικών ενώσεων που προκύπτουν κατά την λεύκανση του πολτού

- Εφαρμογή των μυκήτων λευκής σήψης (WRF)
- Εφαρμογή ξυλανασών

Η εφαρμογή ενζύμων ή μυκήτων πριν το στάδιο μηχανικής ή χημική πολτοποίησης ονομάζεται βιολογική πολτοποίηση (biopulping)



Απομάκρυνση του φλοιού και της μεγαλύτερης ποσότητας  
λιγνίνης (90%) με μηχανικά μέσα



Παραγωγή του πολτού που περιέχει 10% λιγνίνη



Χρήση Cl, ClO<sub>2</sub> ή άλλων χημικών που  
δεν περιέχουν χλώριο (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) για  
απομάκρυνση της λιγνίνης



# Εφαρμογή μυκήτων λευκής σήψης

- Η εφαρμογή των μυκήτων λευκής σήψης στο στάδιο του πολτού έχει ως σκοπό την απομάκρυνση όσο το δυνατό περισσότερης λιγνίνης ώστε να μειωθεί η ποσότητα των χημικών που χρησιμοποιούνται στην συνέχεια για την ολοκληρωτική απομάκρυνση της λιγνίνης
- Εφαρμογή των μυκήτων *Phanerochaete chrysosporium* και *Ceriporiopsis subvermispora* οδήγησε σε μείωση της καταναλώμενης ενέργειας κατά 37-47%, βελτίωση της ανθεκτικότητας του πολτού αλλά οδήγησε σε υποβάθμιση των οπτικών χαρακτηριστικών του χαρτιού



# Εφαρμογή μυκήτων λευκής σήψης - Προβλήματα

- Ο ακριβής βιοχημικός μηχανισμός των μυκήτων για απομάκρυνση της λιγνίνης δεν είναι γνωστός και συνεπώς είναι αδύνατη η βελτιστοποίηση της διεργασίας
- Είναι σχετικά βραδεία διαδικασία σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους
- Απαιτεί την προσθήκη θρεπτικών στοιχείων για την ανάπτυξη των μυκήτων



# Εφαρμογή Ξυλανασών

Οι ξυλανάσες είναι ημικυτταρινάσες που εφαρμόζονται σε σκούρους πολτούς ή σε πολτούς που έχουν επεξεργαστεί με  $O_2$  (χωρίς χλωριούχα λευκαντικά) για διευκόλυνση στην απομάκρυνση της λιγνίνης και την λεύκανση του χαρτιού

Το pH θα πρέπει να προσαρμοστεί σε εύρος 5-7 και η θερμοκρασία του πολτού θα πρέπει να κυμαίνεται στους 40-50°C





# Μηχανισμός δράσης ξυλανασών

Οι ξυλανάσες διασπούν του δεσμούς της ημικυτταρίνης και διευκολύνουν την διαλυτοποίηση της λιγνίνης με δύο τρόπους:

- 1) αύξηση της περατότητας του πολτού διευκολύνοντας έτσι την διαλυτοποίηση της λιγνίνης
- 2) υδρολύουν το ξυλάνιο που είναι συνδεδεμένο με την λιγνίνη



# Μικροοργανισμοί που παράγουν Ξυλανάσες

- Μικροοργανισμοί που έχουν χρησιμοποιηθεί για την απομόνωση ενζύμων είναι *Trichoderma reesei*, *Thermomyces lanuginosus*, *Aureobasidium pullulans*, *Streptomyces lividans*.
- Τα χαρακτηριστικά των ενζύμων όπως: εκλεκτικότητα υποστρωμάτων, βέλτιστες συνθήκες pH, θερμοκρασίας είναι απαραίτητα
- Η απομόνωση ενζύμων από θερμοφιλα και αλκαλεόφιλα βακτήρια δίνει δυνατότητα για βελτίωση της διεργασίας ακόμη και όταν ακραίες συνθήκες επικρατήσουν κατά την διεργασία

# Ξυλανάσες που χρησιμοποιούνται βιομηχανικά

Προϊόν	pH	Θερμοκρασία	Εταιρεία
Irgazyme 10	5-7	35-55	Genencor
Irgazyme 40	6-8	35-70	International
Cartazyme HS	3-5	30-50	Sandoz
Cartazyme HT	5-8	60-70	Chemicals
Ecopulp	5-6	50-55	Alko Ltd
Xylanase	5-6	55	Iogen Corp.
Xylanase	7-8	55	
Pulpyzume HB	6-7.5	65-75	Voest-Alpine
Val-xylanase	6-8	50-55	Novo-Nordisk

# Πλεονεκτήματα εφαρμογής ξυλανασών

- Περιβαλλοντικά φιλική καθώς περιορίζει μερικώς ή πλήρως την χρήση χλωριούχων λευκαντικών που προκαλούν περιβαλλοντικά προβλήματα
- Η χημική επεξεργασία του πολτού χωρίς χλωριούχα ( $O_2$ ,  $O_3$ ) σε συνδυασμό με την χρήση ξυλανασών προσδίδει στο χαρτί υψηλή καθαρότητα με αποτέλεσμα να περιορίζεται στο ελάχιστο η εφαρμογή χλωριούχων λευκαντικών

Η εφαρμογή ξυλανασών στον πολτό προκαλεί 15-20% μείωση στην κατανάλωση χλωριούχων λευκαντικών

Απομάκρυνση του φλοιού και της μεγαλύτερης ποσότητας  
λιγνίνης (90%) με μηχανικά μέσα

**Εφαρμογή WRF** →



Παραγωγή του πολτού που περιέχει 10% λιγνίνη

**Εφαρμογή WRF** →



← **Ξυλανάσες**

Χρήση Cl, ClO<sub>2</sub> ή άλλων χημικών που δεν περιέχουν  
χλώριο (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) για απομάκρυνση της λιγνίνης



← **Ξυλανάσες**

# Εφαρμογή ξυλανασών στην χαρτοβιομηχανία

- Πλέον αρκετές χώρες της Ευρώπης (Φιλανδία) χρησιμοποιούν τις ξυλανάσες στην επεξεργασία του χαρτιού, ιδιαίτερα κατά τα τελευταία 10 έτη όπου η χρήση τους έχει μεγιστοποιηθεί
- Η εφαρμογή των ξυλανασών σε TCF (Total chlorine free) επεξεργασία του χαρτιού προσδίδει στον πολτό ανθεκτικότητα, συνεκτικότητα, αυξημένη καθαρότητα και λεύκανση

Πλέον διαφορετικού τύπου χαρτί (περιοδικά, εφημερίδες κτλ) που παράγεται με ενζυμικές μεθόδους διατίθεται στην αγορά