



Θετικών Επιστημών

Κατάλυση και Προστασία του Περιβάλλοντος

Πτυχιακή / Διπλωματική Εργασία

«Δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα με τη χρήση του ένζυμο
καρβονική ανυδράση»

Αργυρώ Διόγου

Επιβλέπων καθηγητής: Ιωάννης Βάκρος

Πάτρα, Σεπτέμβριος 2026

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του/της φοιτητή/φοιτήτριας («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.



Δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα με τη χρήση του ενζύμου καρβονική ανυδράση

Αργυρώ Διόγου

Επιτροπή Επίβλεψης Πτυχιακής / Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής

ΙΩΑΝΝΗΣ ΒΑΚΡΟΣ

Μέλος ΣΕΠ ΕΑΠ

Συν-Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:

ΜΑΡΙΑ ΓΟΥΛΑ

ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

Πάτρα, Σεπτέμβριος 2026

*Στην οικογένεια μου (Αμαλία, Μάκη, Θάνο, Γιάννη, Λεία) που με στηρίζουν πάντα σε κάθε
μου προσπάθεια.*

Περίληψη

Η παρούσα εργασία εξετάζει τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) με τη χρήση του ενζύμου καρβονική ανυδράση, ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική σε σχέση με τις συμβατικές τεχνολογίες δέσμευσης και αποθήκευσης του άνθρακα. Αρχικά, αναλύονται οι αιτίες της κλιματικής αλλαγής και η δυναμική των συγκεντρώσεων του CO_2 , οι οποίες αυξήθηκαν από περίπου 278 ppm στα προβιομηχανικά επίπεδα σε 422, 45 ppm το 2024. Παρουσιάζονται οι κύριες κατηγορίες τεχνολογιών δέσμευσης– μετά– καύσης, προ– καύσης– όξυ– καύσης, καύσης με χημικό βρόγχο και άμεση δέσμευση από την ατμόσφαιρα– επισημαίνοντας τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα καθεμιάς, με ιδιαίτερη έμφαση στο υψηλό ενεργειακό φορτίο αναγέννησης των αμινών. Στη συνέχεια, εξετάζονται οι έξι φυσικές μεταβολικές οδοί δέσμευσης ανόργανου άνθρακα, καθώς και τα βασικά χαρακτηριστικά των ενζύμων με έμφαση στη σύγκριση μεταξύ RuBisCO, PEPC και Ccr. Η καρβονική ανυδράση αναδεικνύεται ως ιδανικός υποψήφιος για βιομηχανική εφαρμογή, καθώς και καταλύει την αντιστρεπτή υδάτωση του CO_2 με ταχύτητες κοντά στο όριο διάχυσης λειτουργεί σε ήπιες συνθήκες και δεν αναστέλλεται από το O_2 . Περιγράφονται ο μηχανισμός δράσης της, οι ισομορφές της, καθώς και οι συγκρίσεις της με τις συμβατικές αμίνες ως προς την ενέργεια αναγέννησης και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Τέλος, αναλύονται οι βιομηχανικές προκλήσεις, οι μέθοδοι ακινητοποίησης του ενζύμου, η σύγκριση με τεχνολογίες στερεών προσροφητών καθώς και η οικονομική βιωσιμότητα της ενζυμικής δέσμευσης, καταλήγοντας στις μελλοντικές προοπτικές της μεθόδου.

Λέξεις – Κλειδιά

Καρβονική, ανυδράση, διοξείδιο του άνθρακα, ένζυμο, κατάλυση, μείωση εκπομπών

Carbon Dioxide Sequestration Using the Enzyme Carbonic Anhydrase

Argyro Diogou

Abstract

This paper examines carbon dioxide (CO₂) capture using the enzyme carbonic anhydrase as a promising alternative to conventional carbon capture and storage technologies. First, the causes of climate change and the dynamics of CO₂ concentrations are analyzed, which rose from approximately 278 ppm at pre-industrial levels to 422.45 ppm in 2024. The main categories of capture technologies are presented — post-combustion, pre-combustion, oxy-fuel combustion, chemical looping combustion, and direct air capture — highlighting the advantages and disadvantages of each, with particular emphasis on the high regeneration energy load of amines. Subsequently, the six natural metabolic pathways of inorganic carbon fixation are examined, along with the key characteristics of enzymes, with emphasis on the comparison between RuBisCO, PEPC, and Ccr. Carbonic anhydrase emerges as an ideal candidate for industrial application, as it catalyzes the reversible hydration of CO₂ at rates close to the diffusion limit, operates under mild conditions, and is not inhibited by O₂. Its mechanism of action, its isoforms, and its comparisons with conventional amines in terms of regeneration energy and environmental footprint are described. Finally, the industrial challenges, enzyme immobilization methods, the comparison with solid sorbent technologies, and the economic viability of enzymatic capture are analyzed, concluding with the prospects of the method.

Keywords

Carbonic anhydrase, carbon dioxide, enzymatic binding, carbon capture

Περίληψη	vii
Abstract	viii
Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων	x
Κατάλογος Πινάκων	xi
1 Κλιματική αλλαγή.....	1
1.1 Ορισμός και αιτίες	1
1.2 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η ενεργειακή ανισορροπία της Γης	1
1.3 Ακτινοβολική επιβάρυνση και Global Warming Potential (GWP).....	6
2. Το Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂): Δυναμική και πηγές	7
2.1 Δυναμική συγκέντρωσης CO ₂	7
2.2 Ανθρωπογενείς πηγές– καύση ορυκτών καυσίμων	8
2.3 Φυσικές πηγές.....	11
3. Δέσμευση και αξιοποίηση του CO ₂	13
3.1 Η ανάγκη για τεχνολογίες χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης.....	13
3.2 Κατηγορίες τεχνολογιών δέσμευσης	13
3.3 Οδοί αξιοποίησης και αποθήκευσης CO ₂	15
4. Ενζυμική δέσμευση CO ₂	19
4.1 Βιολογικό υπόβαθρο και μεταβολικές οδοί	20
5. Ένζυμα, δομή και λειτουργία.....	26
5.2 Κατηγοριοποίηση και μηχανισμοί	27
6. Καρβονική Ανυδράση.....	34
6.1 Εισαγωγή στο ένζυμο, η αντίδραση και ο μηχανισμός δράσης.....	35
6.2 Η αντίδραση ενυδάτωσης του CO ₂	36
6.3 Μηχανισμός δράσης δύο σταδίων	37
6.4 Ισόμορφες και φυσιολογικοί ρόλοι	39
6.5 Ποσοτική σύγκριση Καρβονικής Ανυδράσης και Αμινών.....	39
6.5.3 Περιβαλλοντικό αποτύπωμα και λειτουργικά χαρακτηριστικά.....	41
6.6 Βιομηχανικές προκλήσεις, ακινητοποίηση και μελλοντικές προοπτικές.....	41
6.6.1 Κινητική υπεροχή του ενζύμου.....	47
6.7 Αντιδραστήρες σταθερής κλίνης	67
7. Σύγκριση με συμβατική μέθοδο δέσμευσης CO ₂ με στερεούς προσροφητές	72
7.1 Κατηγορίες στερεών προσροφητών	72
7.1.1 Φυσικοί προσροφητές	72
7.1.2 Χημικοί προσροφητές	73
7.1.3 Πλεονεκτήματα και περιορισμοί της μεθόδου	75
8. Οικονομική προσέγγιση της Ενζυμικής Δέσμευσης CO ₂ με Καρβονική Ανυδράση	77
9. Συμπεράσματα και προτάσεις	79
10.Βιβλιογραφία	86

Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων

Εικόνα 1- Το φαινόμενο του θερμοκηπίου.....	2
Εικόνα 2- Παγκόσμιες εκπομπές CO ₂	7
Εικόνα 3- Δομή RuBisCO.....	18
Εικόνα 4- Ενζυμικός κύκλος.....	31
Εικόνα 5- Εξίσωση Michaelis- Menten.....	31
Εικόνα 6- Εξίσωση Hill.....	33
Εικόνα 7- Καρβονική Ανυδράση.....	36
Εικόνα 8- Εξίσωση ενυδάτωσης CO ₂	36
Σχήμα 1- Keeling's Graph.....	3

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1- Τα μήκη κύματος και ο αριθμός κύματος που εκπέμπει το CO ₂	3
Πίνακας 2- Τα αέρια και η συνεισφορά τους στη θέρμανση.....	5
Πίνακας 3- Τύποι καυσίμων και ποσοστό εκπομπών.....	8
Πίνακας 4- Πηγές και ποσοστά εκπομπών.....	10
Πίνακας 5- Emissions Trends and Drivers.....	11
Πίνακας 6- Κατάταξη κατά τύπο αντίδρασης (σύστημα EC).....	28
Πίνακας 7- Συγγενείς γονιδιακές οικογένειες για CA.....	37
Πίνακας 8- 16 ισόμορφες μορφές της CA στα θηλαστικά.....	38
Πίνακας 9- Οι παράμετροι της μονάδας και οι φυσικοχημικές σταθερές του μοντέλου.....	48
Πίνακας 10- Κινητικά δεδομένα μετά από σύγκριση ομοιοπολικά ακινητοποιημένης CA σε μεσοπορώδη αργυλοπυριτικά έναντι ελεύθερου ενζύμου.....	53
Πίνακας 11- Σύγκριση των τριών μεθόδων ακινητοποίησης.....	56
Πίνακας 12- Δεδομένα από τη δομική σχέση δραστηριότητας της καρβονικής ανυδράσης (CA) ακινητοποιημένες σε διαφορετικά μεσοπορώδη κόσκινα πυρίτιδας.....	60
Πίνακας 13. Σύγκριση τριών μεθόδων ακινητοποίησης βόειας CA σε διογκωμένο SBA– 15 με TMB.....	62
Πίνακας 14- Στρατηγικές ακινητοποίησης CA σε υβρίδια.....	66

1. Κλιματική αλλαγή

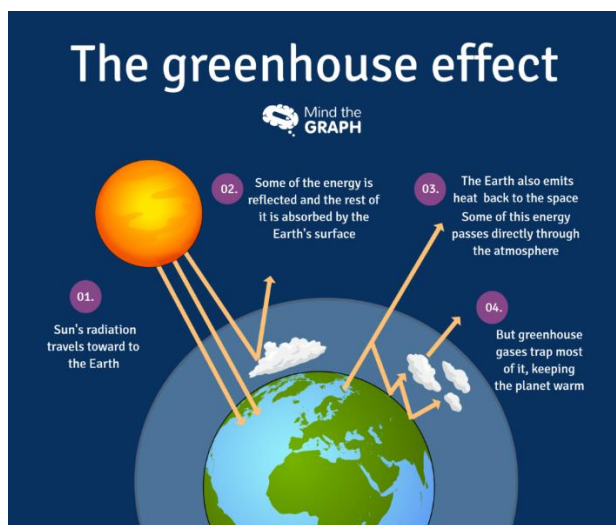
1.1 Ορισμός και αιτίες

Η κλιματική αλλαγή αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες περιβαλλοντικές και οικονομικές προκλήσεις του 21ου αιώνα. Ως κλιματική αλλαγή ορίζεται η μακροπρόθεσμη μεταβολή των στατιστικών κατανομών των καιρικών συνθηκών (θερμοκρασία, βροχοπτώσεις, άνεμοι) που χαρακτηρίζουν το κλίμα μιας περιοχής ή ολόκληρου του πλανήτη, σε χρονικές κλίμακες δεκαετιών έως εκατομμυρίων ετών (Calvin et al., 2023). Στη σύγχρονη επιστημονική βιβλιογραφία, ο όρος χρησιμοποιείται κυρίως για να περιγράψει τη σημαντική ανθρωπογενή θέρμανση που παρατηρείται από τα μέσα του 20ου αιώνα, αν και το κλίμα της Γης μεταβάλλεται φυσικά σε όλη τη διάρκεια της γεωλογικής ιστορίας της.

Οι κύριοι φυσικοί μηχανισμοί που ρυθμίζουν το κλίμα περιλαμβάνουν τις ηλιακές μεταβολές, τις τροχιακές αλλαγές της Γης (κύκλοι Milankovitch), τις ηφαιστειακές εκρήξεις και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατμόσφαιρας και ωκεανών. Ωστόσο, η ανθρωπογενής κλιματική αλλαγή οφείλεται πρωτίστως στην αύξηση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου— κυρίως του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), μεθανίου (CH_4) και υποξειδίου του αζώτου (N_2O)— από την καύση ορυκτών καυσίμων, τις βιομηχανικές διεργασίες, τη γεωργία και την αποψίλωση των δασών (Calvin et al., 2023).

1.2 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η ενεργειακή ανισορροπία της Γης

Η Γη δέχεται ηλιακή ακτινοβολία μικρού μήκους κύματος, η οποία απορροφάται μερικώς από την επιφάνεια και τους ωκεανούς. Η απορροφούμενη ενέργεια επανεκπέμπεται πίσω στο διάστημα ως υπέρυθη ακτινοβολία μεγαλύτερου μήκους κύματος. Τα αέρια του θερμοκηπίου απορροφούν μέρος αυτής της υπέρυθρης ακτινοβολίας, παγιδεύοντας θερμότητα στην ατμόσφαιρα— αυτό είναι το φαινόμενο του θερμοκηπίου, το οποίο αποτελεί φυσικό φαινόμενο απαραίτητο για τη διατήρηση της ζωής, καθώς χωρίς αυτό η μέση θερμοκρασία της Γης θα ήταν περίπου -18°C . Το φαινόμενο παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.



Εικόνα 1 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου, mindthegraph.com

Όταν η συγκέντρωση των αερίων του θερμοκηπίου αυξάνεται πέρα από τα φυσικά επίπεδα, η ενεργειακή ισορροπία του πλανήτη διαταράσσεται. Συγκεκριμένα, το ενεργειακό ισοζύγιο της Γης– η διαφορά μεταξύ της εισερχόμενης ηλιακής και της εξερχόμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας– έχει γίνει θετικό, με περίπου 90% της πλεονάζουσας θερμότητας να αποθηκεύεται στους ωκεανούς (Cheng et al., 2025). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση της μέσης παγκόσμιας θερμοκρασίας.

Μελετώντας πιο αναλυτικά τον φυσικό μηχανισμό του θερμοκηπίου, μαθαίνουμε ότι η Γη δέχεται κατά μέσο όρο περίπου 240 W/m^2 ηλιακής ακτινοβολίας, μικρού μήκους κύματος (ορατή και υπεριώδης), εκ των οποίων περίπου τα 2/3 απορροφώνται από την επιφάνεια και την ατμόσφαιρα, ενώ το 1/3 αντανακλάται πίσω στο διάστημα (Hansen et al., 2011). Ως αέρια του θερμοκηπίου ορίζονται τα αέρια συστατικά της ατμόσφαιρας– φυσικά και ανθρωπογενή– που απορροφούν και εκπέμπουν ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος εντός του φάσματος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από την επιφάνεια της Γης, την ατμόσφαιρα και τα νέφη (Calvin et al., 2023).

Αυτή ακριβώς η ιδιότητα είναι που προκαλεί το φαινόμενο του θερμοκηπίου: τα αέρια απορροφούν μέρος της εξερχόμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας, θερμαίνονται και την επανεκπέμπουν προς όλες τις κατευθύνσεις– προς το διάστημα, αλλά και πίσω προς την επιφάνεια, όπου αυξάνουν τη θερμοκρασία της (Cassia et al., 2018).

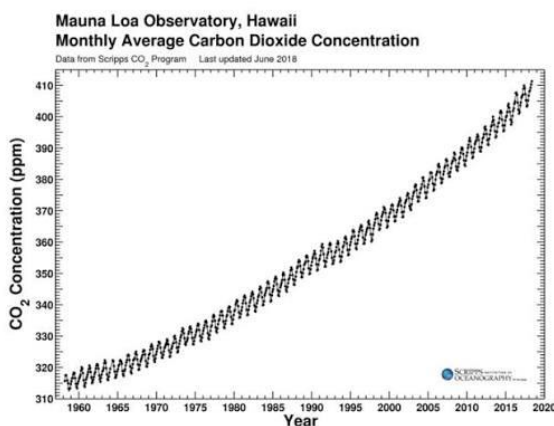
Τα αέρια του θερμοκηπίου δεν απορροφούν το σύνολο της υπέρυθρης ακτινοβολίας, αλλά συγκεκριμένα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στις δονητικές και περιστροφικές διεγέρσεις

των μορίων τους. Αυτό εξηγείται από τη βασική κβαντική φυσική και επαληθεύεται πειραματικά στο εργαστήριο με ακρίβεια (Hansen et al., 2011). Για το CO₂ οι κυριότερες ζώνες απορρόφησης στο θερμικό υπέρυθρο αναγράφονται στον Πίνακα 1 (Hammer et al., 2024; Johnstone et al., 2018; Ostrogorsky, 2025):

Πίνακας 1. Τα μήκη κύματος και ο αριθμός κύματος που εκπέμπει το CO₂, (Hammer et al., 2024; Johnstone et al., 2018; Ostrogorsky, 2025)

Μήκος κύματος	Αριθμός κύματος	Τύπος δόνησης
12,99 μm	667 1/cm	Κάμψη (bending mode)- κυρίαρχη ζώνη
4,26 μm	2349 1/cm	Ασύμμετρη διάταση (asymmetric stretching)
2,7 μm	-	Ζώνη συνδυασμού (combination band)
2,0 μm	-	Ζώνη συνδυασμού

Ιδιαίτερη σημασία έχει η ζώνη στα 15 μm, η οποία βρίσκεται στο μέγιστο της θερμικής εκπομπής της Γης. Φασματικές μετρήσεις δείχνουν ότι τα σημερινά επίπεδα CO₂ (= 400 ppm) έχουν ήδη κορέσει την απορρόφηση (Διάγραμμα 1) στο κεντρικό τμήμα της ζώνης των 15 μm. Για τον λόγο αυτό, η επιπλέον ακτινοβολική επιβάρυνση από την αύξηση του CO₂ ελέγχεται σχεδόν αποκλειστικά από τα «φτερά» (wings) της ζώνης, όπου η απορρόφηση δεν έχει ακόμα κορεστεί (Ostrogorsky, 2025).



Διάγραμμα 1. Keeling's Graph, Wikipedia

Τα πρωτεύοντα αέρια του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα της Γης είναι οι υδρατμοί (H_2O), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το μεθάνιο (CH_4), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) και το όζον (O_3) (Calvin et al., 2023; Change, 2015). Η συνεισφορά τους στη θερμική απορρόφηση όμως δεν είναι ανάλογη με τη συγκέντρωσή τους, γιατί εξαρτάται και από τη φασματική τους θέση και τον κορεσμό. Ας δούμε πιο αναλυτικά (Cassia et al., 2018; Lacis et al., 2013):

- Υδρατμοί: Αν και παρουσιάζουν μικρό χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα (περίπου μέρες) και η συγκέντρωσή τους δεν επηρεάζεται άμεσα από ανθρώπινες δραστηριότητες, ευθύνονται περίπου για 49% της μακροκυματικής (θερμικής) απορρόφησης. Επιπλέον, λειτουργούν ως θετικός βρόχος ανάδρασης: η αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύει την εξάτμιση, αυξάνοντας περαιτέρω τη συγκέντρωση υδρατμών και συνεπώς τη θέρμανση (Cassia, et al, 2018).

- Νέφη: Συνεισφέρουν περίπου 25% στη μακροκυματική απορρόφηση με πολύπλοκη όμως συμπεριφορά (αντανακλούν βραχυκύματα αλλά απορροφούν μακροκύματα) (Cassia et al., 2018).
- CO_2 : Η επίδραση του ως το μακροβιότερο αέριο του θερμοκηπίου (GHG, Greenhouse Gases) ελέγχου είναι κρίσιμη διότι ελέγχεται απευθείας από ανθρώπινες δραστηριότητες και παραμένει στην ατμόσφαιρα για δεκαετίες έως αιώνες (Lacis et al., 2013).
- CH_4 , N_2O , O_3 , και τα φθοριούχα αέρια (CFCs, HFCs, SF_6 , NF_3): Παρά τις μικρότερες συγκεντρώσεις τους, συνεισφέρουν δυσανάλογα στη θέρμανση λόγω των ισχυρών ζωνών απορρόφησης τους σε μήκη κύματος όπου τα άλλα σενάρια δεν απορροφούν (Etminan et al, 2016; Lacis et al., 2013; Winjngaarden & Happer, 2021).

Για την ποσοτικοποίηση της επίδρασης κάθε παράγοντα στο ενεργειακό ισοζύγιο της Γης χρησιμοποιείται η έννοια της ακτινοβολικής επιβάρυνσης, που μετράτε σε W/m^2 και ορίζεται ως η μεταβολή του καθαρού ισοζυγίου εισερχόμενης και εξερχόμενης ακτινοβολίας στην κορυφή της ατμόσφαιρας. Μια θετική τιμή σημαίνει πλεονάζουσα ενέργεια που εισέρχεται στο κλιματικό σύστημα. Ορισμένες συγκεκριμένες τιμές αναφοράς (Etminan et al., 2016; Hansen et al., 2011; Ostrogorsky, 2025):

- Διπλασιασμός CO_2 (από περίπου 280 σε περίπου 560 ppm σε σχέση με τα προβιομηχανικά επίπεδα) που αντιστοιχεί σε μια αύξηση της θερμοκρασίας κατά 0,7 K περίπου (Hansen et al., 2011; Ostrogorsky, 2025).

- Από 400 σε 800 ppm: $RF = +2,79 \text{ W/m}^2$ και $\Delta T = 0,7\text{K}$ (Ostrogorsky, 2025)
- Από 400 σε 4000 ppm : $RF = 5,03 \text{ W/m}^2$ δηλαδή μόλις 1,8 μεγαλύτερη για 10πλάσια αύξηση– γεγονός που αποτυπώνει τον αραιωτικό χαρακτήρα της σχέσης συγκέντρωσης– RF (Ostrogorsky, 2025).
- Μεθάνιο: $RF = 0,61 \text{ W/m}^2$ (περίπου 25% υψηλότερη από τις προηγούμενες εκτιμήσεις λόγω συνυπολογισμού της βραχυκυματικής απορρόφησης) (Etminan et al., 2016).
- Υποξείδιο του αζώτου: Η RF εκτιμάται περίπου $+0,17 \text{ W/m}^2$, με σημαντική εξάρτηση από την αλληλοεπικάλυψη με τις ζώνες απορρόφησης του CO_2 (Etminan et al., 2016).
- Μεθάνιο και N_2O – ιστορικά δεδομένα: Σύμφωνα με υπολογισμούς βασισμένους σε δορυφορικές μετρήσεις, η καθαρή συνεισφορά του CH_4 στο φαινόμενο του θερμοκηπίου εκτιμάται σε περίπου $1,7 \text{ W/m}^2$ και του N_2O σε περίπου $1,8 \text{ W/m}^2$ για την πλήρη ατμοσφαιρική στήλη (Feistel & Hellmuth et al., 2021).

Σύμφωνα με την έκτη έκθεση αξιολόγησης του IPCC , η παρατηρούμενη θέρμανση περίπου $1,06^\circ \text{C}$ (με εύρος $0,88- 1,21^\circ \text{C}$) κατά την περίοδο 2010– 2019 σε σχέση με την προβιομηχανική περίοδο κατανέμεται ως εξής μεταξύ των κυριότερων αερίων στον Πίνακα 2 (Calvin et al., 2023):

Πίνακας 2. Τα αέρια και η συνεισφορά τους στη θέρμανση, (Calvin et al., 2023)

Αέριο	Συνεισφορά στη θέρμανση
CO_2	0,8 [εύρος: 0,5- 1,2]
Μεθάνιο (CH_4)	0,5 [εύρος: 0,3- 0,8]
Υποξείδιο του αζώτου (N_2O)	0,1 [εύρος: 0,0- 0,2]
Φθοριούχα αέρια	0,1 [εύρος: 0,0- 0,2]

Συνολικά, η ανθρωπογενής ακτινοβολική επιβάρυνση από τα καλά αναμεμιγμένα αέρια του θερμοκηπίου εκτιμάται σε περίπου $+3,32 \text{ W/m}^2$ σε σχέση με το 1750, με τα αεροζόλ (ψύξη) και τις αλλαγές χρήσης της γης (ψύξη) να μετριάζουν εν μέρει αυτή την επίδραση ((IPCC), 2023). Τα σημερινά επίπεδα αυξάνονται με ρυθμό $+0,49$ (με $\pm 0,5 \text{ W/m}^2$ απόκλιση) ανά δεκαετία, που αντανακλά τη συνεχιζόμενη ανθρωπογενή επιβάρυνση (Raghuraman et al., 2021).

Ένα κρίσιμο χαρακτηριστικό του φαινομένου του θερμοκηπίου είναι ο κορεσμός των ζωνών απορρόφησης, ο οποίος έχει σημαντικές πρακτικές συνέπειες (Ostrogorsky, 2025; Winjngaarden & Happer, 2021).

1. Τα άφθονα GHGs (H_2O και CO_2) έχουν κορεσμένες τις κύριες ζώνες τους. Ως αποτέλεσμα, η δύναμη (per-molecule forcing) τους είναι κατά 4 τάξεις μεγέθους μικρότερη από το μέγιστο δυνατό (Winjngaarden & Happer, 2021).
2. Τα χαμηλότερης συγκέντρωσης αέρια (CH_4 , N_2O , O_3) και τα βιομηχανικά αέρια (CF_4 , SF_6) δεν έχουν κορεσμένες τις ζώνες τους, για αυτό η αύξησή τους προκαλεί σχεδόν γραμμική ακτινοβολική επιβάρυνση (Winjngaarden & Happer, 2021).
3. Η σχέση συγκέντρωσης – RF του CO_2 είναι λογαριθμική και όχι γραμμική: διπλασιασμός του διοξειδίου του άνθρακα δεν διπλασιάζει την επιβάρυνση, αλλά την αυξάνει κατά σταθερό ποσό (Hansen et al., 2011; Ostrogorsky, 2025).

1.3 Ακτινοβολική επιβάρυνση και Global Warming Potential (GWP)

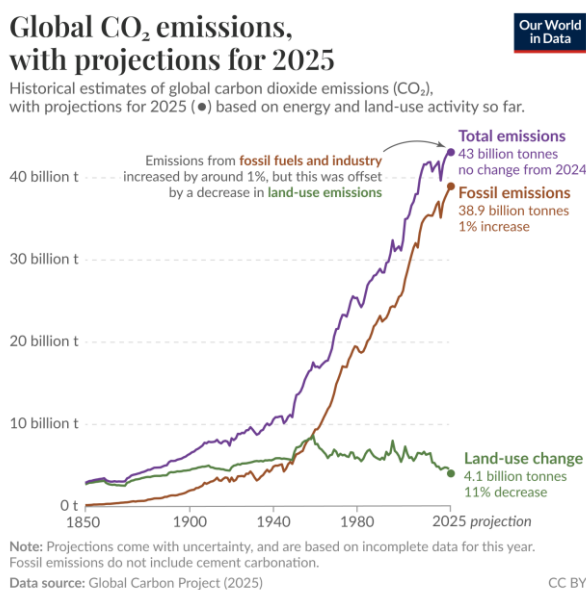
Για την μετατροπή των εκπομπών διαφορετικών αερίων σε κοινή μονάδα, χρησιμοποιείται ο δείκτης Global Warming Potential, ο οποίος μετρά τη σωρευτική ακτινοβολική επιβάρυνση μιας μάζας ενός αερίου σε σχέση με αυτή του CO_2 για ένα συγκεκριμένο χρονικό ορίζοντα (Calvin et al., 2023). Ο GWP συνδιάζει δύο παραμέτρους, την αποτελεσματικότητα ακτινοβολικής επιβάρυνσης (πόσο καλά απορροφά το αέριο) και τον χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα (από περίπου 12 έτη για το CH_4 έως χιλιάδες έτη για τα φθοριούχα). Αυτό εξηγεί γιατί το μεθάνιο αν και έχει σχετικά μικρότερη ακτινοβολική επιβάρυνση σε σχέση με το CO_2 , έχει $GWP = 28-34$, δηλαδή κάθε τόνος μεθανίου ισοδυναμεί με 28–34 τόνους διοξειδίου του άνθρακα (Calvin et al., 2023).

Η παραπάνω ανάλυση καταδεικνύει ότι, παρόλο που το CO_2 δεν είναι το ισχυρότερο αέριο ανά μόριο, είναι το κρίσιμο αντικείμενο μελέτης για τεχνολογίες δέσμευσης για δύο κυρίως λόγους (Bose & Satyanarayana, 2017; Maciel et al., 2022). Οι ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα που εκλύονται ανθρωπογενώς είναι τεράστιες (περίπου 37Gt CO_2 / έτος μόνο από ορυκτά καύσιμα και βιομηχανία), πολύ μεγαλύτερες από κάθε άλλο αέριο (Calvin et al., 2023; Foster et al., 2025) και σε αντίθεση με το μεθάνιο, το διοξείδιο του άνθρακα παραμένει στην ατμόσφαιρα για αιώνες, καθιστώντας αναγκαία τη μακροπρόθεσμη μείωση των συγκεντρώσεων του.

2. Το Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂): Δυναμική και πηγές

2.1 Δυναμική συγκέντρωσης CO₂

Όπως αναφέρθηκε ήδη το διοξείδιο του άνθρακα CO₂ αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα αέρια του θερμοκηπίου και τον κύριο οδηγό της ανθρωπογενούς κλιματικής αλλαγής. Μολονότι είναι απαραίτητο για τη διατήρηση της ζωής στη Γη και αποτελεί αναπόσπαστο μέρος του φυσικού κύκλου του άνθρακα, οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν διαταράξει θεμελιωδώς τη φυσική ισορροπία του, μετατρέποντας το από θεμέλιο της βιοποικιλότητας σε έναν από τους μεγαλύτερους περιβαλλοντικούς κινδύνους του 21^{ου} αιώνα (Nunes, 2023). Η αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ παρατηρείται ήδη από τη βιομηχανική επανάσταση. Ενώ κατά το προβιομηχανικό επίπεδο η μέση συγκέντρωση του αερίου ήταν περίπου 278 ppm, οι μετρήσεις δείχνουν ότι το 2024 η μέση ετήσια συγκέντρωση έφτασε τα 422,45 ppm, ξεπερνώντας κατά 52% το προβιομηχανικό επίπεδο (Friedlingstein et al., 2025). Η συγκέντρωση αυξάνεται με ρυθμό περίπου 2,79 ppm ανά έτος σύμφωνα με τις μετρήσεις του 2023 (Friedlingstein et al., 2025). Αυτή η αύξηση δεν έχει προηγούμενο στη γεωλογική ιστορία του πλανήτη, τουλάχιστον για τα τελευταία 740.000 χρόνια (Hoegh- Guldberg et al., 2007). Παρακάτω στην Εικόνα 2 βλέπουμε τις παγκόσμιες εκπομπές CO₂.



Εικόνα 2. Global emissions of CO₂, our world in data

2.2 Ανθρωπογενείς πηγές– καύση ορυκτών καυσίμων

Οι κύριες πηγές εκπομπών CO₂ σχετίζονται άμεσα με τις σύγχρονες ανθρώπινες δραστηριότητες:

- Καύση ορυκτών καυσίμων
- Παραγωγή τσιμέντου
- Αποψιλώσεις δασών
- Γεωργικές πρακτικές

Ας δούμε μερικές λεπτομέρειες παραπάνω για την κάθε πηγή ξεχωριστά.

Η καύση ορυκτών καυσίμων αποτελεί μακράν τη σημαντικότερη ανθρωπογενή πηγή εκπομπών CO₂. Σύμφωνα με τα πιο πρόσφατα στοιχεία του Παγκόσμιου Προϋπολογισμού άνθρακα, οι παγκόσμιες εκπομπές CO₂ από ορυκτά καύσιμα και την παραγωγή τσιμέντου το 2023 ανήλθαν σε περίπου 40,6 GtCO₂/ έτος (Friedlingstein et al., 2025). Η ανάλυση ανά τύπο καυσίμου στον Πίνακα 3, σύμφωνα με τα στοιχεία του 2021 αποκαλύπτει:

Πίνακας 3. Τύποι καυσίμων και ποσοστό εκπομπών, Global Carbon Budget 2022 (Friedlingstein et al., 2022)

Τύπος καυσίμου	Ποσοστό εκπομπών
Άνθρακας	41%
Πετρέλαιο	32%
Φυσικό αέριο	22%
Παραγωγή τσιμέντου	5%
Άλλα (π.χ. καύση αερίων)	1%

Η δυναμική αυτών των πηγών δεν είναι σταθερή. Από το 2020 προς το 2021, οι εκπομπές από άνθρακα αυξήθηκαν κατά 5,7%, από πετρέλαιο κατά 5,8%, από φυσικό αέριο κατά 4,8% και από τσιμέντο κατά 2,1% (Friedlingstein et al., 2022). Η αύξηση αυτή αντανάκλα την παγκόσμια ανάκαμψη μετά την πανδημία του COVID-19, με τις συνολικές παγκόσμιες εκπομπές CO₂ από ορυκτά καύσιμα να είναι κατά 5,1% υψηλότερες το 2021 σε σχέση με το 2020, φτάνοντας τα $9,9 \pm 0,5$ GtC (Gigatons of Carbon) (συμπεριλαμβανομένης της δέσμευσης μέσω ανθρακοποίησης τσιμέντου) (Friedlingstein et al., 2022).

Ιστορικά, η κατανομή ήταν παρόμοια αλλά ελαφρώς διαφορετική: το 2011, οι παγκόσμιες εκπομπές CO₂ από ορυκτά καύσιμα και τσιμέντο ανήλθαν σε $9,5 \pm 0,5$ PgC (petagram, 1

$P_{GC} = 10^{15}$ γραμμάρια άνθρακα), με κατανομή: άνθρακας 43%, πετρέλαιο 34%, αέριο 18%, τσιμέντο 4,9%, καύση αερίων 0,7%. Εκείνη τη χρονιά οι εκπομπές από άνθρακα αυξήθηκαν κατά 5,4%. Οι εκπομπές από πετρέλαιο αυξήθηκαν κατά 0,7%, εκείνες από φυσικό αέριο κατά 2,2%, ενώ από τη βιομηχανία του τσιμέντου κατά 2,7% (Quere et al., 2013).

Ο ενεργειακός τομέας είναι που κυριαρχεί στις παγκόσμιες εκπομπές, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 45% του συνόλου των εκπομπών CO_2 από ορυκτά καύσιμα, με κύρια συνιστώσα την παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας (Peters et al., 2019). Η Κίνα κυριαρχεί στη ζήτηση άνθρακα εκτός OECD, ενώ στις χώρες του OECD παρατηρείται μείωση της χρήσης άνθρακα κατά 25% την τελευταία δεκαετία (Peters et al., 2019).

Η βιομηχανική παραγωγή ευθύνεται για περίπου 21% των άμεσων εκπομπών CO_2 (Cassia et al., 2018). Ξεχωριστή θέση κατέχει η παραγωγή τσιμέντου, που αποτελεί μία από τις πιο ενεργοβόρες και εντατικών εκπομπών βιομηχανικές διεργασίες. Οι εκπομπές για την παραγωγή τσιμέντου (μόνο η διεργασία) αντιπροσωπεύουν περίπου 2,6% των συνολικών παγκόσμιων εκπομπών (Dhakal et al., 2023). Η παραγωγή τσιμέντου εμπίπτει στον τομέα IPPU του IPCC, ο οποίος περιλαμβάνει εκπομπές από τη διάσπαση ανθρακικών αλάτων και τις μη ενεργειακές χρήσεις ορυκτών καυσίμων (Andrew, 2020). Η κύρια χημική αντίδραση είναι η πυροχημική διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου (Cassia et al., 2018). Οι εκπομπές από μέταλλα (κυρίως χάλυβα και αλουμίνιο, μέσω ανόδων άνθρακα) ανέρχονται σε 7,8% των παγκόσμιων εκπομπών (Dhakal et al., 2023). Οι χημικές βιομηχανίες ευθύνονται για 6,3% (Dhakal et al., 2023). Αξιοσημείωτο είναι ότι η απορρόφηση CO_2 από τσιμέντο μέσω ανθρακοποίησης έχει αυξηθεί από μέσο όρο 20MtC/ έτος τη δεκαετία του 1960 σε 200 MtC/έτος κατά την περίοδο 2012–2021, λόγω της αυξανόμενης συσσώρευσης τσιμέντου σε κτίρια και υποδομές (Friedlingstein et al., 2022).

Ο τομέας της γεωργίας, δασοκομίας και άλλης χρήσης γης αντιπροσωπεύει περίπου 22% των παγκόσμιων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (Dhakal et al., 2023), ενώ το 24% των άμεσων εκπομπών CO_2 προέρχονται συγκεκριμένα από γεωργία, δασοκομία και άλλες περαιτέρω χρήσης γης (Cassia et al., 2018). Οι κύριες υποκατηγορίες στον Πίνακα 4 περιλαμβάνουν:

Η αποψίλωση των δασών είναι ιδιαίτερα κρίσιμη, διότι τα δάση λειτουργούν ως φυσικές καταβόθρες CO_2 . Σύμφωνα με στοιχεία για τη Ρωσία, η απορρόφηση CO_2 από τα δάση μειώθηκε από 73 εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου άνθρακα το 1990 σε μόλις 44 εκατομμύρια τόνους το 2007– μια μείωση της τάξης του 40% (Mikhaylov et al., 2020). Οι

δασικές πυρκαγιές αποτελούν πρόσθετη πηγή απελευθέρωσης CO₂ μέσω της καύσης βιομάζας (Mikhaylov et al., 2020).

Πίνακας 4. Πηγές και ποσοστά εκπομπών, IPCC AR[^] (Dhakal et al., 2023)

Πηγή AFOLU (Agriculture, Forestry and Other land Use)	Ποσοστό παγκόσμιων εκπομπών
Αλλαγή χρήσης γης	11%
Εντερική ζύμωση	5%
Διαχείριση κτηνοτροφικών αποβλήτων	0,7%
Καλλιέργεια ρυζιού	1,7%
Διαχείριση εδαφών και βοσκοτόπων	2,5%
Συνθετικά λιπάσματα	0,75%
Καύση βιομάζας	0,1%

Οι μεταφορές ευθύνονται συνολικά για περίπου 15% των παγκόσμιων εκπομπών (Dhakal et al., 2023). Η λεπτομερής κατανομή ανά υποτομέα αποκαλύπτει:

- Οδικές μεταφορές: 10% (η μεγαλύτερη κατηγορία) (Dhakal et al., 2023)
- Διεθνής ναυτιλία: 1,3% (Dhakal et al., 2023)
- Διεθνής αεροπορία: 1,1% (Dhakal et al., 2023)
- Εγχώρια αεροπορία: 0,7% (Dhakal et al., 2023)
- Λοιπές μεταφορές: 0,9% (Dhakal et al., 2023)
- Σιδηροδρομικές μεταφορές: 0,4% (Dhakal et al., 2023)
- Εσωτερική ναυσιπλοΐα: 0,3% (Dhakal et al., 2023)

Τα αυτοκίνητα και τα φορτηγά εκπέμπουν καυσαέρια που ενισχύουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου, ενώ η αυξανόμενη ζήτηση μεταφορών λόγω πληθυσμιακής αύξησης επιδεινώνει περαιτέρω το πρόβλημα (Mikhaylov et al., 2020).

Τα κτήρια κρατούν το 6% των παγκόσμιων εκπομπών, κυρίως μέσω της χρήσης ενέργειας για θέρμανση, ψύξη και φωτισμό (Dhakal et al., 2023).

Μέσω της αποσύνθεσης και καύσης απορριμμάτων σε χώρους υγειονομικής ταφής εκπέμπονται ρύποι. Αυτή η διαδικασία υπολογίζεται γύρω στο 3,9% των παγκόσμιων εκπομπών (Dhakal et al., 2023; Mikhaylov et al., 2020). Σε άλλες ενεργειακές πηγές

οφείλεται το 10% ενώ η εξάτμιση λιπασμάτων και αγροχημικών απελευθερώνει αζωτούχες ενώσεις, πρόδρομες του υποξειδίου του αζώτου (N_2O) (Mikhaylov et al., 2020).

2.3 Φυσικές πηγές

Παράλληλα με τις ανθρωπογενείς πηγές υπάρχουν και σημαντικές φυσικές πηγές CO_2 . Η αποικοδόμηση οργανικής ύλης απελευθερώνει CO_2 . Η κυτταρική αναπνοή όλων των αερόβιων οργανισμών επίσης (Cassia et al., 2018). Παράλληλα, οι ωκεανοί δρουν αμφίδρομα– απορροφούν και απελευθερώνουν CO_2 με ρυθμό που ρυθμίζεται από συντελεστές ανταλλαγής μεταξύ ατμόσφαιρας και θάλασσας (Mikhaylov et al., 2020).

Η κρίσιμη διαφορά έγκειται στο ότι φυσικές πηγές ισορροπούνται από τις φυσικές καταβόθρες, ενώ οι ανθρωπογενείς εκπομπές υπερβαίνουν κατά πολύ την ικανότητα απορρόφησης των συστημάτων (Mikhaylov et al., 2020).

Η συσσωρευτική ανθρωπογενής εκπομπή CO_2 μεταξύ 1750 και 2010 ήταν τόσο μεγάλη ώστε περίπου το 50% πραγματοποιήθηκε μόλις μετά τη δεκαετία του 1970 (Cassia et al., 2018). Αυτό το στοιχείο καταδεικνύει τη δραματική επιτάχυνση του προβλήματος τις τελευταίες δεκαετίες, στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5. IPCC AR6, Emissions Trends and Drivers (Dhakal et al., 2023)

Τομέας	Ποσοστό (%)
Βιομηχανία (μη ενεργειακή)	24%
Ηλεκτρισμός και θερμότητα	23%
AFOLU	22%
Μεταφορές	15%
Λοιπές ενεργειακές πηγές	10%
Κτίρια	6%

Αυτή η κατανομή υπογραμμίζει ότι η λύση του προβλήματος του CO_2 δεν μπορεί να περιορίζεται σε έναν μόνο τομέα, αλλά απαιτεί συντονισμένη δράση στην ενέργεια, τη βιομηχανία, τις μεταφορές και τη γεωργία –με τις τεχνολογίες CCUS να αποτελούν κεντρικό πυλώνα της στρατηγικής μετριασμού.

Η συνεχιζόμενη αύξηση, λοιπόν, των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), η οποία συνδέεται κυρίως με την καύση ορυκτών καυσίμων, αποτελεί τον κυριότερο μοχλό της ανθρωπογενούς κλιματικής αλλαγής. Υπολογίζεται ότι περίπου 87% των ανθρωπογενών εκπομπών CO_2 προέρχεται από τη χρήση ορυκτών καυσίμων, ενώ μόνο το 2018 οι παγκόσμιες εκπομπές CO_2 από τον ενεργειακό τομέα αυξήθηκαν κατά 1,7% σε σχέση με το προηγούμενο έτος, φτάνοντας τα 33,1 δισεκατομμύρια τόνους (Roy et al., 2023). Αντίστοιχα, οι εκτιμήσεις δείχνουν ότι μόνο περίπου 200 εκατομμύρια τόνοι CO_2 αξιοποιούνται ετησίως, ένα πολύ μικρό κλάσμα σε σχέση με τις 32.000 εκατομμύρια τόνους που εκλύονται (Roy et al., 2023). Για τον περιορισμό της υπερθέρμανσης κάτω από τους 2°C , οι παγκόσμιες εκπομπές πρέπει να μειωθούν με ρυθμό περίπου 3% ετησίως, ώστε να επιτευχθεί ο καθαρός μηδενισμός έως το 2050.

Στο πλαίσιο αυτό, η δέσμευση και η αποθήκευση άνθρακα και, ευρύτερα, η δέσμευση, αξιοποίηση και αποθήκευση άνθρακα αναγνωρίζονται ως αναπόσπαστες στρατηγικές μετριασμού (Roy et al., 2023). Υπολογίζεται ότι πρέπει να δεσμεύονται 15–20% των συνολικών εκπομπών CO_2 προκειμένου να επιτευχθούν οι παγκόσμιοι στόχοι μετριασμού, ενώ η συνολική απαιτούμενη ικανότητα αποθήκευσης έως το 2050 εκτιμάται σε 120–160 GtCO_2 , με δυνητική αποθηκευτική ανάγκη 1200– 3300 GtCO_2 έως το 2100 (Bui et al., 2018).

3. Δέσμευση και αξιοποίηση του CO₂

3.1 Η ανάγκη για τεχνολογίες χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης

Η ανάπτυξη αποδοτικών, χαμηλής ενεργειακής κατανάλωσης τεχνολογιών δέσμευσης συνιστά, επομένως, κρίσιμη ερευνητική και τεχνολογική προτεραιότητα. Από περιβαλλοντικής σκοπιάς, συγκριτικές αξιολογήσεις κύκλου ζωής δείχνουν ότι οι τεχνολογίες CCS μπορούν να μειώσουν το δυναμικό παγκόσμιας θέρμανσης σταθμών ηλεκτροπαραγωγής κατά 63–82%, με τις μεγαλύτερες μειώσεις να επιτυγχάνονται μέσω οξυ–καύσης σε μονάδες καύσης κονιοποιημένου άνθρακα και μέσω ολοκληρωμένων μονάδων αεριοποίησης συνδυασμένου κύκλου, και τις μικρότερες μέσω δέσμευσης μετά–καύσης σε αεριοστρόβιλους συνδυασμένου κύκλου. Ωστόσο, η CCS τείνει να αυξάνει ορισμένες άλλες περιβαλλοντικές επιπτώσεις (π.χ. οξίνιση, τοξικότητα), γεγονός που καθιστά αναγκαία τη συνολική στάθμιση των επιπτώσεων κατά την αξιολόγηση των εναλλακτικών λύσεων.

3.2 Κατηγορίες τεχνολογιών δέσμευσης

Οι τεχνολογίες δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα διακρίνονται σε πέντε κύριες κατηγορίες, ανάλογα με το σημείο και τον τρόπο απομάκρυνσης του CO₂ από το ρεύμα εκπομπών.

1. Η δέσμευση μετά καύσης
2. Η δέσμευση προ– καύσης
3. Η οξυ–καύση
4. Η καύση με χημικό βρόγχο
5. Η άμεση δέσμευση από την ατμόσφαιρα (Lu et al., 2023; Simonsen et al., 2023; Wang & Song, 2020).

Οι τρεις πρώτες αποτελούν τις πλέον καθιερωμένες και εμπορικά ώριμες οδούς δέσμευσης (Bui et al., 2018; Osman et al., 2020).

- Δέσμευση μετά– καύσης

Η δέσμευση μετά– καύσης αφορά τον διαχωρισμό του CO₂ από τα καυσαέρια, μετά την ολοκλήρωση της καύσης (Simonsen et al., 2023). Αποτελεί την πιο ώριμη και ευρέως διαδεδομένη τεχνολογική οδό, με κυριότερο εκπρόσωπο την υγρή απορρόφηση με αμίνες (π.χ. μονοαιθανολαμίνη, MEA) (Osman et al., 2020). Τα κύρια πλεονεκτήματα της οδού αυτής είναι η δυνατότητα αναδιαμόρφωσης υφιστάμενων μονάδων, η ακαταλληλότητα

τους για τους περισσότερους υπάρχοντες σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής, και η δυνατότητα εκ των υστέρων τοποθέτησης (retrofit) (Wang & Song, 2020). Αντίθετα, η μέθοδος χαρακτηρίζεται από υψηλές παρασιτικές ενεργειακές απαιτήσεις, χαμηλή απόδοση δέσμευσης λόγω της χαμηλής μερικής πίεσης του CO₂ στα καυσαέρια, και υψηλό κόστος κεφαλαίου και λειτουργίας (Wang & Song, 2020). Ενδεικτικά, το ενεργειακό φορτίο αναγέννησης για διάλυμα 30 wt% MEA ανέρχεται σε 3,6–4,0 GJ ανά τόνο CO₂ δεσμευμένου (Bui et al., 2018).

- Δέσμευση προ- καύσης

Στη δέσμευση προ- καύσης, το καύσιμο (άνθρακας ή φυσικό αέριο) αντιδρά με αέρα ή O₂, με ή χωρίς ατμό, ώστε να παραχθεί αέριο σύνθεσης, δηλαδή μείγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου (H₂), μέσω αντιδράσεων μερικής οξείδωσης και αναμόρφωσης με ατμό (Osman et al., 2020). Ακολουθεί μετατροπή του CO σε CO₂ και διαχωρισμός του, οπότε προκύπτει ρεύμα υψηλής συγκέντρωσης CO₂ και H₂, το οποίο διαχωρίζεται με ώριμες τεχνολογίες φυσικής απορρόφησης (π.χ. Selexol, Rectisol), εμπορικά διαδεδομένες σε ορισμένες βιομηχανίες (Wang & Song, 2020). Η μέθοδος προσφέρει υψηλότερη ενεργειακή απόδοση σε σύγκριση με τη μετά-καύση, υψηλή μερική πίεση του CO₂, μειωμένη κατανάλωση νερού, καθώς και χαμηλότερες εκπομπές ρύπων (Wang & Song, 2020; Wilberforce et al., 2018). Ωστόσο, εφαρμόζεται κυρίως σε νέες μονάδες ολοκληρωμένης αεριοποίησης συνδυασμένου κύκλου και είναι γενικά πιο δαπανηρή, ενώ οι υδρογονούχες ροές εγείρουν ζητήματα θερμοκρασίας και απόδοσης (Wang & Song, 2020; Wilberforce et al., 2018). Η οδός αυτή θεωρείται η μόνη τεχνολογία δέσμευσης που έχει φτάσει σε πλήρως εμπορική κλίμακα, ειδικά στην επεξεργασία φυσικού αερίου (Osman et al., 2020).

- Όξυ-καύση

Στην όξυ-καύση, η καύση πραγματοποιείται σχεδόν αποκλειστικά με καθαρό οξυγόνο (O₂), αντί για αέρα (Lu et al., 2023). Με τον τρόπο αυτό τα καυσαέρια αποτελούνται κυρίως από CO₂ και υδρατμούς, επιτυγχάνοντας πολύ υψηλή συγκέντρωση CO₂ και απλοποιώντας τον επακόλουθο διαχωρισμό (Wang & Song, 2020). Το βήμα διαχωρισμού του αέρα για την παραγωγή του O₂ βασίζεται σε ώριμες τεχνολογίες, ωστόσο είναι εγγενώς ενεργοβόρο και αυξάνει το συνολικό κόστος (Wang & Song, 2020). Σημαντική τροποποίηση του λέβητα καθιστά, επίσης, την αναδιαμόρφωση υφιστάμενων μονάδων λιγότερο ελκυστική (Wang & Song, 2020). Σύμφωνα με τα διαθέσιμα στοιχεία, μονάδες όξυ- καύσης βρίσκονται σε

στάδιο επίδειξης, χωρίς να λειτουργούν ακόμη σε πλήρως εμπορική κλίμακα (Osman et al., 2020; Wilberforce et al., 2018).

- Καύση με χημικό βρόγχο

Η CLC αποτελεί μια αναδυόμενη τεχνολογία δέσμευσης, στην οποία το οξυγόνο για την καύση παρέχεται από μεταλλικά οξειδία που λειτουργούν ως φορείς οξυγόνου (oxygen carriers) αντί να χρησιμοποιείται αέριο O_2 (Lu et al., 2023; Simonsen et al., 2023). Η προσέγγιση αυτή επιτρέπει την επίτευξη πολύ υψηλής συγκέντρωσης CO_2 στα καυσαέρια, ενώ παράλληλα εκτιμάται ότι μειώνει το κόστος ενέργειας διαχωρισμού σε σύγκριση με την οξυ- καύση (Wang & Song, 2020; Wilberforce et al., 2018). Ωστόσο, η τεχνολογία χαρακτηρίζεται ως ανώριμη και βρίσκεται ακόμα υπό ανάπτυξη, με ορισμένες παραλλαγές της να έχουν αξιολογηθεί σε πιλοτική κλίμακα (Osman et al., 2020; Wang & Song, 2020).

- Άμεση δέσμευση από την ατμόσφαιρα

Η άμεση δέσμευση από την ατμόσφαιρα αποτελεί ειδική κατηγορία τεχνολογιών δέσμευσης, η οποία απομακρύνει το CO_2 απευθείας από τον ατμοσφαιρικό αέριο μέσω χημικών αντιδράσεων απορρόφησης/ προσρόφησης και εκρόφησης αντί να στοχεύει σε συγκεκριμένο ρεύμα καυσαερίων (Lu et al., 2023; Wang & Song, 2020). Δεδομένου ότι η συγκέντρωση του CO_2 στην ατμόσφαιρα είναι εξαιρετικά χαμηλή, η προσέγγιση αυτή είναι εγγενώς πιο ενεργοβόρα και δαπανηρή σε σύγκριση με τις τεχνολογίες που στοχεύουν σε σημειακές πηγές εκπομπών (Wang & Song, 2020). Παρόλα αυτά, η DAC θεωρείται βιώσιμη εναλλακτική για τη μείωση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων CO_2 , καθώς και για τη δέσμευση από κατανεμημένες ή/και κινητές πηγές εκπομπών, οι οποίες είναι δύσκολο να αντιμετωπιστούν με συμβατικές τεχνολογίες (Lu et al., 2023; Wang & Song, 2020). Η DAC κατατάσσεται στο στάδιο επίδειξης (Osman et al., 2020).

3.3 Οδοί αξιοποίησης και αποθήκευσης CO_2

Μετά τη δέσμευση, το CO_2 μπορεί είτε να αποθηκευτεί μακροπρόθεσμα, είτε να αξιοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας (Zhang et al., 2020). Η αξιολόγηση του δεσμευμένου CO_2 διακρίνεται σε δύο κύριες κατηγορίες:

- i. Τη μετατροπή του σε καύσιμα ή χημικά
- ii. Τη φυσική αξιοποίηση του (Osman et al., 2020)

Οι κυριότερες οδοί περιλαμβάνουν τη γεωλογική αποθήκευση, την ενισχυμένη ανάκτηση υδρογονανθράκων, τη μεταλλική ανθρακοποίηση, τη μετατροπή σε χημικά/ καύσιμα/ πολυμερή και τη βιολογική αξιοποίηση (McLaughlin et al, 2023; Zhang et al., 2020).

1. Γεωλογική αποθήκευση

Η γεωλογική αποθήκευση συνίσταται στην έγχυση του δεσμευμένου CO₂ σε κατάλληλους υπόγειους σχηματισμούς, όπως εξαντλημένα κοιτάσματα υδρογονανθράκων, βαθείς αλατούχους υδροφόρους ορίζοντες ή πετρώματα με πορώδη δομή, όπου το αέριο μπορεί να παραμένει ασφαλώς αποθηκευμένο για περισσότερα από 10.000 χρόνια (Zhang et al., 2020). Πρόκειται για τον κύριο μακροπρόθεσμο στρατηγικό πυλώνα αποθήκευσης, με τις εκτιμώμενες παγκόσμιες απαιτήσεις ικανότητας αποθήκευσης να ανέρχονται σε 120–160 GtCO₂ ετησίως (Bui et al., 2018). Παρά την ωριμότητα της, η μέθοδος ενέχει κινδύνους διαρροών, αβεβαιότητες ως προς τις επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα, καθώς και περιορισμούς που σχετίζονται με τη μεταφορά και την έγχυση του CO₂ (Simonsen et al., 2023; Zhang et al, 2020).

2. Ενισχυμένη ανάκτηση υδρογονανθράκων

Η ενισχυμένη ανάκτηση πετρελαίου Enhanced Oil Recovery, EOR, η ενισχυμένη ανάκτηση σχιστολιθικού αερίου και η ανάκτηση μεθανίου από κοιτάσματα άνθρακα βασίζονται στην έγχυση του CO₂ σε εξαντλημένα κοιτάσματα, σε σχηματισμούς σχιστόλιθου ή σε μη εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα άνθρακα, με σκοπό την αύξηση της εξαγωγής υδρογονανθράκων (Zhang et al., 2020). Οι τρεις κύριες τεχνικές EOR είναι:

- a) Η χημική έγχυση (π.χ. πλημμύρα με πολυμερή ή επιφανειοδραστικά)
- b) Η θερμική έγχυση (π.χ. in situ καύση, πλημμύρα με ατμό)
- c) Η έγχυση αερίου (π.χ. φυσικό αέριο, CO₂, N₂) (Zhang et al., 2020)

Σήμερα η EOR αποτελεί την κυριότερη βιομηχανική εφαρμογή αξιοποίησης CO₂ (Zhang et al., 2020). Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη τον κύκλο ζωής του άνθρακα, η EOR εξακολουθεί να οδηγεί σε καθαρή προσθήκη CO₂ στην ατμόσφαιρα, γεγονός που αμφισβητεί τον κλιματικό της χαρακτήρα και ενισχύει το ενδιαφέρον για μακροπρόθεσμες εναλλακτικές αποθήκευσης (Zhang et al., 2020).

3. Μεταλλική ανθρακοποίηση (mineral carbonation)

Η μεταλλική ανθρακοποίηση (mineralization/accelerated carbonation) βασίζεται σε θερμοδυναμικά ευνοϊκές αντιδράσεις μετατροπής του CO₂ σε σταθερά ανθρακικά άλατα,

τα οποία αποτελούν περιβαλλοντικά αδρανή και μακρόβια προϊόντα (Zhang et al., 2020). Ως πρώτες ύλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν φυσικά πυριτικά μεταλλεύματα ή, κατά προτίμηση, βιομηχανικά αλκαλικά υπολείμματα, όπως σκωρίας σιδήρου και χάλυβα, στάχτες αποτέφρωσης, υπολείμματα ορυκτών καυσίμων, απόβλητα τσιμέντου και σκυροδέματος, απόβλητα εξόρυξης και επεξεργασίας (Zhang et al., 2020). Η ανθρακοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω τεσσάρων κύριων οδών:

- i. Direct carbonation, κατά την οποία το CO_2 αντιδρά με το v αλκαλικό πολτό ή μείγμα σε ενιαίο αντιδραστήρα
- ii. Indirect carbonation, με εκχύλιση ιόντων για την παραγωγή υψηλής καθαρότητας χημικών όπως CaCO_3 και K_2SO_4 .
- iii. Mineral carbonation, αξιοποιεί την αντίδραση του CO_2 με αλκαλικά ορυκτά ή βιομηχανικά υπολείμματα για τον σχηματισμό σταθερών ανθρακικών αλάτων (Sanna et al., 2014)
- iv. Electrochemical mineralization, με ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου ή ηλεκτρικής ενέργειας (Zhang et al., 2020).

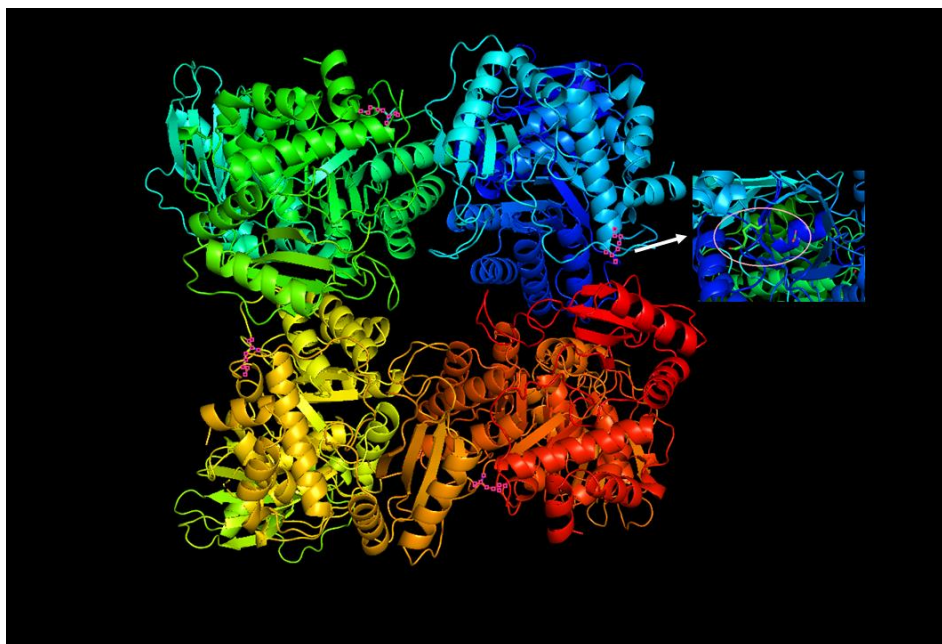
Από περιβαλλοντικής σκοπιάς, η μεταλλική ανθρακοποίηση μπορεί να μειώσει το GWP κατά 4–48% σε σύγκριση με σενάρια χωρίς CCU, παρά το γεγονός ότι η ωφέλεια αυτή ποικίλλει ανάλογα με την πρώτη ύλη και τις συνθήκες της διεργασίας (Cuellar- Franca & Azarapic, 2014).

4. Μετατροπή σε χημικά, καύσιμα και πολυμερή

Η χημική αξιοποίηση του CO_2 περιλαμβάνει τη μετατροπή του σε χημικά προϊόντα μεγάλου όγκου (όπως ουρία, σαλικυλικό οξύ και κυκλικά ανθρακικά), σε υγρά καύσιμα και σε πολυμερή, μέσω καταλυτικών ηλεκτροχημικών ή φωτοκαταλυτικών διεργασιών (Zhang et al., 2020). Η παραγωγή απλών βιομηχανικών χημικών, όπως ουρία, μεθανόλη και μεθάνιο, θεωρείται σήμερα η πιο ώριμη και εμπορικά πλησιέστερη οδός λόγω της μεγάλης ζήτησης σε αυτά τα προϊόντα (Zhang et al., 2020). Ενδεικτικά, η παραγωγή διμεθυλοανθρακικού (DMC) μέσω αξιοποίησης CO_2 μειώνει το GWP κατά 4,3 φορές και την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος κατά 13 φορές σε σύγκριση με τη συμβατική διεργασία παραγωγής DMC (Cuellar- Franca & Azarapic, 2014). Ωστόσο, οι διεργασίες μετατροπής του CO_2 είναι εγγενώς ενεργοβόρες, δεδομένης της θερμοδυναμικής σταθερότητας του μορίου του, γεγονός που καθιστά αναγκαία την αξιοποίηση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (αιολικής, ηλιακής) ή/και απομονωμένων ενεργειακών πόρων (Zhang et al., 2020).

5. Βιολογική αξιοποίηση

Η βιολογική οδός αξιοποίησης βασίζεται κυρίως στη φωτοσυνθετική ικανότητα μικροφυκών και κυανοβακτηρίων, τα οποία αφομοιώνουν τον ανόργανο άνθρακα και τον μετατρέπουν σε βιομάζα κατάλληλη για την παραγωγή βιοντίζελ, ζωοτροφών, λιπασμάτων ή/και χημικών (McLaughlin et al., 2023; Zhang et al., 2020). Κατά τη φωτοσύνθεση, το CO₂ δεσμεύεται αρχικά από το ένζυμο RuBisCO (εικόνα 3) και μετατρέπεται σε οργανικές ενώσεις μέσω του κύκλου Calvin–Benson (C3 κύκλος). Δεδομένου ότι η αντίδραση καρβοξυλίωσης του rubisco αναστέλλεται από υψηλές συγκεντρώσεις O₂, οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί έχουν αναπτύξει εξειδικευμένους μηχανισμούς συγκέντρωσης άνθρακα, οι οποίοι ενισχύουν τη βιοσυγκράτηση του CO₂ (Zhang et al., 2020). Συγκριτικά, η παραγωγή βιοντίζελ από μικροφύκη χαρακτηρίζεται από 2,5 φορές υψηλότερο GWP σε σχέση με το συμβατικό ορυκτό ντίζελ, ενώ κι άλλες περιβαλλοντικές επιπτώσεις είναι σημαντικά υψηλότερες, γεγονός που αναδεικνύει τις προκλήσεις της οδού αυτής (Cuellar-Franca & Azapagic, 2014).



Εικόνα 3. 3D Δομή της RuBisCO, Wikipedia

Η ωριμότητα των διαφόρων τεχνολογιών δέσμευσης ποικίλλει σημαντικά. Η προ– καύση στην επεξεργασία του φυσικού αερίου αποτελεί τη μόνη τεχνολογία που έχει φτάσει σε πλήρως εμπορική κλίμακα, ενώ οι τεχνολογίες μετά– καύσης με αμίνες, οξύ– καύσης σε σταθμούς άνθρακα, προ– καύσης σε IGCC, πολυμερικών μεμβρανών για φυσικό αέριο, BECCS και DAS βρίσκονται σε στάδιο ανάπτυξης και επίδειξης (Osman et al., 2020). Σε

πilotική κλίμακα έχουν αξιολογηθεί τεχνολογίες όπως οι πολυμερικές μεμβράνες για σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής, οι διφασικοί διαλύτες μετά- καύσης, η καύση με χημικό βρόγχο και η ανθρακοποίηση με κύκλο ανθρακικού ασβεστίου (Osman et al., 2020). Η συνολική αξιολόγηση των τεχνολογιών CCUS καταδεικνύει ότι η ανάπτυξή τους εξαρτάται όχι μόνο από την τεχνική σκοπιμότητα αλλά και από την οικονομική βιωσιμότητα, τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε ολόκληρο τον κύκλο ζωής, την κοινωνική αποδοχή και την ύπαρξη κατάλληλου κανονιστικού πλαισίου (Dziejarski et al., 2023; McLaughlin et al., 2023; Zhang et al., 2020).

Παρά τη σημαντική πρόοδο των τελευταίων ετών, η τρέχουσα αξιοποίηση του CO₂ παραμένει σε πολύ χαμηλό επίπεδο σε σχέση με τις παγκόσμιες εκπομπές, γεγονός που υπογραμμίζει την ανάγκη για την ανάπτυξη αποδοτικών, οικονομικά βιώσιμων και κλιματικά αποτελεσματικών τεχνολογιών δέσμευσης και αξιοποίησης (Dziejarski et al., 2023; Zhang et al., 2020).

4. Ενζυμική δέσμευση CO₂

4.1 Βιολογικό υπόβαθρο και μεταβολικές οδοί

Μία πολλά υποσχόμενη διεργασία δέσμευσης CO₂ είναι η ενζυμική δέσμευση. Η διεργασία αυτή αναφέρεται στη χρήση βιολογικών καταλυτών –πρωτεϊνικών και μεταλλοενζύμων– για τη μετατροπή του ατμοσφαιρικού ή βιομηχανικού διοξειδίου του άνθρακα σε χρήσιμες χημικές ενώσεις ή για την αποθήκευση του σε σταθερές μορφές. Στη φύση, η δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα CO₂ αποτελεί τη βάση όλης της βιομάζας, καθώς περίπου 120 δισεκατομμύρια τόνοι άνθρακα μετατρέπονται ετησίως σε σάκχαρα μέσω του κύκλου Calvin– Benson– Bassham από φυτά, φύκια και κυανοβακτήρια με τη συμμετοχή του ενζύμου RuBisCO (Prywes et al., 2023). Η συνεχής αύξηση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων CO₂ έχει καταστήσει την ανάπτυξη αποδοτικών τεχνολογιών δέσμευσης, αξιοποίησης και αποθήκευσης άνθρακα επιτακτική ανάγκη (Maciel et al., 2022; Shi et al., 2015). Μεταξύ των διαθέσιμων μεθόδων (χημικών, φωτοχημικών, ηλεκτροχημικών), η ενζυμική προσέγγιση προσφέρει πλεονεκτήματα όπως υψηλή στερεοειδικότητα και χημείο– και περιοχική εκλεκτικότητα, αποτελώντας μια πράσινη και βιώσιμη εναλλακτική (Shi et al., 2015).

Η φύση έχει εξελίξει έξι διακριτές μεταβολικές οδούς για τη δέσμευση του ανόργανου άνθρακα σε οργανικές ενώσεις (Amanullah et al., 2021; Bierbaumer et al., 2023; Gong et al., 2016):

- Αναγωγικός κύκλος πεντοζοφωσφορικών (Calvin– Benson– Bassham)– κυρίαρχος στα φυτά, τα φύκια και τα κυανοβακτήρια. Χρησιμοποιείται η RuBisCO.
- Αναγωγική οδός ακετυλο– CoA (Wood– Ljungdahl)– απαντάται σε ακετατροφικά και μεθανογόνα αρχαία
- Αναγωγικός κύκλος κιτρικού οξέος (αναγωγικός κύκλος TCA)– σε ορισμένα πράσινα θειούχα βακτήρια

- Κύκλος δικαρβοξυλικού/ 4– υδροξυβουτιρικού– σε αρχαιοβακτήρια
- Κύκλος 3– υδροξυπροπιονικού/ 4– υδροξυβουτυρικού– σε μεταλλαξιγόνα θερμόφιλα
- Κύκλος 3– υδροξυπροπιονικού– σε ορισμένα φωτοτροφικά βακτήρια

Κάθε οδός χρησιμοποιεί τουλάχιστον ένα εξειδικευμένο καρβοξυλικό ένζυμο για τη δέσμευση του CO_2 ή του HCO_3^- (Bierbaumer et al., 2023; Gong et al., 2016).

Υπάρχουν κάποια συγκεκριμένα ένζυμα που εμπλέκονται αρκετά συχνά στη δέσμευση του CO_2 .

- Ριβουλόζο–1,5– φωσφορική καρβοξυλάση/ οξυγενάση (RuBisCO EC 4.1.1.39)

Η RuBisCO (Εικόνα 3) είναι η πιο διαδεδομένη καρβοξυλάση στους αυτότροφους οργανισμούς και καταλύει το πρώτο βήμα του κύκλου CBB: την καρβοξυλίωση της ριβουλόζο–1,5– διφωσφορικής, παράγοντας δύο μόρια 2– φωσφογλυκερικού (Prywes et al., 2023; Spreitzer & Salvucci, 2002). Παρά τον κεντρικό της ρόλο παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα. Έχει σχετικά χαμηλό ρυθμό κατάλυσης (μερικά καταλυτικά γεγονότα ανά δευτερόλεπτο) (Bathelier et al., 2018). Έχει ανταγωνιστική αναστολή από O_2 (αντίδραση οξυγόνωσης που οδηγεί σε φωταναπνοή) (Spreitzer & Salvucci, 2002). Επίσης, απενεργοποιείται μέσω αποκαρβαμυλίωσης και αδιέξοδης αναστολής από την RuBP (Spreitzer & Salvucci, 2002).

Η ειδική δραστηριότητα της RuBisCO υπολογίζεται σε 3,5 $\mu\text{mol}/\text{min} \times \text{mg}$ (Gong et al., 2016). Πολλές σύγχρονες αναλύσεις υποστηρίζουν ότι η RuBisCO δεν είναι τόσο αναποτελεσματική όσο πιστεύεται σε σύγκριση με άλλα ένζυμα που σχηματίζουν ενολικά ή εναμίνια, και ότι οι περιορισμοί της αντικατοπτρίζουν έναν συμβιβασμό μεταξύ χημικών και μεταβολικών αναγκών (Batheiller et al., 2018). Ωστόσο, η προσπάθεια βελτίωσης της μέσω πρωτεϊνικής μηχανικής παραμένει ενεργός τομέας έρευνας (Prywes et al., 2023; Spreitzer & Salvucci, 2002).

- Φωσφοενολοπυροσταφυλική καρβοξυλάση (PEP καρβοξυλάση, PEP, EC 4.1.1.31)

Η PEPC καταλύει τη μη αντιστρεπτή β- καρβοξυλίωση του φωσφοενολοπυροσταφυλικού παρουσία HCO_3^- και δισθενούς μεταλλικού ιόντος, με παράγοντα το οξαλικό οξύ και ανόργανο φωσφορικό (Chollet et al., 1996). Είναι ευρέως διαδεδομένη σε φυτά, βακτήρια, κυανοβακτήρια και πράσινα φύκη (Chollet et al., 1996).

Συμμετέχει στη φωτοσύνθεση τύπου C4 και στο μεταβολισμό της οξέος τύπου CAM, καθώς και σε αναπληρωματικές (anaplerotic) αντιδράσεις σε μη φωτοσυνθετικά συστήματα (κατανομή C/N, σχηματισμός σπόρων, ωρίμανση καρπών, μεταβολισμός των κυττάρων-φρουρών κατά το άνοιγμα των στομάτων, σχηματισμός C4- οξέων στα ριζοβόλια ψυχανθών για δέσμευση N2) (Chollet et al. 1996; Paulus et al., 2013).

Στα φυτά C4, η PEPC συγκεντρώνει CO_2 στο ενεργό κέντρο της RuBisCO, ελαχιστοποιώντας τις απώλειες λόγω φωτοαναπνοής σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας (Paulus et al., 2013). Μια μεμονωμένη αμονοξική υποκατάσταση μπορεί να αυξήσει σημαντικά την αποτελεσματικότητα της (Paulus et al., 2013). Για την κατάταξη, η PEPC είναι ένα από τα ταχύτερα ένζυμα δέσμευσης CO_2 , ξεπερνώντας τη RuBisCO **κατά** περισσότερο από μία τάξη μεγέθους, με $\Delta G = -44,4 \text{ kJ/mol}$ (καρβοξυλίωσης) (Luo et al., 2023). Αυτή η ισχυρή θερμοδυναμική ώθηση και η απουσία αναστολής από O_2 την καθιστούν πρωταρχικό υποψήφιο για συνθετικούς κύκλους (Luo et al., 2023).

- Κροτονυλο-CoA καρβοξυλάση/ αναγωγή

Η Ccr (Crotonyl- CoA carboxylase/ reductase) είναι ένα από τα ταχύτερα ένζυμα δέσμευσης CO_2 και έχει ενταχθεί σε in vitro τεχνητούς κύκλους δέσμευσης (Gomez et al., 2023). Απομονώθηκε αρχικά από το αρχαίο μωβ φωτοσυνθετικό βακτήριο *Rhodobacter sphaeroides* και δεσμεύει CO_2 περίπου 100 φορές περισσότερο από τη RuBisCO (Thomas & Harris, 2016). Μαζί με την PEPC αποτελούν ταχύτερα ένζυμα από την RuBisCO, μεγαλύτερη κατά μία τάξη μεγέθους και παρουσιάζουν ΔG καρβοξυλίωσης ίση με την τιμή $-30,2 \text{ kJ/mol}$ (Luo et al., 2023).

Προσομοιώσεις ατομικής κλίμακας έδειξαν ότι το τετραμερές της Ccr υιοθετεί διαμόρφωση «διμερές – διμερών» με δύο ανοιχτές και δύο κλειστές ενεργές θέσεις. Η ανοιχτή διαμόρφωση χωρίς υπόστρωμα παρουσιάζει την υψηλότερη συγγένεια για το CO₂, το οποίο βρίσκεται κοντά σε καταλυτικά σημαντικά κατάλοιπα Asn81 και His365, διευκολύνοντας την πυρηνόφιλη επίθεση του δραστικού ενολικού ιόντος (Gomez et al., 2023). Η παραλλαγή Asn81Leu χάνει την ικανότητα δέσμευσης του CO₂ (Gomez et al., 2023). Ο πλήρης καταλυτικός κύκλος εναλλάσσεται μεταξύ πρόσθεσης CO₂, διαμορφωτικής αλλαγής και χημικής αντίδρασης στις τέσσερις υπομονάδες (Gomez et al., 2023).

Στη συνέχεια παραθέτονται κάποια άλλα ένζυμα και ολοκληρωμένα συστήματα που έχουν ανά καιρούς μελετηθεί για την συμβολή τους στη δέσμευση του CO₂.

- Ακέτυλο–CoA καρβοξυλάση και προπιονυλο– CoA καρβοξυλάση συμμετέχουν σε συγκεκριμένους μεταβολικούς κύκλους (Gong et al., 2016).
- Μορφική αφυδρογονάση (Formate dehydrogenase, FDH) καταλύει την αναγωγή του CO₂ σε μορφικό (HCOO⁻), προσφέροντας μια “πρώτη βιοκαταλυτική προσέγγιση” για αξιοποίηση του CO₂. Η ενίσχυση της αντίστροφης δραστηριότητας και η σταθεροποίηση των FDH αποτελούν κρίσιμες προκλήσεις (Ramirez & Meyer, 2021).
- Πολυενζυμικοί καταρράκτες: Ένα in vitro σύστημα τριών ενζύμων (FDH από *Clostridium Ijungdahlii*, αφυδρογονάση φορμαλδεΐδης από *Burkholderia multivorans*, αφυδρογονάση αλκοόλης από *Saccharomyces cerevisiae*) με αναγέννηση NADH μέσω φωσφορικής αφυδρογονάσης μετέτρεψε το CO₂ σε 3,28 mM μεθανόλης, ενώ η προσθήκη ιοντικού υγρού EMIM–Ac σε την απόδοση σε 7,86 mM και τον συνολικό αριθμό στροφών κατά περίπου 500 φορές (Singh et al., 2018).

Η ενζυμική δέσμευση του CO₂ βρίσκεται στη βάση κάθε τροφικού δικτύου: μετατρέπει ένα αέριο του θερμοκηπίου σε οργανική ύλη μέσω της φωτοσύνθεσης, ρυθμίζει το παγκόσμιο ανθρακικό ισοζύγιο και υποστηρίζει την παραγωγή τροφίμων, καυσίμων και πρώτων υλών. Η CA εξασφαλίζει τη γρήγορη διάχυση και ρύθμιση του CO₂ στους ιστούς, ενώ οι C4 μηχανισμοί και η RuBisCO εξασφαλίζουν την αποτελεσματική φωτοσυνθετική αφομοίωση σε περιβάλλοντα με υψηλή θερμοκρασία ή χαμηλή συγκέντρωση CO₂ (Chollet et al., 1996;

Paulus et al., 2013; Prywes et al., 2023). Η εξέλιξη των έξι διαφορετικών μεταβολικών οδών αντικατοπτρίζει τις προσαρμογές σε διαφορετικά οικολογικά πλαίσια (Amanullah et al., 2021; Bierbaumer et al., 2023; Gong et al., 2016).

Συνολικά, οι σύγχρονες συνθετικές οδοί δέσμευσης CO₂ (π.χ. THETA cycle) αξιοποιούν τη συμπληρωματικότητα PEPC και Ccr σε σχέση με τη RuBisCO: η PEPC παρέχει ισχυρή θερμοδυναμική ώθηση, η Ccr εξαιρετική κινητική, και αμφότερες δεν αναστέλλονται από O₂ (Luo et al., 2023). Η ενσωμάτωση τέτοιων ενζύμων σε in vitro καταρράκτες ή σε γενετικά τροποποιημένους μικροοργανισμούς ανοίγει τον δρόμο για παραγωγή βιομάζας, λεπτών χημικών και καυσίμων από ατμοσφαιρικό CO₂ (Bierbaumer et al., 2023; Luo et al., 2023; Thomas & Harris, 2016). Παράλληλα, οι εξελίξεις στην πρωτεϊνική μηχανική, την ακινητοποίηση και τα συνθετικά ανάλογα της CA φέρνουν την ενζυμική τεχνολογία CCUS πιο κοντά στη βιομηχανική ωριμότητα (Ding et al., 2025; Maciel et al., 2022; Marpani et al., 2017; Xie et al., 2025).

Η προηγούμενη ανάλυση ανέδειξε ένα θεμελιώδες δίλημμα: οι συμβατικές τεχνολογίες CCUS μπορούν όντως να μειώσουν το δυναμικό θέρμανσης των σταθμών ηλεκτροπαραγωγής κατά 63– 82 %, αλλά επιβαρύνονται από σημαντικά λειτουργικά μειονεκτήματα. Το ενεργειακό φορτίο αναγέννησης ενός τυπικού 30 wt% MEA κυμαίνεται μεταξύ 3,4–2 4,0 GJ ανά τόνο δεσμευμένου CO₂, ενώ η μέθοδος συνοδεύεται από απώλειες πτητικών αμινών, οξίνιση και μη αμελητέες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Παράλληλα, η παγκόσμια απαίτηση δέσμευσης 15– 20 % των συνολικών εκπομπών και η αποθηκευτική ανάγκη 120– 160 GtCO₂, ετησίως έως το 2050 καθιστούν σαφές ότι οι υπάρχουσες οδοί, μόνες τους, δεν επαρκούν. Στο πλαίσιο αυτό, η ενζυμική προσέγγιση αναδεικνύεται ως μια συμπληρωματική – και εν δυνάμει μετασχηματιστική– εναλλακτική. Στη φύση, η δέσμευση του ανόργανου άνθρακα πραγματοποιείται μέσω έξι διακριτών μεταβολικών οδών, με τον κύκλο Calvin–Benson–Bassham να μετατρέπει περίπου 120 δισεκατομμύρια τόνους άνθρακα ετησίως σε οργανικές ενώσεις μέσω της RuBisCO. Ωστόσο, η RuBisCO παρουσιάζει δομικά μειονεκτήματα που περιορίζουν τη βιομηχανική της αξιοποίηση της. Αντίθετα η PEP καρβοξυλάση παρουσιάζει ΔG καρβοξυλίωσης – 44,4 kJ/ mol και καταλύει τη δέσμευση CO₂ ταχύτερα από τη RuBisCO κατά περισσότερο από μία τάξη μεγέθους, ενώ η κροτονυλο– CA καρβοξυλάση/ αναγωγή δεσμεύει CO₂ περίπου 100 φορές περισσότερο από τη RuBisCO. Η συμπληρωματικότητα αυτών των ενζύμων– ισχυρή

θερμοδυναμική ώθηση από την PEPC, εξαιρετική κινητική από την Ccr, απουσία αναστολής από O_2 και στις δύο– αξιοποιείται πλέον σε σύγχρονους συνθετικούς κύκλους (π.χ. THETA cycle) για *in vitro* δέσμευση. Ωστόσο, κανέναν από τα παραπάνω ένζυμα δεν είναι βέλτιστο για την βιομηχανική μετά– καύση ή άμεση δέσμευση από αραιά ρεύματα, όπου η μερική πίεση του CO_2 είναι χαμηλή και ο χρόνος παραμονής στον απορροφητή περιορισμένος. Σε αυτό ακριβώς το σημείο εισέρχεται η Καρβονική Ανυδράση (Carbonic Anhydrase, CA, EC 4.2.1.1)– ένα μεταλλοένζυμο που περιέχει Zn^{2+} στο ενεργό του κέντρο και καταλύει την αντιστρεπτή υδάτωση του CO_2 με ταχύτητες που πλησιάζουν το όριο της διάχυσης. Σε αντίθεση με τη RuBisCO, η CA δεν παρουσιάζει αναστολή από O_2 , λειτουργεί σε ήπιες συνθήκες και μειώνει δραστικά το ενεργειακό φορτίο της δέσμευσης σε σύγκριση με τις αμίνες. Ταυτόχρονα, η εξειδίκευση της για την αντίδραση που καταλύει την καθιστά ιδανικό υποψήφιο για ενσωμάτωση τόσο σε υγρές απορροφητικές διεργασίες, όσο και σε συστήματα μεμβρανών, ακινητοποιημένους αντιδραστήρες και υβριδικά σχήματα με χημικούς διαλύτες. Πριν, ωστόσο, εμβαθύνουμε στη δομή, τον μηχανισμό και τις βιομηχανικές εφαρμογές της Καρβονικής Ανυδράσης είναι σκόπιμο να θεμελιώσουμε τις βασικές έννοιες της ενζυμικής κατάλυσης.

5. Ένζυμα, δομή και λειτουργία

5.1 Ορισμός και χαρακτηριστικά

Ας εξετάσουμε αρχικά τα ένζυμα γενικά για την καταλυτική τους δράση και στη συνέχεια ειδικότερα στην επεξεργασία και δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Τα ένζυμα είναι βιολογικά μόρια— συγκεκριμένα πρωτεΐνες— που λειτουργούν ως βιολογικοί καταλύτες. Υπάρχει και μια κατηγορία ενζύμων που είναι RNA μόρια και ονομάζονται ριβοένζυμα. Τα ένζυμα εν γένει επιταχύνουν τις διάφορες χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στους ζωντανούς οργανισμούς χωρίς να καταναλώνονται κατά την διαδικασία (Robinson, 2015) παρουσιάζοντας τα χαρακτηριστικά ενός συμβατικού καταλύτη.

Μερικά βασικά χαρακτηριστικά που έχουν τα ένζυμα είναι:

- **Εξειδίκευση:** Κάθε ένζυμο αναγνωρίζει και δρα σε ένα συγκεκριμένο ή μικρό σύνολο υποστρωμάτων (substrates), όπως ένα κλειδί που ταιριάζει μόνο σε μία κλειδαριά. Το μοντέλο αυτό ονομάζεται «κλειδί— κλειδαριά», ενώ το πιο ακριβές «επαγόμενη εφαρμογή» περιγράφει ότι το υπόστρωμα μπορεί να προκαλεί μικρή αλλαγή στο σχήμα του ενζύμου ώστε να ταιριάζει καλύτερα (Bayindirli, 2010).
- **Καταλυτική δράση:** Μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) μιας αντίδρασης, δηλαδή το ενεργειακό “φράγμα” που πρέπει να ξεπεραστεί για να γίνει η αντίδραση (Bayindirli, 2010).
- **Ταχύτητα:** Μια αντίδραση που χωρίς ένζυμο θα χρειαζόταν μέρες ή χρόνια να πραγματοποιηθεί, με την επίδραση του κατάλληλου ενζύμου μπορεί να ολοκληρωθεί ακόμα και σε δευτερόλεπτα (Bayindirli, 2010).
- **Αναστρεψιμότητα:** Τα ένζυμα δεν καταναλώνονται, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκ νέου και να καταλύσουν την ίδια αντίδραση πολλές φορές (Bayindirli, 2010).

Τα ένζυμα βρίσκονται σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Μπορούμε να τα συναντήσουμε από βακτήρια μέχρι και σε ανθρώπους και ρυθμίζουν σχεδόν κάθε μεταβολική διαδικασία όπως την πέψη, την αναπνοή, την αντιγραφή του DNA, τη μυϊκή σύσπαση, κ.α. (Robinson, 2015)

Μερικά παραδείγματα γνωστών ενζύμων και η δράση τους:

- Αμυλάση: Μπορούμε να τη βρούμε στο σάλιο και στο πάγκρεας και διασπά το άμυλο σε σάκχαρα
- Πεψίνη: Μπορούμε να τη βρούμε στο στομάχι και διασπά τις πρωτεΐνες σε μικρότερα πεπτίδια
- DNA πολυμεράση: αντιγράφει το DNA πριν την κυτταρική διαίρεση
- Καταλάση: διασπά το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) σε νερό και οξυγόνο.

Υπάρχουν ορισμένοι παράγοντες που επηρεάζουν τη δραστηριότητα των ενζύμων.

Η θερμοκρασία είναι βασικός παράγοντας. Κάθε ένζυμο έχει μια βέλτιστη θερμοκρασία. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες μετουσιώνεται, δηλαδή χάνει μόνιμα την αρχική του δομή. Κάθε ένζυμο λειτουργεί καλύτερα σε συγκεκριμένο pH. Υπάρχουν ορισμένα που λειτουργούν βέλτιστα σε όξινα περιβάλλοντα και άλλα σε βασικά. Επιπροσθέτως, η συγκέντρωση υποστρώματος και ενζύμου επηρεάζει τη δράση του εκάστοτε ενζύμου. Η ταχύτητα αυξάνεται αναλογικά μέχρι ένα όριο κορεσμού (Bayindirli, 2010).

5.2 Κατηγοριοποίηση και μηχανισμοί

Τα ένζυμα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με διάφορους τρόπους, ανάλογα με το κριτήριο που χρησιμοποιεί ο κάθε αναλυτής για να τα κατηγοριοποιήσει.

Μπορούμε να τα κατατάξουμε με βάση τον τύπο αντίδρασης (σύστημα EC). Είναι η πιο διαδεδομένη ταξινόμηση αυτή της Enzyme Commission και χωρίζει τα ένζυμα σε επτά κατηγορίες με βάση την χημική αντίδραση που καταλύουν (McDonald & Tipton, 2021).

Πίνακας 6. Κατάταξη κατά τύπο αντίδρασης (σύστημα EC), McDonald & Tipton, 2021

Κωδικός	Όνομα	Τι κάνει	Παράδειγμα
EC 1	Οξειδοαναγωγάσες (oxidoreductases)	Μεταφορά ηλεκτρονίων/ ατόμων υδρογόνου	Αφυδρογονάση αλκοόλης
EC 2	Τρανσφεράσες (Transferases)	Μεταφορά χημικής ομάδας μεταξύ μορίων	Κινάση, αμινοτρανσφεράση
EC 3	Υδρολάσες (Hydrolases)	Διάσπαση δεσμών με προσθήκη νερού	Λιπάση, πεψίνη, αμυλάση
EC 4	Λυάσες (Lyases)	Προσθήκη/ αφαίρεση ομάδων χωρίς υδρόλυση, σχηματίζοντας διπλό δεσμό	Πυρουβική αφυδατάση
EC 5	Ισομεράσες (Isomerases)	Μετατροπή ισομερών	Φωσφογλυκερική μεταμουτάση
EC 6	Λιγάσες (Ligases/ Synthetases)	Ένωση μορίων με κατανάλωση ATP	DNA λιγάση
EC 7	Διαμετακομιστές (Translocases)	Μετακίνηση iónτων/ μορίων μέσω μεμβρανών	ΑΤΡάση

Κατά την ταξινόμηση αυτή, κάθε ένζυμο λαμβάνει ένα 4ψήφιο κωδικό EC (π.χ. πεψίνη= EC 3.4.23.1) (Ringborg & Woodley, 2016; Robinson, 2015).

Ένας άλλος τρόπος να κατατάξουμε τα ένζυμα είναι με βάση τη δομή τους. Έτσι έχουμε τα απλά ένζυμα ή μονομερή– τα οποία αποτελούνται μόνο από πολυπεπτιδική αλυσίδα. Παράδειγμα, η πεψίνη, η θρυψίνη και η ριβονουκλεάση (Robinson, 2015). Υπάρχουν και τα σύνθετα ή ολοένζυμα τα οποία αποτελούνται από αποένζυμο (apoenzyme)– το

πρωτεϊνικό τμήμα και το συμπράγοντα (cofactor) – μη πρωτεϊνικό συστατικό, που μπορεί να είναι ιόν μετάλλου (Zn^{2+} , Mg^{+2} , Fe^{2+} κ.α.), προσθετική ομάδα (μόνιμα συνδεδεμένη π.χ. αίμη), συνένζυμο (χαλαρά συνδεδεμένο π.χ. NAD^+ , FAD, συνένζυμο A) (Bayindirli, 2010; Correa- Salgado et al., 2024; Fruk et al., 2009).

Μπορούμε να διαχωρίσουμε τα ένζυμα κατά την ενδοκυτταρική θέση τους σε ενδοκυτταρικά– που δρουν μέσα στο κύτταρο (π.χ. τα ένζυμα της γλυκόλυσης) και εξωκυτταρικά– τα οποία εκκρίνονται και δρουν εκτός κυττάρου (π.χ. πεπτικά ένζυμα) (Bayindirli, 2010). Διαχωρισμός μπορεί να γίνει κατά τον τρόπο σύνθεσης/ ενεργοποίησης. Ενεργά ως έχουν– παράγονται ήδη σε ενεργή μορφή εξ αρχής και προένζυμα (ζυμογόνα)– παράγονται σε ανενεργή μορφή και ενεργοποιούνται αργότερα, συνήθως με πρωτεόλυση (π.χ. πεψιγόνο πεψίνη, θρυψιγόνο θρυψίνη). Αυτό αποτρέπει την αυτοπέψη του κυττάρου που τα παράγει (Robinson, 2015).

Μπορούμε να τα διαχωρίσουμε και κατά την εξειδίκευση. Έτσι μπορούν να χωριστούν σε:

- Απόλυτη: ένα μόνο υπόστρωμα (ουράση ουρία)
- Σχετική: (ομάδα παρόμοιων υποστρωμάτων) π.χ. ένζυμα πέψης
- Χημικής ομάδας/ δεσμού (συγκεκριμένος τύπος δεσμού): π.χ. λιπάσες εστερικός δεσμός
- Στερεοχημική: δρουν μόνο σε ένα στερεοϊσομερές (Bayindirli, 2010).

Χωρίς τα ένζυμα, οι μεταβολικές αντιδράσεις θα γίνονταν τόσο αργά που η ζωή όπως την ξέρουμε δεν θα ήταν δυνατή. Λόγω των ιδιοτήτων τους έχουν γίνει πολλές προσπάθειες και πλέον χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιοτεχνολογία, τη φαρμακευτική, τη βιομηχανία τροφίμων και την ιατρική διάγνωση.

Κάθε ένζυμο διαθέτει μια τρισδιάστατη κοιλότητα όπου δεσμεύεται το υπόστρωμα. Το δίκτυο αλληλεπιδράσεων στο ενεργό κέντρο– δεσμοί υδρογόνου, ηλεκτροστατικές

αλληλεπιδράσεις, αλληλεπιδράσεις δίπολου– δίπολου και van der Waals– χρησιμεύει για να:

- Φέρει τα αντιδρώντα κοντά
- Τοποθετήσει το υπόστρωμα σε ευνοϊκή διαμόρφωση ώστε η αντίδραση να γίνει δυνατή
- Να σταθεροποιήσει τη μεταβατική κατάσταση, χαμηλώνοντας την ενέργεια της (O'Connell et al., 2024).

Η στερεοχημική και χημική ειδικότητα του ενεργού κέντρου καθορίζει ποια μόρια μπορεί να αναγνωρίσει το ένζυμο.

Σε αντίθεση με το κλασικό μοντέλο κλειδί– κλειδαριάς, σήμερα γνωρίζουμε ότι η ενεργός θέση προσαρμόζεται στο υπόστρωμα κατά τη δέσμευση, προκαλώντας μικρές αλλαγές στη διαμόρφωση του ενζύμου. Αυτή η επαγόμενη προσαρμογή (induced fit) δημιουργεί ακριβέστερη εφαρμογή και ευνοεί την κατάλυση. Η δυναμική αυτή συμπεριφορά– το ένζυμο μεταβαίνει από μαλακές σε σκληρά καταλυτικά ενεργές διαμορφώσεις κάτι που αποτελεί κεντρικό χαρακτηριστικό της ενζυμικής δράσης (Richard, 2019).

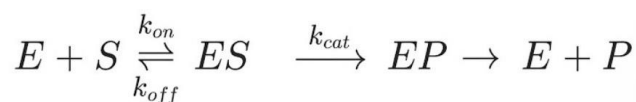
Τα ένζυμα δρουν μόνο κινητικά: δεν αλλάζουν τη σταθερά ισορροπίας K_{eq} , αλλά μειώνουν το ενεργειακό φράγμα ΔG της μεταβατικής κατάστασης (Schramm, 1998, 2018). Η αρχή Pauling– η οποία λέει ότι τα ένζυμα εξελίχθηκαν ώστε να ταιριάζουν με τη γεωμετρία της μεταβατικής κατάστασης και να τη σταθεροποιούν ισχυρότερα από ότι το υπόστρωμα στη βασική του κατάσταση– παραμένει η θεμελιώδης εξήγηση για το πως δρουν τα ένζυμα (Kraut, 1988; Schramm, 2018).

Άλλοι, συμπληρωματικοί μηχανισμοί που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε για να εξηγήσουμε τη δράση των ενζύμων είναι:

- Γενική όξινη/ βασική κατάλυση: (πλευρικές αλυσίδες His, Asp, Glu, Lys, Ser, Cys δρουν ως δότες/ δέκτες πρωτονίων).

- Ηλεκτρικά πεδία: μέσα στην πρωτεΐνη που σταθεροποιούν τη μεταβατική κατάσταση (Fried & Boxer, 2017).
- Ομοιοπολική κατάλυση: προσωρινός ομοιοπολικός δεσμός ενζύμου–υποστρώματος
- Επαγωγή τάσης (strain/ distortion): η δέσμευση παραμορφώνει το υπόστρωμα προς τη γεωμετρία του μεταβατικού συμπλόκου.

Η ελάχιστη περιγραφή ενός ενζυμικού κύκλου φαίνεται στην εικόνα 4:



Εικόνα 4. Ενζυμικός κύκλος, (Agudo- Canalejo et al., 2018; Ooka et al., 2023).

k_{on} : ταχύτητα δέσμευσης υποστρώματος στο ενεργό κέντρο

k_{off} : ταχύτητα αποδέσμευσης χωρίς μετατροπή

k_{cat} : καταλυτική σταθερά– μέγιστος αριθμός μορίων υποστρώματος που μετατρέπονται ανά ένζυμο ανά δευτερόλεπτο

Εφαρμόζοντας τη σταθερή κατάσταση στο $[ES]$ προκύπτει η εξίσωση Michaelis–Menten στην Εικόνα 5 (Ooka et al., 2023):

$$v = \frac{k_{cat}[E]_T[S]}{K_m + [S]} = \frac{V_{max}[S]}{K_m + [S]}$$

Εικόνα 5. Εξίσωση Michaelis–Menten (Ooka et al., 2023)

Όπου $K_m = (k_{off} + k_{cat})/k_{on}$ και αντικατοπτρίζει τη συγγένεια ενζύμου– υποστρώματος (χαμηλό K_m σημαίνει και υψηλή συγγένεια). Σε συνθήκες υψηλής συγκέντρωσης υποστρώματος ($[S] \gg K_m$), η ταχύτητα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή V_{max} .

Τα ένζυμα παρουσιάζουν τριπλή ειδικότητα (O'Connell et al. 2024), τη χημική– δηλαδή δρουν μόνο σε ορισμένους τύπους δεσμών, τη γεωμετρική/ στερεοχημική– διακρίνουν τα ισομερή και την αντιδραστική– καταλύουν δηλαδή μία μόνο μετατροπή (για παράδειγμα, η ADH δρα στην αιθανόλη).

Η ρύθμιση της ενζυμικής δραστηριότητας χωρίζεται σε δύο ευρείες κατηγορίες με πολύ διαφορετική χρονική κλίμακα (Wood et al., 2020).

- Χονδρικός έλεγχος (coarse control): Ελέγχει τη συγκέντρωση του ενζύμου μέσω ρύθμισης της μεταγραφής, της μετάφρασης, της ωρίμανσης, της κυτταρικής κατανομής και της ισορροπίας μεταξύ σύνθεσης/ αποικοδόμησης. Λειτουργεί σε ωριαία– ημερήσια κλίμακα (Wood et al., 2020).
- Λεπτός έλεγχος (fine control): Τροποποιεί την ενεργότητα των ήδη παραγόμενων ενζυμικών μορίων μέσα σε δευτερόλεπτα– λεπτά. Περιλαμβάνει αλλοστερική ρύθμιση, δέσμευση ρυθμιστικών μορίων και αντιστρεπτές ομοιοπολικές τροποποιήσεις (Wood et al., 2020).

Αξιοσημείωτο είναι ότι έχει αναδειχθεί και ένας μηχανισμός που ονομάζεται αλλοκαιρικός (allokairy), όπου η δραστηριότητα ενός μονομερούς ενζύμου ρυθμίζεται από τη σχετική ταχύτητα εναλλαγής της διαμόρφωσης του προς τη συγκέντρωση υποστρώματος (Wood et al., 2020).

Στα αλλοστερικά ένζυμα η δέσμευση ρυθμιστή (effector) σε μια θέση μακριά από το ενεργό κέντρο μεταβάλλει την συγγένεια και την καταλυτική ικανότητα του ενζύμου. Χαρακτηριστικά παρουσιάζουν σιγμοειδή καμπύλη ταχύτητας συναρτήσει της $[S]$, αντί της υπερβολικής Michaelis–Menten (Robinson, 2015).

Δύο είναι τα κυρίαρχα μοντέλα που χρησιμοποιούμε:

A) Μοντέλο MWC (Monod– Wyman– Changeux, 1965)– Συναινετικό/ Συμμετρίας (Changeux, 2012; Koshland & Hamadani, 2002; Tompa, 2013)

Σε αυτό το μοντέλο, το ολιγομερές βρίσκεται σε ισορροπία μεταξύ δύο προϋπάρχουσων καταστάσεων: μιας χαμηλής δραστηριότητας/ χαμηλής συγγένειας (T) και μιας υψηλής (R), με διατήρηση της συμμετρίας των υπομονάδων. Η δέσμευση του υποκαταστάτη σταθεροποιεί επιλεκτικά (conformational selection) την R– κατάσταση, οπότε αυξάνονται οι πιθανότητες δέσμευσης επόμενων υποκαταστάτων. Αυτό το σύστημα εφαρμόζεται κυρίως σε θετική συνεργατικότητα, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί δηλαδή για την αρνητική συνεργατικότητα (Koshland & Hamadani, 2002).

B) Μοντέλο KNF (Koshland– Nemethy– Filmer, 1966)– Επαγόμενης προσαρμογής/ Διαδοχικό (Koshland & Hamadani, 2002; Tompa, 2013)

Σε αυτό το σύστημα, κάθε υπομονάδα αλλάζει διαμόρφωση μόνο όταν δεσμεύει υποκαταστάτη. Η αλλαγή μιας υπομονάδας επηρεάζει τις γειτονικές μέσω αλληλεπιδράσεων, επιτρέποντας θετική ή αρνητική συνεργατικότητα (Levitzki & Koshland, 1969; Stefan & Noverre 2013). Ορισμένα εμπειρικά δεδομένα, σε μελέτη 374 δημοσιεύσεων (1980–1990) για τη συνεργατικότητα σε πρωτεΐνες, περίπου 291 περιπτώσεις θετικής και 215 περιπτώσεις αρνητικής συνεργατικότητας, δείχνοντας ότι η αρνητική συνεργατικότητα δεν είναι σπάνιο φαινόμενο (Koshland & Hamadani, 2002).

Η σιγμοειδής συμπεριφορά περιγράφεται ποσοτικά με την εξίσωση Hill στην Εικόνα 6:

$$v = \frac{V_{max}[S]^n}{K_m^n + [S]^n}$$

Εικόνα 6. Εξίσωση Hill

Όπου n είναι ο δείκτης Hill (Lipscomb & Kantrowitz, 2011; Pastra- Landis et al. 1978; Wang et al. 2020). Αν $n > 1$ έχουμε θετική συνεργατικότητα (π.χ. αιμοσφαιρίνη, ATCase χωρίς αναστολείς), αν $n < 1$ έχουμε αρνητική συνεργατικότητα. Στην ATCase οι καμπύλες

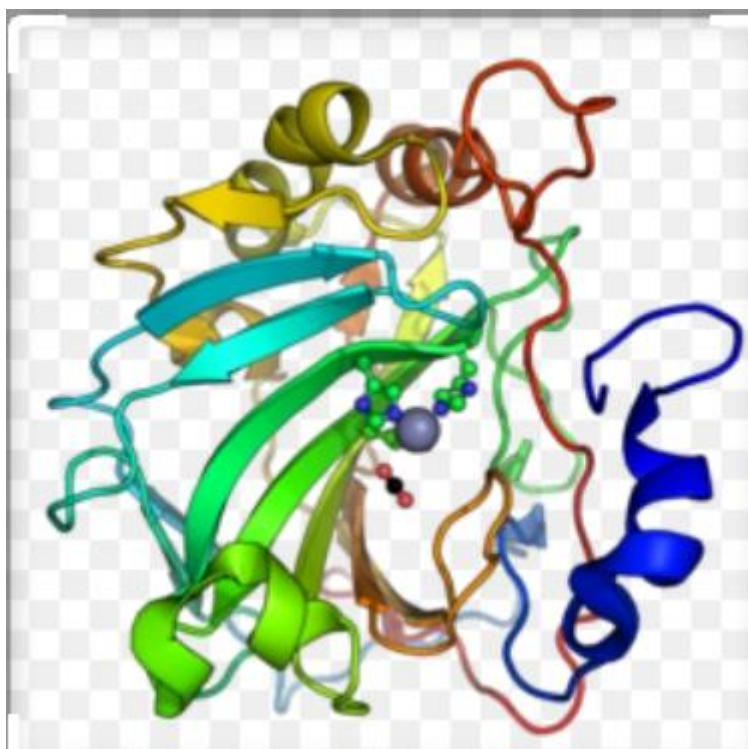
CTP και GTP δίνουν Hill coefficients <1 , γεγονός που εξηγεί γιατί δεν επιτυγχάνεται ποτέ πλήρης αναστολή με GTP/CTP ακόμη και σε τέσσερις δεσμευτικές θέσεις (Levitzki & Koshland, 1969). Αν $n=1$, επιτυγχάνεται η υπερβολική Michaelis–Menten δεν υπάρχει καμία συνεργατικότητα.

6. Καρβονική Ανυδράση

6.1 Εισαγωγή στο ένζυμο, η αντίδραση και ο μηχανισμός δράσης

Στο κεφάλαιο αυτό θα ασχοληθούμε αναλυτικά με το ένζυμο καρβονική ανυδράση (CA) και πως συμμετέχει ενεργά στις διαδικασίες δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂).

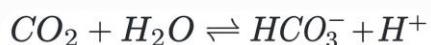
Η καρβονική ανυδράση (Εικόνα 7) (CA, EC 4.2.1.1) ανακαλύφθηκε πριν από 90 περίπου χρόνια, το 1933, από τους Meldrum και Roughton στο ανθρώπινο αίμα, κατά τη διάρκεια πειραμάτων που στόχευαν στην κατανόηση της μεταφοράς αερίων στο αίμα των σπονδυλωτών. Για δεκαετίες θεωρούνταν το πρότυπο μεταλλοένζυμο και αποτέλεσε κεντρικό εργαλείο για τη μελέτη της φυσιολογίας και βιοχημείας των μορίων/ ιόντων που δρουν ως υποστρώματα ή προϊόντα του (Supuran, 2023). Πρόκειται για ένα ευρέως διαδεδομένο μεταλλοένζυμο ψευδαργύρου, που απαντάται σε όλο το φυλογενετικό δέντρο—από αρχαία (archaea) και ευβακτήρια μέχρι φυτά και ζώα (Supuran, 2008; Supuran & Scozzafava, 2000).



Εικόνα 7. Καρβονική Ανυδράση, Wikipedia

6.2 Η αντίδραση ενυδάτωσης του CO₂

Η κύρια αντίδραση που καταλύει η καρβονική ανυδράση (CA) είναι η αναστρέψιμη ενυδάτωση των διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) που φαίνεται στην Εικόνα 8:



Εικόνα 8. Η εξίσωση ενυδάτωσης του CO₂

Αυτή η αντίδραση είναι θεμελιώδους σημασίας για τη ζωή, καθώς ρυθμίζει την ομοιόσταση του CO₂ και των διττανθρακικών σε όλους σχεδόν τους οργανισμούς (Alterio et al., 2012; Supuran, 2023). Το ένζυμο μπορεί να καταλύει και άλλες υδρολυτικές αντιδράσεις όπως η ενυδάτωση/ αφυδάτωση αλδεϋδών, η υδρόλυση εστέρων και η υδρόλυση θειοεστέρων (Supuran & Scozzafava, 2000). Η καρβονική ανυδράση κωδικοποιείται από έξι εξελικτικά μη συγγενείς γονιδιακές οικογένειες στον Πίνακα 7 (Alterio et al., 2012; Supuran, 2016):

Πίνακας 7. Συγγενείς γονιδιακές οικογένειες για CA, (Alterio et al., 2012; Supuran, 2016)

Οικογένεια	Μέταλλο στο ενεργό κέντρο	Κύρια κατανομή
α -CA	Zn	Σπονδυλωτά, βακτήρια, φυτά
β -CA	Zn	Φυτά, διάτομα, βακτήρια
γ -CA	Fe (ενεργό και με Zn/ Co)	Αρχαία, βακτήρια, φυτά
δ -CA	Zn	Διάτομα
ζ -CA	Cd	Διάτομα
η -CA	-	Πρόσφατα ανακαλυφθείσα

Αυτό αποτελεί ένα εξαιρετικό παράδειγμα συγκλίνουσας εξέλιξης, καθώς οι οικογένειες αυτές δεν μοιράζονται κοινό εξελεγκτικό πρόγονο, αλλά εκτελούν την ίδια χημική αντίδραση (Alterio et al., 2012; Supuran, 2016).

- Καταλυτικός μηχανισμός
- Δομή ενεργού κέντρου

Στις α -CA, το ενεργό κέντρο αποτελείται από ένα ιόν Zn συναρμοσμένο με τρία υπολείμματα ιστιδίνης (His94, His96, His119 στην hCA II) και ένα μόριο νερού/ ιόν υδροξειδίου. Το ιόν υδροξειδίου ($\text{Zn}^{2+} - \text{OH}^-$) είναι το ενεργό είδος που δρα ως ισχυρός πυρηνόφιλος (Alterio et al., 2012).

6.3 Μηχανισμός δράσης δύο σταδίων

Ο μηχανισμός λειτουργεί σε δύο στάδια (Alterio et al., 2012; Krishnamurthy et al., 2008).

Στάδιο 1:

Το Zn^{2+} – συνδεδεμένο υδροξείδιο επιτίθεται πυρηνόφιλα στο CO_2 . Στη συνέχεια σχηματίζεται διττανθρακικό (HCO_3^-) συνδεδεμένο στο μέταλλο. Ένα μόριο νερού εκτοπίζει το HCO_3^- από το ενεργό κέντρο.

Στάδιο 2:

Το Zn^{2+} συνδεδεμένο με νερό (H_2O) μεταφέρει ένα πρωτόνιο σε μόρια ρυθμιστικού διαλύματος. Τελικά, αναγεννάται η μορφή ψευδαργύρου– υδροξειδίου του ενζύμου.

Η καρβονική ανυδράση είναι ένας από τους πιο αποτελεσματικούς καταλύτες στη φύση (Krishnamurthy et al., 2008; Supuran, 2023). Μερικές χαρακτηριστικές τιμές k_{cat} περίπου $106\ s^{-1}$ και k_{cat}/K_M περίπου $10^8\ M/s$ που πλησιάζει το όριο του διάχυτου ελέγχου (diffusion control). Αυτή η εξαιρετική αποτελεσματικότητα την καθιστά πρότυπο για βιοφυσικές και φυσικο– οργανικές μελέτες πρωτεϊνών (Krishnamurthy et al., 2008).

Στα ανώτερα σπονδυλωτά έχουν απομονωθεί τουλάχιστον 16 διαφορετικές ισομορφές α– CA, οι οποίες κατανέμονται σε διαφορετικά υποκυτταρικά διαμερίσματα που αναφέρονται στον Πίνακα 8 (Pastorekova et al., 2004; Supuran, 2008; Supuran et al., 2002).

Πίνακας 8. 16 ισόμορφες μορφές της CA στα θηλαστικά, (Pastorekova et al., 2004; Supuran, 2008; Supuran et al., 2002)

Ισόμορφη	Εντοπισμός	Λειτουργικά χαρακτηριστικά
CA I, II, III, VII, XIII	Κυτοσολικές	Γενική ομοιόσταση pH και CO_2
CA IV, IX, XIII, XIV	Μεμβρανικές	Μεταφορά ιόντων, pH εξωκυττάρου
CA V	Μιτοχονδριακή	Γλυκονεογένεση, ουρεογένεση
CA VI	Εκκρινόμενη	Σάλιο, γάλα
CARP VIII, X, XI	Κυτοσολικές (ακαταλυτικές)	Ρυθμιστικοί ρόλοι χωρίς καταλυτική δράση

Οι καταλυτικά ενεργές ισομορφές παίζουν κρίσιμους φυσιολογικούς ρόλους (Supuran et al., 2002; Supuran & Scozzafava, 2000)

Οι καρβονικές ανυδράσες συμμετέχουν σε πλήθος θεμελιωδών βιολογικών διεργασιών (Supuran, 2008; Supuran & Scozzafava, 2000):

- Μεταφορά $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$: Μεταξύ μεταβολικών ιστών και πνευμόνων
- Ομοιοστάση pH και CO_2 : Ρύθμιση της οξεοβασικής ισορροπίας
- Έκκριση ηλεκτρολυτών: Σε διάφορους ιστούς και όργανα (π.χ. νεφροί, πάγκρεας, γαστρεντερικός σωλήνας)
- Βιοσυνθετικές αντιδράσεις: γλυκονογένεση (μέσω της πυρουβικής καρβοξυλάσης) και ουρεογένεση
- Στερέωση CO_2 : Σε φυτά και φύκια, έχοντας λειτουργία παρόμοια με αυτής της RuBisCO.
- Αναπνοή και ρύθμιση οξεοβασικής ισορροπίας (ειδικότερα η CA II στα ερυθροκύτταρα)

Η αναστολή τη καρβονική ανυδράσης αποτελεί έναν από τους πιο ενεργητικά μελετημένους φαρμακολογικούς στόχους.

6.4 Ισόμορφες και φυσιολογικοί ρόλοι

Δεδομένου ότι στα θηλαστικά υπάρχουν 16 ισόμορφες CA (εκ των οποίων οι 13 διαθέτουν καταλυτική δράση) και οι ισόμορφες αυτές εντοπίζονται σε πολλούς και διαφορετικούς ιστούς, η ισομορφικά εκλεκτική αναστολή αποτελεί κεντρικό ζήτημα της σύγχρονης φαρμακευτικής χημείας.

6.5 Ποσοτική σύγκριση Καρβονικής Ανυδράσης και Αμινών

Η ποσοτική σύγκριση μεταξύ της Καρβονικής Ανυδράσης και των συμβατικών αμινών, με κυριότερο εκπρόσωπο τη μονο αιθανολαμίνη σε διάλυμα 30 wt%, αναδεικνύει την υπεροχή του ενζύμου στην κινητική και την κατανάλωση της ενέργειας, παρά τις προκλήσεις που εξακολουθούν να υφίστανται στη σταθερότητα του. Η Καρβονική Ανυδράση αποτελεί έναν από τους ταχύτερους γνωστούς καταλύτες, λειτουργώντας κοντά στο όριο της διάχυσης, με

σταθερά καταλυτικής ενεργότητας k_{cat} που φτάνει έως $1,4 \times 10^6$ L/s για την ισόμορφη CA II. Η σταθερά ταχύτητας υδάτωσης του CO_2 ανέρχεται σε περίπου 10^5 L/s ενώ η αντίστροφη αντίδραση αφυδάτωσης (αναγέννηση) πραγματοποιείται με ταχύτητα της τάξης του 10^6 L/s σε ουδέτερο pH. Αντίθετα, η μονοαιθανολαμίνη παρουσιάζει σταθερά ταχύτητας αντίδρασης η οποία αν και θεωρείται ικανοποιητική για χημική μέθοδο, υπολείπεται κατά αρκετές τάξεις μεγέθους σε σχέση με το ένζυμο και απαιτεί την κατασκευή μεγάλων πύργων απορρόφησης (Du et al., 2025). Η κινητική υπεροχή του ενζύμου μεταφράζεται και σε βελτιωμένη χωρητικότητα φόρτισης, καθώς σε υβριδικά συστήματα με τριτοταγείς αμίνες, όπως η MDEA, η χωρητικότητα δέσμευσης μπορεί να ξεπεράσει τα 0,7 ανά mol CO_2 / mol αμίνης έναντι περίπου 0,5 mol CO_2 για καθαρό διάλυμα MEA. Η προσθήκη CA σε αργούς χημικούς διαλύτες οδηγεί σε αποδόσεις δέσμευσης που φτάνουν το 95,5 % σε πειραματικές πακτωμένες στήλες, χωρίς να απαιτούνται διαβρωτικά χημικά. Η ταχύτητα αυτής της κατάλυσης οφείλεται στη μοναδική δομή του ενεργού κέντρου του ενζύμου, το οποίο περιέχει ένα ιόν ψευδαργύρου συναρμοσμένο με τρία υπολείμματα ιστιδίνης, επιτρέποντας την πραγματοποίηση του μηχανισμού δύο σταδίων με εξαιρετική αποδοτικότητα.

6.5.2 Ενέργεια αναγέννησης

Ωστόσο, η πλέον κρίσιμη παράμετρος για τη βιομηχανική εφαρμογή είναι η ενέργεια αναγέννησης, όπου η διαφορά μεταξύ των δύο προσεγγίσεων είναι θεαματική. Η θερμότητα αναγέννησης ενός τυπικού διαλύματος MEA 30 wt% κυμαίνεται μεταξύ 3,6 και 4,2 GJ ανά τόνο δεσμευμένου CO_2 . Η ενθαλπία αντίδρασης μεταξύ CO_2 και MEA ανέρχεται σε περίπου 88 kJ/ mol, γεγονός που επιβάλλει την θέρμανση του πλούσιου σε CO_2 διαλύματος σε θερμοκρασίες 100– 120° C (Du et al., 2025). Αντίθετα, τα ενζυμικά συστήματα και ιδιαίτερα ο συνδυασμός K_2CO_3 με Καρβονική Ανυδράση, μειώνουν την απαιτούμενη θέρμανση σε περίπου 3,5 MJ/ kg CO_2 , τιμή που προσεγγίζει με αυτή των αμινών. Η μεγάλη διαφορά εντοπίζεται στην τιμή της ενθαλπίας αντίδρασης σε διαλύματα MDEA ενισχυμένα με CA, η οποία περιορίζεται στα περίπου 56 kJ/ mol. Τα ένζυμα επιτρέπουν, επίσης, τη δέσμευση σε ήπιες συνθήκες της τάξης 25– 50° C, μειώνοντας δραστικά το θερμικό φορτίο της συνολικής διεργασίας (Gladis et al., 2017). Αυτή η μείωση της τάξης του 80– 90 % στην ενέργεια αναγέννησης αποτελεί το σημαντικότερο ποσοτικό πλεονέκτημα της ενζυμικής

προσέγγισης και τον κύριο λόγο για τον οποίο η τεχνολογία αυτή εξετάζεται ως βιώσιμη εναλλακτική λύση στα πλαίσια της κλιμάκωσης των CCUS.

6.5.3 Περιβαλλοντικό αποτύπωμα και λειτουργικά χαρακτηριστικά

Πέρα από τις κινητικές και ενεργειακές παραμέτρους, οι δυο προσεγγίσεις διαφοροποιούνται σημαντικά στο περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα και στα λειτουργικά τους χαρακτηριστικά. Οι χημικές αμίνες, και ιδιαίτερα η MEA, είναι τοξικές, πτητικές και εξαιρετικά διαβρωτικές για τον εξοπλισμό, απαιτώντας την χρήση ειδικών κραμάτων ή αναστολέων διάβρωσης για την προστασία των αγωγών και των αντιδραστήρων (Khelifi et al., 2025). Επιπλέον, οι αμίνες αποικοδομούνται παρουσία O_2 και NO_x σε τοξικά υποπροϊόντα όπως οι νιτροζαμίνες, δημιουργώντας πρόσθετα περιβαλλοντικά και υγειονομικά ζητήματα (Khelifi et al., 2025). Αντίθετα, η Καρβονική Ανυδράση είναι βιοδιασπώμενη, μη τοξική και λειτουργεί σε ουδέτερο pH χωρίς να προκαλεί διάβρωση στον εξοπλισμό (Khelifi et al., 2025).

6.6 Βιομηχανικές προκλήσεις, ακινητοποίηση και μελλοντικές προοπτικές

Το κύριο μειονέκτημα του ενζύμου εντοπίζεται στην ευαισθησία του σε ακραίες θερμοκρασίες και pH, γεγονός που καθιστά αναγκαία την ακινητοποίηση του (immobilization) σε κατάλληλα υποστρώματα, προκειμένου να επιτευχθεί ο στόχος επαναχρησιμοποίησης για 100 έως 500 κύκλους και να διασφαλιστεί η οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας. Η τεχνολογική ωριμότητα επίσης διαφέρει σημαντικά. Η MEA βρίσκεται σε επίπεδο πλήρους εμπορικής ωριμότητας ενώ η ενζυμική δέσμευση βρίσκεται ακόμα σε πιλοτικό στάδιο, με δοκιμές που έχουν πραγματοποιηθεί σε πραγματικά ρεύματα καπναερίων σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας για την επικύρωση της απόδοσης της. Τέλος, η συγκριτική αξιολόγηση καταδεικνύει ότι η ενζυμική τεχνολογία δεν αποτελεί απλώς μια οικονομική εναλλακτική, αλλά μια τεχνολογία με συγκρίσιμη ή και ανώτερη ποσοτική απόδοση σε κρίσιμες παραμέτρους, όπως η ταχύτητα υδάτωσης του CO_2 από την CA II που υπερβαίνει τη MEA κατά δύο τουλάχιστον τάξεις μεγέθους, η ενέργεια αναγέννησης μειώνεται δραστικά, ενώ ταυτόχρονα εξαλείφονται οι περιβαλλοντικοί κίνδυνοι που σχετίζονται με τις χημικές αμίνες (Du et al., 2025; Plakia et al., 2025). Αυτά τα ποσοτικά δεδομένα αποτελούν τη βάση για την αυξανόμενη ερευνητική και βιομηχανική

προσοχή που συγκεντρώνει η καρβονική ανυδράση, όπου τα τελευταία έτη έχει στόχο την κλιμάκωση της τεχνολογίας σε εμπορικό επίπεδο.

Σήμερα, η αναστολή των CA χρησιμοποιείται κλινικά σε πολλές παθολογικές καταστάσεις όπως αντιγλαύκωμα, διουρητικά, αντιεπιληπτικά, ενάντια στην παχυσαρκία, αντικαρκινικά, κατά της νόσου του ύψους, κατά της ιδιοπαθούς ενδοκρανιακής υπέρτασης και ως αντί- λοιμώδη (Supuran 2016, 2023). Η συστηματική μελέτη των τελευταίων δεκαετιών— μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων X, κινητικών μετρήσεων stopped— flow και μοντελοποίησης in silico— αποκάλυψε ότι η αναστολή της καρβονικής ανυδράσης δεν πραγματοποιείται με έναν μόνο τρόπο. Έχουν περιγραφεί πέντε διαφορετικοί μηχανισμοί (Supuran 2015, 2016).

Μηχανισμός 1: Δέσμευση Ψευδαργύρου

Είναι ο κλασικότερος και πιο μελετημένος μηχανισμός. Ο αναστολέας συντονίζεται απευθείας με το καταλυτικό ιόν Zn του ενεργού κέντρου, σχηματίζοντας είτε τετραεδρική είτε τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία (Alterio et al., 2012; Supuran, 2015). Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι πιο γνωστοί αναστολείς, οι οποίοι διαθέτουν τρία δομικά στοιχεία. Το ZBG είναι ομάδα δέσμευσης του Zn^{2+} (σουλφοναμίδιο, καρβοξυλικό, υδροξυαμικό, κ.α.). Το organic scaffold είναι οργανικός σκελετός (αρωματικός ή ετεροκυκλικός). Το tail (ουρά) είναι πρόσθετη ομάδα για ρύθμιση φυσικοχημικών ιδιοτήτων και εκλεκτικότητας. Πρωταρχικός παράγοντας δέσμευσης είναι η ZBG ενώ η ουρά (tail) εισήχθη για πρώτη φορά το 1999 από την ομάδα του Supran (tail— approach) με σκοπό την τροποποίηση της εκλεκτικότητας μεταξύ ισομόρφων (Alterio et al., 2012). Έχουν ανακαλυφθεί και ορισμένες υποκατηγορίες αναστολέων του Zn.

- Σουλφοναμίδια και ισοστέρες του $R-SO_2NH_2$. Περιλαμβάνουν τα κλασσικά κλινικά φάρμακα ακεταζολαμίδη, μεθαζολαμίδη και δορζολαμίδη. Ως ισοστερείς λειτουργούν οι σουλφαμάτες και τα σουλφαμίδια. Κατά βάση αποτελούν τον σημαντικότερο παράγοντα για την παραγωγή νέων φαρμάκων (Carta et al., 2011; Supuran, 2015).
- Διθειοκαρβαμικά (Dithiocarbamates, $R-NH-CS_2^-$) Αποτελούν ισχυρούς αναστολείς in vitro, με αντιγλαυκωματική δράση in vivo. Η ομάδα CS_2^- συντονίζεται αποτελεσματικά με το Zn^{2+} σε τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία (Carta et al., 2011).

- Καρβοξυλικά, υδροξαμικά, ξανθικά και ανόργανα ιόντα

Περιλαμβάνουν κυανιούχο (CN^-), αζίδιο (N_3^-), θεικυανικό (SCN^-), υδροθειούχο (HS^-) κ. α. (Alterio et al., 2012; Supuran, 2015).

Μηχανισμός 2: Δέσμευση στο μόριο του νερού/ υδροξειδίου— Συναρμονισμένο στον Zn

Ο αναστολέας δεν δεσμεύεται απευθείας στο μέταλλο αλλά αγκυροβολεί στο μόριο του νερού (H_2O) ή στο ιόν υδροξειδίου (OH^-), $\text{Zn}^{2+} - \text{OH}^- / \text{H}_2\text{O}$. Αυτό είναι συναρμονισμένο στο ενεργό κέντρο (Supuran, 2015, 2016). Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι φαινόλες και τα παράγωγά τους, τα καρβοξυλικά οξέα, οι πολυαμίνες (π.χ. η σπερμίνη), οι 2-θειοξοκουμαρίνες, οι σουλφοκουμαρίνες (Supuran 2015, 2016).

Μηχανισμός 3: Απόφραξη της εισόδου του ενεργού κέντρου

Αυτή η καινοτόμος κατηγορία περιλαμβάνει τις κουμαρίνες και τα ισοστερή τους. Αυτά τα μόρια δεν δρουν ως κλασικοί αναστολείς αλλά ως προφάρμακα (prodrugs). Η κουμαρίνη υδρολύεται ενζυμικά (μέσω εστεράσης) στο ενεργό κέντρο προς cis- υδροξυ- κινναμωμικό οξύ (trans ή 2- υδροξυ- 3- φαινυλο- προπενικό οξύ). Το προϊόν αυτό δεσμεύεται στην είσοδο του ενεργού κέντρου, εμποδίζοντας στερικά την πρόσβαση του υποστρώματος (Carta et al., 2011; Supuran, 2015, 2016). Ενδιαφέρον έχει ότι η θέση δέσμευσης των κουμαρινών συμπίπτει με τη θέση της δέσμευσης των ενεργοποιητών της CA.

Μηχανισμός 4: Δέσμευση εκτός ενεργού κέντρου

Ορισμένα μόρια αναστέλλουν την CA συνδεόμενα σε θέση εκτός της κοιλότητας του ενεργού κέντρου. Αρχικά, πιστεύαμε ότι περιορίζονταν σε έναν τύπο, ένα παράγωγο καρβοξυλικού οξέος (Supuran, 2015). Η πρώτη κρυσταλλογραφική τεκμηρίωση αυτού του τρόπου αναστολής προήλθε από τη μελέτη του συμπλόκου της hCA II με το 2-βενζυλοσουλφινυλοβενζοϊκό οξύ, όπου το καρβοξυλικό παράγωγο προσδένεται σε θέση που βρίσκεται στην επιφάνεια του ενζύμου και όχι εντός της κοιλότητας του ενεργού κέντρου (D'Ambrosio et al., 2014). Σύμφωνα με την επικρατούσα υπόθεση, η δέσμευση σε αυτή την επιφανειακή θέση παρεμποδίζει τη μετακίνηση του υπολείμματος His64 — που διαδραματίζει κεντρικό ρόλο στον μηχανισμό μεταφοράς πρωτονίου — προς τη διαμόρφωση «out», εμποδίζοντας έτσι την αναγέννηση του πυρηνόφιλου υδροξυλίου που

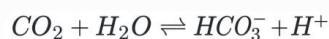
απαιτείται για τον καταλυτικό κύκλο (Lomelino & McKenna, 2019). Μεταγενέστερες δομικές μελέτες επέκτειναν τον κατάλογο των ενώσεων που εντάσσονται στον ίδιο μηχανισμό, συμπεριλαμβάνοντας πρόσθετα καρβοξυλικά παράγωγα όπως το νικοτινικό και το φερουλικό οξύ (Lomelino & McKenna, 2019).

Μηχανισμός 5: Άγνωστος μηχανισμός

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν δευτερογενή/ τριτογενή σουλφοναμίδια (π.χ. $R-SO_2NHR'$ και $R-SO_2NR'R''$). Φάρμακα όπως η ιματινίμπη (imatinib) και η νιλοτινίμπη (nilotinib), που θεωρείται ότι αναστέλλουν την CA δεν έχουν σαφή μηχανισμό (Supuran, 2015, 2016). Τα πρώτα σουλφοναμιδικά χρησιμοποιούνται εδώ και περισσότερα από πενήντα χρόνια στην κλινική πράξη (Carta et al., 2011; Supuran, 2016). Τα κλασσικά αυτά φάρμακα είναι ισχυροί αναστολείς αλλά πάσχουν και από ένα σημαντικό μειονέκτημα, την αδυναμία εκλεκτικής αναστολής μεταξύ των 13 καταλυτικά ενεργών ισόμορφων (Alterio et al., 2012; Carta et al., 2011).

Οι κλασσικοί αναστολείς (κυρίως τα σουλφοναμίδια) αναστέλλουν μη εκλεκτικά πολλές ισόμορφες της καρβονικής ανυδράσης (CA) ταυτόχρονα. Δεδομένου ότι οι ισόμορφες κατανέμονται σε πολλούς ιστούς (γαστρεντερικός, αναπαραγωγικό σύστημα, νευρικό σύστημα, νεφροί, πνεύμονες, δέρμα, οφθαλμοί), η μη εκλεκτική αναστολή οδηγεί σε παρενέργειες (Carta et al., 2011; Supuran, 2016). Η στρατηγική ουράς (tail approach) αναπτύχθηκε το 1999 από την ομάδα του Supuran συνίσταται στην εισαγωγή χημικών τροποποιήσεων στο αρωματικό ή ετεροκυκλικό σκελετό με σκοπό τη ρύθμιση της υδατοδιαλυτότητας, τη ρύθμιση της λιποφιλικότητας, τη ρύθμιση της αδιαπεραστότητας μεμβρανών και τις αλληλεπιδράσεις με ειδικά αμινοξέα στην κοιλότητα του ενεργού κέντρου (Alterio et al., 2012; Bozdag et al., 2019). Τα σημεία που επιτυγχάνεται η εκλεκτικότητα περιλαμβάνουν τις ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις (favorable interactions) με ιδιαίτερα αμινοξέα κάποιων ισομόρφων και τις στερικές συγκρούσεις (clashes) με αμινοξέα επίσης άλλων ισομόρφων (Alterio et al., 2012). Η ουρεΐδομάδα ($-NH-CO-NH-$) αποδείχτηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική: λόγω της ευκαμψίας της, επιτρέπει σε ολόκληρο το μόριο να προσαρμόζεται καλύτερα στην κοιλότητα του ενεργού κέντρου, μεγιστοποιώντας τις αλληλεπιδράσεις με συγκεκριμένα αμινοξέα (Angeli et al., 2020; Bozdag et al., 2019).

Αυτά ήταν μερικές γενικές πληροφορίες για το ένζυμο της καρβονικής ανυδράσης. Ας επικεντρωθούμε τώρα στην χρήση της καρβονικής ανυδράσης (CA) στη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Η καρβονική ανυδράση λόγω του ιόντος Zn που περιέχει στο ενεργό κέντρο, καταλύει την αντιστρεπτή ενυδάτωση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) σε διττανθρακικό:



Ο μηχανισμός δράσης της καρβονικής ανυδράσης (CA) ακολουθεί ένα μοντέλο “ping-pong” δύο σταδίων (Kim et al., 2020; Krishnamurthy et al., 2008; Maupin et al., 2009).

Στάδιο Α: Ενυδάτωση του CO₂ (μετατροπή σε διττανθρακικά HCO₃⁻)

Βήμα 1ο– Το CO₂ δεν συντονίζεται απευθείας με το Zn²⁺ αλλά δεσμεύεται ασθενώς (K_d περίπου 100mM) σε μια υδρόφοβη περιοχή 3–4 Å μακριά από το μεταλλικό σύμπλοκο (Krishnamurthy et al., 2008). Δέσμευση CO₂

Βήμα 2ο– Το Zn²⁺ – δεσμευμένο υδροξείδιο (OH⁻) επιτίθεται πυρηνόφιλα στο άτομο άνθρακα του CO₂. Η Thr199 ευθυγραμμίζει τα μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων του OH⁻ ώστε η επίθεση να είναι στερεοχημικά βέλτιστη (Krishnamurthy et al., 2008; Sjoblom et al., 2009). Η ενεργειακή παρεμπόδιση αυτού του βήματος είναι περίπου 4.4 kcal/mol με έκλιση περίπου 0,8 kcal/mol (Fu et al., 2021). Πυρηνόφιλη επίθεση.

Βήμα 3ο– Το προϊόν HCO₃⁻ συνδέεται με το Zn²⁺ σε τρόπο μονοοδοντικό (monodentate) και η ομάδα –OH αλληλεπιδρά με δεσμό υδρογόνου (H) με τη Thr199, κάτι που αποδυναμώνει τη σύνδεση και διευκολύνει την ταχεία απομάκρυνση. Σχηματισμός δεσμευμένου διττανθρακικού (Kim et al., 2020).

Βήμα 4ο– Το HCO₃⁻ απομακρύνεται και αντικαθίσταται από ένα νέο μόριο νερού που εισέρχεται μέσω της εισόδου (entrance conduit). Το ένζυμο περνά στην ανενεργό μορφή με νερό δεσμευμένο στο Zn²⁺ (Gladis et al., 2017; Kim et al., 2020). Αντικατάσταση με νερό

Στάδιο Β: Αναγέννηση (μεταφορά πρωτονίου, rate– limiting)

Βήμα 5ο– Αυτό το βήμα είναι το καθοριστικό της ταχύτητας (rate– limiting) του συνολικού κύκλου (Fu et al., 2021; Krishnamurthy et al., 2008) . Το πρωτόνιο μεταφέρεται μέσω

αλυσίδας υδρογονοδεσμικών μορίων νερού: $WZn \rightarrow W1 \rightarrow W2 \rightarrow His64in \rightarrow His64out \rightarrow$ διαλύτης

Η αλυσίδα περιλαμβάνει 2–3 ενδιάμεσα μόρια νερού (Gladis et al., 2017; Kim et al., 2020).

Βήμα 6ο– Η His64 μεταβαίνει από την in (προς το εσωτερικό) στην out (προς τον διαλύτη) διαμόρφωση, παραδίδοντας το πρωτόνιο σε ρυθμιστικά μόρια (buffers) του διαλύτη (Fu et al., 2021; Krishnamurthy et al., 2008). Σε βιομηχανικές εφαρμογές δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), όπου η συγκέντρωση διαλύτη είναι της τάξης περίπου 1M, το βήμα περιορισμού ταχύτητας είναι η μεταφορά πρωτονίου στη λειτουργική ομάδα PC (Gladis et al., 2017).

Βήμα 7ο– Η αφαίρεση του πρωτονίου αναγεννά τη δραστική μορφή $Zn^{2+} - OH^-$ έτοιμη για νέο κύκλο. Η συνολική ενεργειακή έκταση ολόκληρου του ενζυμικού κύκλου είναι 10,4 kcal/ mol με συνολική ενθαλπική μεταβολή – 6,5 kcal/ mol (Fu et al., 2021).

Η καρβονική ανυδράση είναι από τα ταχύτερα ένζυμα που είναι γνωστά στη φύση. Ο αριθμός των καταλυτικών κύκλων φτάνει περίπου τα 10^6 s. Η σταθερά δεύτερης τάξης kcat/ $K \times M$ πλησιάζει το όριο διάχυσης περίπου $10^8 M^{-1}/s$ (Boone et al., 2013; Krishnamurthy et al., 2008). Η αντίδραση αφυδάτωσης μπορεί να φτάσει ακόμα και ρυθμούς $10^{10} L/s$ (Brunk & Rothilberger, 2015). Αυτή η εξαιρετικά υψηλή ταχύτητα είναι απαραίτητη για τις βιολογικές διεργασίες που εξαρτώνται από τη γρήγορη εναλλαγή μεταξύ CO_2 και HCO_3^- . Η συνεχής αύξηση των ατμοσφαιρικών εκπομπών CO_2 , κυρίως λόγω της καύσης ορυκτών καυσίμων, καθιστά την ανάπτυξη αποδοτικών τεχνολογιών δέσμευσης άνθρακα επιτακτική. Η καρβονική ανυδράση (CA) θεωρείται φυσικός καταλύτης για τις διεργασίες Carbon Capture, Utilization and Storage, επειδή επιταχύνει δραματικά την ενυδάτωση του CO_2 σε διττανθρακικό.

Η συνεχής αύξηση των ατμοσφαιρικών εκπομπών CO_2 , κυρίως λόγω της καύσης ορυκτών καυσίμων, καθιστά την ανάπτυξη αποδοτικών τεχνολογιών δέσμευσης άνθρακα επιτακτική. Η καρβονική ανυδράση (CA) θεωρείται φυσικός καταλύτης για τις διεργασίες Carbon Capture, Utilization and Storage, επειδή επιταχύνει δραματικά την ενυδάτωση του CO_2 σε διττανθρακικό (Bose & Satyanarayana, 2017; Ding et al., 2025).

6.6.1 Κινητική υπεροχή του ενζύμου

Η χρήση της καρβονικής ανυδράσης (CA) ως βιοκαταλύτη έχει τα πλεονεκτήματα της. Επιτυγχάνουμε την επιτάχυνση της κινητικής της αντίδρασης (ο ρυθμός ενυδάτωσης είναι περίπου 10^5 L/s, ο ρυθμός αφυδάτωσης είναι 10^6 L/s σε $\text{pH} = 7$) (Fu et al., 2018). Επιτυγχάνεται η μείωση κατανάλωσης ενέργειας κατά την αναγέννηση του διαλύτη (σε σύγκριση με την μεθανολαμίνη MEA) (Chao et al., 2020). Τέλος, παρατηρείται ενίσχυση της απόδοσης της απορρόφησης του CO_2 σε διαλύματα MDEA (Yong et al., 2014). Έχουν αναπτυχθεί μοντέλα μαζικής μεταφοράς για συγκεντρώσεις ενζύμου έως 8.5 g/L θερμοκρασίες 298–328 K και μερικές πιέσεις του CO_2 έως 50 kPa (Gladis et al., 2017). Οι μεμβράνες οπών έχουν αναδειχθεί τα τελευταία χρόνια ως ιδιαίτερα εκλυστική εναλλακτική λύση έναντι των κλασικών στηλών απορρόφησης για τη δέσμευση του CO_2 , καθώς λειτουργούν ως φυσικό φράγμα μεταξύ της αέριας και της υγρής φάσης, προσφέροντας υψηλό λόγο επιφάνειας προς όγκο και ανεξάρτητες παροχές ροής χωρίς φαινόμενα πλημμύρας ή αποφόρτισης (Zaidiza et al., 2017). Στην πρόσφατη μελέτη των Khelifi et al., 2025 η τεχνολογία HFMC συνδυάστηκε με n-μεθυλοδιαιθανολαμίνη και ανθρώπινη καρβονική ανυδράση τύπου II (hCA II), αξιοποιώντας τα πλεονεκτήματα κάθε συστατικού. Η επιλογή της MDEA έναντι πρωτοταγών και δευτεροταγών αμινών βασίζεται σε συγκεκριμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά, όπως η υψηλότερη ικανότητα φόρτισης CO_2 , χαμηλότερη ενθαλπία αντίδρασης (άρα μικρότερη ενέργεια αναγέννησης), μειωμένη διαβρωτικότητα και πτητικότητα, καθώς και χαμηλότερη τοξικότητα των προϊόντων αποικοδόμησης (Ciftja et al., 2013; Mota- Martinez, 2017). Το τελευταίο ειδικά είναι κρίσιμο δεδομένου ότι το 70 – 80% της συνολικής ενέργειας σε μια διεργασία απορρόφησης–εκρόφησης καταναλώνεται κατά το στάδιο της αναγέννησης (Chao et al., 2020). Το βασικό μειονέκτημα των τριτοταγών αμινών–η βραδύτερη κινητική αντίδρασης–αντιμετωπίζεται εδώ μέσω της ενζυμικής ενίσχυσης (Yong et al., 2014). Η hCA II δεν τροποποιεί τις φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλύτη αμίνης, αλλά επιταχύνει σημαντικά τον ρυθμό αντίδρασης, καταλύοντας την ενυδάτωση του CO_2 –δηλαδή το στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό (rate–determining step) στην απορρόφηση από MDEA (Liu et al., 2017). Στον κύκλο του ενζύμου, το CO_2 διαχέεται στο ενεργό κέντρο και αντιδρά με τη μορφή EZnOH –σχηματίζοντας το ενδιάμεσο $\text{EZnOH}^- - \text{CO}_2$, το οποίο μετατρέπεται ταχέως σε σύμπλοκο EZnHCO_3^- . Έπειτα, το διττανθρακικό (HCO_3^-) απελευθερώνεται στο διάλυμα και ένα μόριο νερού αντικαθιστά τη θέση στο Zn, σχηματίζοντας EZnHCO_3^- (Krishnamurthy et al.,

2008). Έπειτα, το διττανθρακικό (HCO_3^-) απελευθερώνεται στο διάλυμα και ένα μόριο νερού αντικαθιστά τη θέση στο Zn, σχηματίζοντας EZnH_2O (Kim et al., 2020). Η αναγέννηση της ενεργού μορφής EZnOH^- ολοκληρώνεται με μεταφορά πρωτονίου από το νερό, μέσω μιας βάσης (B), η οποία μπορεί να είναι είτε OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- ή αλκαλοναμίνη (Maurin et al., 2009).

Αυτός ο καταλυτικός κύκλος διατηρεί ισχυρή διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ αέριας και υγρής φάσης, τροφοδοτώντας τη μεταφορά μάζας. Η ολική κινητική σταθερά του συστήματος με MDEA και hCA II εκφράζεται ως: $K_{\text{ov}} = k_e \times \text{CCA} + k_{\text{MDEA}} \times \text{CMDEA}$ Όπου k_e περίπου $1620 \text{ m}^3/(\text{kg} \times \text{s})$ αποτελεί ψευδοπρώτης τάξεως κινητική σταθερά, προσδιορισμένη πειραματικά για περιοχή $\text{CCA} = 0-250 \text{ g/m}^3$ στους 298 K (Gladis et al., 2017). Οι επιμέρους κινητικές σταθερές δίνονται από τις σχέσεις: $K_{\text{CA}} = 5,707 \times 10^{12} \times \exp(-6088/T) \times \text{CCA}$ $K_{\text{MDEA}} = 8,741 \times 10^{12} \times \exp(-8625/T) \times \text{CMDEA}$ Έτσι, καθίσταται σαφής η εξάρτηση και των δύο σταθερών από τη θερμοκρασία (Gladis et al., 2017; Liu et al., 2017). Για τη μελέτη αναπτύχθηκε ένα δισδιάστατο μαθηματικό μοντέλο σε πεπερασμένα στοιχεία, το οποίο επιλύθηκε με το λογισμικό COMSOL Multiphysics 5.4. Η προσομοίωση υιοθέτησε αντί- ροή μεταξύ αερίου (κέλυφος) και υγρού (σωλήνας), υδρόφοβη μεμβράνη πολυβινυλιδενοφθορίου σε μη- υγρή διαμόρφωση και ισοθερμοκρασιακές συνθήκες στους 298 K (Khelifi et al., 2025). Οι βασικοί παράμετροι της μονάδας και οι φυσικοχημικές σταθερές του μοντέλου συγκεντρώνονται και παρακάτω στον Πίνακα 9 (Khelifi et al., 2025):

Πίνακας 9. Οι παράμετροι της μονάδας και οι φυσικοχημικές σταθερές του μοντέλου, (Khelifi et al., 2025)

Παράμετρος	Τιμή	Μονάδα
Μήκος ίνας (L)	0,210	m
Αριθμός ινών (N)	11	-
Εσωτερική διάμετρος ίνας (D1)	$4,2 \times 10^{-4}$	m
Εξωτερική διάμετρος ίνας (D2)	11×10^{-4}	m

Εσωτερική διάμετρος ίνας (D3)	8×10^{-3}	m
Πάχος μεμβράνης (δ)	$3,4 \times 10^{-4}$	m
Πορώδες (ε)	0,4585	-
Στρεβλότητα (τ)	5,14	-
Συντελεστής Henry (m)	0,891	-
D_CO2, shell	$1,39 \times 10^{-5}$	m ² /s
D_CO2, Tube	$1,45 \times 10^{-9}$	m ² /s
D_CO2, Membrane	D_CO2, shell x (ε/τ)	m ² /s

Η διάχυση στους πόρους της μεμβράνης προκύπτει από $DCO_2 \text{ membrane} = \varepsilon \times DCO_2 \text{ shell}/\tau$ ενώ ο ρυθμός αντίδρασης περιγράφεται από τρεις παράλληλες αντιδράσεις: με τριτοταγή αμίνη (R1), με OH^- (R2) και με H_2O (R3) (Khelifi et al., 2025). Υπό τις τυπικές συνθήκες λειτουργίας (pH 9–11 για MDEA 0,5–1,5 kmol/m³), οι αντιδράσεις R2 και R3 καθίστανται αμελητέες μετά την αρχική φάση φόρτισης, οπότε η συνολική σταθερά κον περίπου ίσο με kam (Gladis et al., 2017; Khelifi et al., 2025). Η επικύρωση του μοντέλου πραγματοποιήθηκε με σύγκριση προς πειραματικά δεδομένα των Cao et al., 2021 δίνοντας μέση απόλυτη σχετική απόκλιση AARD = 10,6% – τιμή κάτω από το όριο αποδοχής του 20% επιβεβαιώνοντας την αξιοπιστία του (Khelifi et al., 2025). Το κεντρικό αποτέλεσμα της μελέτης είναι ότι η προσθήκη 5mg/L hCA II σε διάλυμα 5 wt% MDEA αυξάνει την απόδοση απορρόφησης CO_2 από 42,28% σε 76,88%– δηλαδή ενίσχυση κατά 34%. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι ότι η ίδια σύνθεση (5wt% MDEA και hCA II) υπερέρχει ακόμη και διαλύματος 20 wt% MDEA χωρίς ένζυμο, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ενζυμική ενίσχυση επιτρέπει σημαντική μείωση της ποσότητας αμίνης– με ό,τι αυτό συνεπάγεται για το λειτουργικό κόστος και την περιβαλλοντική επίπτωση (Khelifi et al., 2025). Η αύξηση της παροχής αερίου από 10 σε 40 mL/min μειώνει την απόδοση, λόγω βραχύτερου χρόνου παραμονής του CO_2 στη μονάδα (Khelifi et al., 2025). Πιο συγκεκριμένα, για διάλυμα 5wt% MDEA: μετατροπή από 76,90% σε 31,31%, για 10 wt%: μετατροπή από 78,26% σε 32,67%, για 20 wt%: μετατροπή από 80,60% σε 35,01%. Η επίδραση της συγκέντρωσης

MDEA ανέρχεται μόλις σε περίπου 2% όταν το ένζυμο είναι παρόν. Αντίθετα, η αύξηση της παροχής υγρού ενισχύει την απορρόφηση, λόγω μεγαλύτερης επιφάνειας επαφής και μειωμένου πάχους οριακού στρώματος. Πιο συγκεκριμένα, για διάλυμα 5 wt% MDEA: μετατροπή από 76,90% σε 84,77%, για 10 wt%: μετατροπή από 78,26% σε 85,43%, για 20 wt%: μετατροπή από 80,60% σε 86,73% (για παροχή 10–40 mL/ min). Η αύξηση του πορώδους από 0,2 σε 0,8 προσφέρει μέτρια βελτίωση (5 wt%: από 73,23% σε 78,50%, 10 wt%: από 74,54% σε 79,81%, 20 wt%: από 76,78% σε 82,01%). Η μεγαλύτερη κενότητα ενισχύει τη διάχυση του CO₂ στους πόρους και βελτιώνει τη συνολική μεταφορά μάζας, χωρίς όμως δραστική αλλαγή. Η αύξηση του αριθμού των ινών από 5 σε 24 αυξάνει δραστικά την απόδοση— σε 5 wt% MDEA, από 28,46% σε 99,98%— μέσω αύξησης της διαθέσιμης επιφάνειας μεταφοράς μάζας. Σημειώνεται ότι υπάρχει πρακτικό όριο, όταν η εξωτερική ακτίνα της δέσμης ινών γίνει μικρότερη από την εσωτερική ακτίνα του κελύφους, η γεωμετρία καθίσταται μη ρεαλιστική. Η αύξηση του μήκους ίνας από 15 σε 35 cm παρατείνει τον χρόνο επαφής αερίου— υγρού και βελτιώνει σημαντικά την απόδοση: για 5 wt% έχουμε μετατροπή από 64,92% σε 91,31%, για 10 wt% έχουμε μετατροπή από 66,48% σε 92,74% και για 20 wt% έχουμε μετατροπή από 69,01% σε 94,04%. Η αύξηση του πάχους μεμβράνης από $2,4 \times 10^{-4}$ σε $5,4 \times 10^{-4}$ m μειώνει την απόδοση κατά περίπου 3% κατά μέσο όρο, λόγω αυξημένης αντίστασης διάχυσης. Για 5wt% έχουμε μείωση από 77,43% σε 75,12%, για 10 wt% έχουμε μείωση από 78,95% σε 76,12% και για 20 wt% έχουμε μείωση από 81,25% σε 77,93%. Η σύγκριση μεταξύ MDEA απλής και MDEA ενισχυμένης με hCA II σε ίδια συγκέντρωση (5 wt%) δείχνει ότι η παρουσία του ενζύμου ενισχύει σημαντικά τη βαθμίδωση συγκέντρωσης CO₂ μεταξύ κελύφους και σωλήνα, επιταχύνοντας τη μεταφορά μάζας. Αυτό ενισχύει την άποψη ότι η καρβονική ανυδράση μπορεί να λειτουργήσει ως ενεργειακά αποδοτικός κινητήριος μοχλός για συστήματα μεμβρανών, ιδίως σε συνδυασμό με τριτοταγείς αμίνες χαμηλής ενθαλπίας, όπου η ανάγκη για ενίσχυση του ρυθμού αντίδρασης είναι κρίσιμη (Chao et al., 2020; Yong et al., 2014).

Γνωρίζουμε ότι η καρβονική ανυδράση αποτελεί ένα από τα ταχύτερα ένζυμα στη φύση (Boone et al., 2013). Παρά την εξαιρετική καταλυτική της δράση, η πρακτική εφαρμογή της σε βιομηχανικές διεργασίες μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα παρεμποδίζεται σημαντικά (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023). Οι περιορισμοί της καρβονικής ανυδράσης στη βιομηχανική αξιοποίηση της σχετίζονται τόσο με εγγενείς ιδιότητες του ενζύμου όσο και με τις απαιτητικές συνθήκες των βιομηχανικών διεργασιών (Maciel et al.,

2022; Zolotareva, 2023). Η χαμηλή σταθερότητα και η πτωχή δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης αποτελούν τους πιο θεμελιώδεις περιορισμούς (Kim et al., 2017; Zolotareva, 2023). Η ελεύθερη (μη ακινητοποιημένη) μορφή του ενζύμου παρουσιάζει σημαντική απώλεια δραστηριότητας υπό τις συνθήκες που επικρατούν σε πραγματικές βιομηχανικές εφαρμογές (Zhang et al., 2013). Για παράδειγμα, ενώ η ακινητοποιημένη CA διατηρεί 56– 88 % της αρχικής δραστηριότητας της σε διάλυμα K_2CO_3 / $KHCO_3$ για εξήντα (60) μέρες στους $50^\circ C$, η ελεύθερη μορφή διατηρεί μόνο περίπου 30% υπό τις ίδιες συνθήκες (Zhang et al., 2013). Η βιομηχανική αξιοποίηση προϋποθέτει τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του ενζύμου 100– 500 φορές με διατηρημένη δραστηριότητα– στόχος που ακόμη δεν έχει επιτευχθεί πλήρως (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023). Το υψηλό κόστος παραγωγής της καρβονικής ανυδράσης (CA) αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους ανασταλτικούς παράγοντες για τη βιομηχανική της εφαρμογή (Ding et al., 2025; Maciel et al., 2022). Η παραγωγή του ενζύμου σε βιομηχανική κλίμακα απαιτεί σημαντικές επενδύσεις, ενώ η τροποποίηση του μέσω πρωτεϊνικής μηχανικής– αν και βελτιώνει την απόδοση– αυξάνει κι άλλο το κόστος (Alvizo et al., 2014; Mao et al., 2024; Pollegioni & Molla, 2025) . Η οικονομική βιωσιμότητα της ενζυμικής δέσμευσης CO_2 εξαρτάται κρίσιμα από τη μείωση αυτού του κόστους μέσω της ανάπτυξης οικονομικότερων μεθόδων παραγωγής και της αύξησης της διάρκειας της ζωής του ενζύμου (Ding et al., 2025; Zolotareva, 2023). Αν και η καρβονική ανυδράση (CA) είναι ένα από τα ταχύτερα ένζυμα στη φύση, η καταλυτική τους δραστηριότητα μειώνεται σημαντικά υπό τις ακραίες συνθήκες που επικρατούν σε βιομηχανικά περιβάλλοντα– υψηλές θερμοκρασίες, ακραία pH και παρουσία χημικών αναστολέων (Ding et al., 2025; Kim et al., 2017; Zolotareva, 2023) . Αυτή η ασυμφωνία μεταξύ της εγγενούς δραστηριότητας και της λειτουργικής απόδοσης υπό πραγματικές συνθήκες αποτελεί σημαντικό τεχνολογικό εμπόδιο (Zolotareva, 2023). Η καρβονική ανυδράση (CA) παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία στη θερμοκρασία, γεγονός που περιορίζει τη χρήση της σε διεργασίες όπου αναπόφευκτα επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες, όπως τα καυσαέρια θερμοηλεκτρικών σταθμών (Chao et al., 2020; Zolotareva, 2023). Αν και ορισμένα θερμοσταθερά ένζυμα– όπως η τροποποιημένη β– CA από *Desulfonivibrio vulgaris*– μπορούν να διατηρήσουν δραστηριότητα σε υψηλές θερμοκρασίες έως και $107^\circ C$ σε διάλυμα αμίνης 4.2 M ($pH > 10$), τα περισσότερα μεσόφιλα ένζυμα αδρανοποιούνται γρήγορα σε τέτοιες συνθήκες (Alvizo et al., 2014; Mao et al., 2024). Η καύση ορυκτών καυσίμων παράγει, πέραν του CO_2 και οξείδια του αζώτου και του θείου τα οποία στο υδάτινο περιβάλλον σχηματίζουν νιτρικά, νιτρώδη, θειικά και

θειώδη ιόντα (Bond et al., 2001; Chao et al., 2020; Zolotareva, 2023). Πρόκειται για ισχυρούς αναστολείς της ενζυμικής δραστηριότητας (Zolotareva, 2023). Η ενζυμική δραστηριότητα της ανθρώπινης hCA II αναστέλλεται μόνο ελαφρώς από NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , HSO_3^- (Zolotareva, 2023). Αντίθετα, η PfCA από *P. fragi* αποδείχθηκε πολύ πιο ευαίσθητη σε αυτά τα ανιόντα (Bose & Satyanarayana, 2017; Zolotareva, 2023). Οι φυτικές β-καρβονικές ανυδράσες είναι πιο ευαίσθητες στα βαρέα μέταλλα σε σύγκριση με τις ζωικές α-CA (Zolotareva, 2023). Απώλεια της δραστηριότητας της CA παρατηρείται μόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις NO και SO₂, γεγονός που μπορεί να μετριαστεί με κατάλληλα ρυθμιστικά διαλύματα (Bond et al, 2001; Sharma et al., 2023). Η παρουσία αυτών των αναστολέων όχι μόνο μειώνει τη δραστηριότητα, αλλά αλλάζει σημαντικά το pH των ενζυμικών προσδιορισμών, καθιστώντας δυσκολότερη τη βελτιστοποίηση και τον έλεγχο της διεργασίας (Antonopoulou et al., 2025). Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι κατευθυνόμενης εξέλιξης (directed evolution) για τη δημιουργία μεταλλαγμένων καρβονικών ανυδράσεων (CA) με αυξημένη αντίσταση σε προσμίξεις καυσαερίων (Alvizo et al., 2014; Antonopoulou et al., 2025).

Οι περιορισμοί που σχετίζονται με την ανάκτηση και ανακυκλωσιμότητα του ενζύμου παραμένουν σημαντικό πρόβλημα στον τομέα, επηρεάζοντας την οικονομική αποδοτικότητα (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023). Στα ομογενή συστήματα, ο διαχωρισμός του ενζύμου από το μείγμα αντίδρασης είναι δαπανηρός και χρονοβόρος, ενώ η απώλεια του ενζύμου κατά την ανάκτηση μειώνει την συνολική απόδοση (Zolotareva, 2023). Αν και η ακινητοποίηση αποτελεί την βασικότερη στρατηγική αντιμετώπισης των παραπάνω, η ίδια η διαδικασία της ακινητοποίησης μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση της ενζυμικής δραστηριότητας (Kim et al., 2017; Zolotareva, 2023). Πολλές μέθοδοι απαιτούν ακραίες συνθήκες και μακροχρόνιες περιόδους προετοιμασίας, γεγονός που οδηγεί γενικά σε σοβαρή μείωση της δραστηριότητας και χαμηλή απόδοση ακινητοποίησης. Επιπλέον, η ακινητοποίηση μπορεί να οδηγεί σε ανεπιθύμητη απελευθέρωση του ενζύμου στην επιφάνεια του αντιδραστήρα κατά τη λειτουργία (Zolotareva, 2023).

Για την ακινητοποίηση της καρβονικής ανυδράσης έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί τρεις κύριες στρατηγικές, η φυσική παγίδευση (encapsulation/ entrapment), η ομοιοπολική σύνδεση (covalent binding) και η προσρόφηση (absorption) (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023). Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εξαρτάται από τον τύπο του φορέα,

τις συνθήκες λειτουργίας και τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής. Βασικά κριτήρια για την επιλογή του υλικού στήριξης αποτελούν η υψηλή ειδική επιφάνεια, η ευκολία λειτουργικότητας, η σταθερότητα, η διαθεσιμότητα και η βιοσυμβατότητα (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023).

- Ομοιοπολική σύνδεση

Η ομοιοπολική σύνδεση εγκαθιδρύει ισχυρούς και μόνιμους δεσμούς μεταξύ λειτουργικών ομάδων του ενζύμου (π.χ. αμινομάδες λυσίνης, καρβοξυλομάδες, σουλφυδρυλομάδες κυστεΐνη) και αντιδραστικών ομάδων της επιφάνειας του φορέα (Kim et al., 2017; Zolotareva, 2023). Η μέθοδος θεωρείται η πιο σταθερή, αλλά οι συνθήκες αντίδρασης μπορεί να είναι αρκετά σκληρές, επηρεάζοντας μερικές φορές τη δραστικότητα (Kim et al., 2022, Zolotareva, 2023). Τα σωματίδια πυριτίας σιλιανοποιήθηκαν και ενεργοποιήθηκαν με γλουταραλδεΐδη ως συνδέτη. Για σωματίδια με $d_{50} = 120 \mu\text{m}$, η μέγιστη φόρτιση ενζύμου ανήλθε σε $40 \pm 3 \text{ mg } \beta\text{CA/g}$ στερεού, με μέγιστη απόδοση ακινητοποίησης $66 \pm 5\%$ για αρχικές συγκεντρώσεις CA μεταξύ 1,4 και 4 mg/ mL. rBhCA από *B. halodurans* TSLV1 σε σιλιανοποιημένα σωματίδια σιδήρου– MNPs, ακόμα και μετά από 22 κύκλους επαναχρησιμοποίησης, η ακινητοποιημένη rBhCA– Si– MNPs έχασε μόνο 50% της δραστικότητας. Ο Fe– CA μαγνητικός νανοβιοκαταλύτης επέτυχε 26 φορές υψηλότερη απόδοση δέσμευσης CO_2 συγκριτικά με το ελεύθερο ένζυμο (bCA σε εφαρμοσμένα, σχεδόν τροποποιημένα νανοσωματίδια $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{OAPS}$). Σε σύγκριση ομοιοπολικά ακινητοποιημένης CA σε μεσοπορώδη αργυλοπυριτικά έναντι ελεύθερου ενζύμου, προέκυψαν τα ακόλουθα κινητικά δεδομένα στον Πίνακα 10:

Πίνακας 10. Κινητικά δεδομένα μετά από σύγκριση ομοιοπολικά ακινητοποιημένης CA σε μεσοπορώδη αργυλοπυριτικά έναντι ελεύθερου ενζύμου, (Maciel et al., 2022)

Παράμετρος	Ελεύθερη CA	Ακινητοποιημένη CA
Km	0,876 mM	0,158 mM
Vmax	0,936 $\mu\text{mol}/\text{min} \times \text{mL}$	2,307 $\mu\text{mol}/\text{min} \times \text{mL}$
Kcat	2,3 L/s	1,9 L/s

Η σημαντική μείωση της K_m υποδηλώνει αυξημένη συγγένεια του ενζύμου προς το υπόστρωμα μετά την ακινητοποίηση, παρά τη μικρή μείωση της σταθεράς K_{cat} (Maciel et al., 2022).

Μερικά από τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η μέθοδος είναι ότι δημιουργείται ισχυρός δεσμός, παρατηρείται ελάχιστη έκπλυση, έχει αυξημένη θερμοσταθερότητα και δυνατότητα πολλαπλών κύκλων επαναχρησιμοποίησης (Kim et al., 2017; Zolotareva, 2023). Σε αντίθεση, οι σκληρές συνθήκες αντίδρασης μπορεί να προκαλέσουν μερική απενεργοποίηση, ενώ η μέθοδος δεν επιτρέπει την απελευθέρωση του ενζύμου (Kim et al., 2017; Zolotareva, 2023).

- Φυσική παγίδευση (Physical Entrapment/ Encapsulation)

Η φυσική παγίδευση συνίσταται στον εγκλεισμό του ενζύμου εντός του δικτυώματος ενός πολυμερούς ή μεταλλικού–οργανικού πλαισίου, χωρίς δημιουργία χημικού δεσμού μεταξύ ενζύμου και φορέα (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023). Πρόκειται για μια μη αντιστρεπτή μέθοδο, στην οποία το ένζυμο παγιδεύεται είτε σε μεμβράνες πολυμερών είτε σε δομές πλέγματος του υλικού, τα οποία τροφοδοτούν το υπόστρωμα και απομακρύνουν τα προϊόντα (Pliuta & Pliuta, 2017; Maciel et al., 2022). Η δομή επιτρέπει τη βελτιστοποίηση του μικροπεριβάλλοντος γύρω από το ένζυμο ως προς το pH, την πολικότητα ή την αμφιφιλικότητα, μέσω της κατάλληλης επιλογής του υλικού υποστήριξης (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023). Χαρακτηριστικά, η μηχανική σταθερότητα, η έκπλυση του ενζύμου και η χημική αλληλεπίδραση με το πολυμερές βελτιώνονται σημαντικά όταν το ένζυμο ακινητοποιείται με εγκλεισμό (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023). Μερικά παραδείγματα εφαρμογής είναι:

- bCA σε μεταλλικό–οργανικό πλαίσιο– αποτελεί νέα πλατφόρμα για βιομιμητική δέσμευση CO_2 (Asadi et al., 2019; Jin et al., 2018; Khan et al., 2025)
- CA σε πολυ(γαλακτικό–συν–γλυκολικό οξύ) μικροφαίρες 1–3 mm– η ενσωμάτωση πραγματοποιήθηκε μέσω τεχνικής αντιστροφής φάσης, με χρήση λεκιθίνης ως επιφανειοδραστικού (Crotts & Park, 1998; Lu & Park, 1995).

- CA σε υδρογέλη πρωτεΐνης μεταξιού (silk protein hydrogel)– πρόκειται για μια βιομιμητική, διπλά διασυνδεδεμένη υδρογέλη που λειτουργεί ως προστατευτική βιοκαταλυτική μήτρα για δέσμευση άνθρακα (Kim et al., 2017).
- CA σε ηλεκτροφαιάντινες νανοΐνες (EPC– Enzyme Precipitate Coating)– συνδυάζει ομοιοπολική προσκόλληση, κατακρήμνιση και διασύνδεση (Jun et al., 2020). Η μέθοδος διατήρησε 65,3% της αρχικής δραστηρότητας ακόμη και μετά από 868 μέρες επώασης σε υδατικό διάλυμα υπό ανάδευση 200 rpm σε θερμοκρασία δωματίου, αποτέλεσμα πρωτοφανές για σταθεροποίηση ενζύμου (Jun et al., 2020). Το σύστημα παρουσίασε επίσης ισχυρή αντοχή στην επεξεργασία με EDTA (Jun et al., 2020).

Η μέθοδος EPC σε νανοΐνες εφαρμόστηκε επιτυχώς σε αντιδραστήρα φυσαλιδώδους CO₂, όπου η προσθήκη του ακινητοποιημένου ενζύμου οδήγησε σε 134% και 231% επιταχυνόμενη ανάπτυξη μικροφυκών σε σύγκριση με μάρτυρες χωρίς διττανθρακικό ή με 25 mM NaHCO₃ αντίστοιχα (Hong et al., 2015; Jun et al., 2020). Η παραγόμενη χρήση του διττανθρακικού διαλύματος ως πηγή άνθρακα υπογραμμίζει τη δυνατότητα ολοκληρωμένων τεχνολογιών μετατροπής και αξιοποίησης του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) (Jun et al., 2020).

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η προστασία του ενζύμου από ακραίες συνθήκες, η δυνατότητα ρύθμισης του μικροπεριβάλλοντος, η βελτιωμένη μηχανική σταθερότητα και η μη αντιστρεπτή συγκράτηση (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023). Στα μειονεκτήματα είναι η δυσκολία ελεγχόμενης απελευθέρωσης και η πιθανή μερική μείωση δραστηρότητας λόγω περιορισμών διάχυσης (Kim et al., 2017; Zolotareva, 2023).

- Προσρόφηση

Η προσρόφηση περιλαμβάνει τη μη ομοιοπολική σύνδεση του ενζύμου στην επιφάνεια του φορέα, η οποία μπορεί να είναι αντιστρεπτή, επιτρέποντας την απελευθέρωση του ενζύμου (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023). Η μέθοδος βασίζεται σε φυσικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πρωτεϊνών και των επιφανειών του στερεού φορέα μέσω δυνάμεων van der Waals, γεφυρών υδρογόνου και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (Sharma et al., 2023; Zolotareva, 2023). Πρόκειται για την απλούστερη και πιο οικονομική μέθοδο, η οποία όμως παρουσιάζει περιορισμούς ως προς τη σταθερότητα του δεσμού (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023).

Οι καρβονικές ανυδράσες (CA) έχουν προσροφηθεί σε ποικίλους ανόργανους και οργανικούς φορείς (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023). Οι πιο γνωστοί ανόργανοι φορείς που χρησιμοποιούμε είναι η μεσοπορώδη πυριτία (η οποία είναι εμπορική, ραβδόμορφη και κυστιδιόμορφη), η πυριτική γέλη SG/ 67 και Silica gel 100, τα μεσοπορώδη αργιλοπυριτικά, τα μαγνητικά νανοσωματίδια, οι χρυσοί σωλήνες και οι μεσοπορώδεις ενεργοποιημένες μήτρες άνθρακα MAC 200 και MAC 400 (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023). Οι οργανικοί φορείς που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι η νανοσυνθετική υδρογέλη πολυ (ακρυλικού οξέος– συν– ακρυλαμιδίου) / υδριταλκίτης και μεμβράνες γραφενίου, νανοσωματίδια λευκόχρυσου και χιτοζάνη (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023). Προσροφημένη pmCA σε αμινο– λειτουργικοποιημένη SBA– 15 με μέγιστη φόρτιση $1,4 \pm 0,2$ g pmCA ανά g αμινοποιημένης SBA– 15 χωρίς ανιχνεύσιμη εκρόφιση . Η bCA προσροφημένη σε αμινοποιημένη SBA– 15 με μέγιστη φόρτιση $2,1 \pm$ συν/ πλην $0,5$ g bCA ανά φορέα, επίσης χωρίς ανιχνεύσιμη εκρόφιση (Frisinger et al., 2025; Vinoba et al., 2010). Η προσροφημένη pmCA και bCA διατήρησαν υψηλή δραστικότητα για 14 μέρες στους $40-65^{\circ}$ C και για 4 μέρες στους 90° C ενώ τα ελεύθερα ένζυμα απώλεσαν δραστικότητας εντός 4 ημερών σε όλες τις θερμοκρασίες (Frisinger et al., 2025). Τέλος, ο ρυθμός κατακρήμνισης του CaCO_3 διπλασιάστηκε σε διάστημα πέντε λεπτών σε σύγκριση με το ελεύθερο ένζυμο (Jo et al., 2014; Vinoba et al., 2010). Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η απλότητα της, το χαμηλό της κόστος, η αντιστρεψιμότητα της και η δυνατότητα που μας δίνει για αναγέννηση του φορέα (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023). Στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται η ασθενέστερη συγκράτηση των μορίων, ο κίνδυνος έκπλυσης που ελοχεύει υπό αλλαγές του pH, της ιοντικής ισχύος ή της θερμοκρασίας (Sharma et al., 2023; Zolotareva, 2023).

Σε μια συγκριτική , λοιπόν, αξιολόγηση των τριών μεθόδων βλέπουμε στον Πίνακα 11:

Πίνακας 11. Σύγκριση των τριών μεθόδων, (Sharma et al., 2023; Zolotareva, 2023).

Κριτήριο	Ομοιοπολική σύνδεση	Φυσική παγίδευση	Προσρόφιση
Ισχύς δεσμού	Ισχυρός και μόνιμος	Μη ομοιοπολικός, μόνιμος	Ασθενής, αντιστρεπτός

Σταθερότητα	Υψηλή	Υψηλή	Μέτρια
Επαναχρησιμοποίηση	Πολλαπλοί κύκλοι	Πιθανοί πολλοί κύκλοι	Περιορισμένη
Κόστος	Υψηλό	Μέτριο– υψηλό	Χαμηλό
Απλότητα	Πολύπλοκη διαδικασία	Πολύπλοκη	Απλή
Απελευθέρωση ενζύμου	Όχι	Όχι	Ναι
Επίδραση στη δραστηριότητα	Πιθανή μείωση	Περιορισμοί διάχυσης	Διατήρηση

Πρέπει να σημειώσουμε ότι η ακινητοποιημένη καρβονική ανυδράση (CA) σε μεσοπορώδη αργιλοπυριτικά παρουσίασε απόδοση 16,14 mg CaCO₃ ανά mg CA, η οποία είναι μειωμένη σε σύγκριση με το ελεύθερο ένζυμο (33,08 mg CaCO₃ ανά mg CA) αλλά διατήρησε 67% της αρχικής δραστηριότητας ακόμα και μετά από 6 κύκλους χρήσης (Bose & Satyanarayana, 2017; Yadav et al. 2010).

Υπάρχουν και ορισμένες εξειδικευμένες τεχνικές και νέες προσεγγίσεις που αξίζουν να αναφερθούν.

- Ακινητοποίηση σε Αφρό Πολυουρεθάνης

Η ακινητοποίηση της SspCA σε αφρό πολυουρεθάνης παρουσίασε εξαιρετική θερμοσταθερότητα ακόμη και στους 70° C για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα (Bose & Satyanarayana, 2017; Migliardini et al., 2013; Ozdemir, 2009) . Η μέθοδος δοκιμάστηκε σε τριφασικό βιοαντιδραστήρα (trickle bed bioreactor) που μιμείται τις διεργασίες μετάκαυσης σε θερμοηλεκτρικό σταθμό (Bose & Satyanarayana, 2017; Migliardini et al., 2013). Ο τριφασικός αντιδραστήρας γέμισε με τεμαχισμένο αφρό PU– SspCA, ενώ το μείγμα αερίων (CO₂/ N₂) τροφοδοτούνταν ταυτόχρονα και σε αντιροή (Bose & Satyanarayana, 2017; Migliardini et al., 2013). Η αύξηση της παροχής νερού και η μείωση της παροχής διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) βελτίωσαν σημαντικά τη δέσμευση (Bose & Satyanarayana, 2017; Migliardini et al., 2013).

- Διασύνδεση σε Amberlite

Η ακινητοποίηση της καρβονικής ανυδράσης (CA) σε amberlite με τη μέθοδο της διασύνδεσης (cross-linking) με χρήση γλουταραλδεϋδης μείωσε τον βέλτιστο χρόνο ενυδάτωσης στην αντίδραση ανθρακοποίησης από 15 λεπτά (μάρτυρας) σε δέκα λεπτά, ενώ η βέλτιστη μάζα ακινητοποιημένης CA για κατακρήμνιση CaCO_3 ήταν 0,4 g (Rafidi et al., 2017; Syahidad, 2017; Syahidad & Fazlena, 2017).

- Ακινητοποίηση σε Σφαιρίδια Αλγινικού Ασβεστίου και Χιτοζάνης

Η ακινητοποίηση της bCA σε σφαιρίδια αλγινικού ασβεστίου και χιτοζάνης βελτίωσε τη θερμική και pH σταθερότητα, καθώς και την κινητική απόδοση σε σύγκριση με την ελεύθερη μορφή (Aktas, 2004; Bisht et al., 2023; Simsek- Ege et al., 2002; Yadav et al., 2010). Ο προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων (K_m , V_{max} , k_{cat} , k_{cat}/K_m) επιβεβαίωσε τις βελτιώσεις αυτές (Sumathra et al., 2024; Yadav et al., 2010).

- Ακινητοποίηση μέσω Νανосуγκροτημάτων (γ - CA)

Για την αντιμετώπιση των προβλημάτων σταθερότητας, αναπτύχθηκαν νέες τεχνικές ακινητοποίησης χρησιμοποιώντας γ - CA από P. Horiikoshii και M. thermophila (Bose & Satyanarayana, 2017). Οι τεχνικές αυτές επέτρεψαν την ανάπτυξη νανосуγκροτημάτων γ - CA, με προσθήκη αλληλουχίας ακινητοποίησης στο άμινο- ή καρβοξυ- τελικό άκρο, η οποία διευκόλυνε τη σωστή και αντιστρεπτή ακινητοποίηση σε τροποποιημένη επιφάνεια (Bose & Satyanarayana, 2017).

- Αντιδράσεις Μεμβρανών Αερίου- Υγρού

Οι αντιδραστήρες μεμβρανών αερίου- υγρού αναδεικνύονται ως πιθανοί βιοαντιδραστήρες για δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) με χρήση καρβονικής ανυδράσης (CA) (Bose & Satyanarayana, 2017; Iliuta & Iliuta, 2017). Ο Iliuta και Iliuta, 2017 επέδειξαν μια νέα, οικονομικά αποδοτική και φιλική προς το περιβάλλον προσέγγιση δέσμευσης CO_2 με ακινητοποίηση της CA σε βιοαντιδραστήρα κοίλης ίνας, μέσω πολυκλιμακωτού μοντέλου σταθερής κατάστασης, κάτω από συνθήκες μερικώς υγρών και αέριων πόρων της μεμβράνης (Bose & Satyanarayana, 2017; Iliuta & Iliuta, 2017).

- Μαγνητικά νανοσωματίδια

Η ακινητοποίηση των ενζύμων σε νανοσωματίδια προσφέρει υψηλή επιφάνεια, δυνατότητα μείωσης της αποδιάταξης της πρωτεΐνης και βελτίωση της σταθερότητας αποθήκευσης και απόδοσης. Η σιλιανοποίηση των σιδηρομαγνητικών νανοσωματιδίων αποτελεί ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική τροποποίησης της επιφάνειας τους— μια απλή και οικονομικά αποδοτική μέθοδο, που μπορεί να διεξαχθεί σε υδατικά ή οργανικά μέσα σε μέτριες θερμοκρασίες (Bose & Satyanarayana, 2017; Faridi et al., 2017; Wang et al., 2012).

Εν συνεχεία, ας δούμε για την ακινητοποίηση της καρβονικής ανυδράσης σε υβριδικά υλικά. Η μέθοδος αυτή αναδεικνύεται ως μια βασική στρατηγική υπέρβασης των περιορισμών χρήσης της καρβονικής ανυδράσης (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023). Η λειτουργική τους απόδοση βελτιώνεται σημαντικά από την ακινητοποίηση των ενζύμων σε ανόργανους φορείς (Khan et al., 2025; Zolotareva, 2023). Τέσσερις είναι οι θεμελιώδεις στρατηγικές ακινητοποίησης της CA σε MOFs (Khan et al., 2025; Zolotareva, 2023).

- Επιφανειακή προσρόφηση

Η ευρύτερη μέθοδος, κατάλληλη για κάθε σταθερό φορέα. Βασίζεται σε ασθενείς φυσικές αλληλεπιδράσεις (ηλεκτροστατικές, υδροφοβικές, Van der Waals) (Zolotareva, 2023). Ωστόσο, μόνο οι φυσικές αλληλεπιδράσεις δεν επαρκούν για την πρόληψη έκπλυσης (leaching) κατά την κατάλυση, ενώ τα ένζυμα υφίστανται αδρανοποίηση λόγω μετουσίωσης (Maciel et al., 2022; Zolotareva, 2023). Η επιφανειακή ακινητοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με ομοιοπολική σύνδεση. Εισάγει ένα φυσικό φράγμα που αυξάνει την ακαμψία της τεταρτοταγούς δομής, ελαχιστοποιώντας την έκπλυση (Khan et al., 2025; Zolotareva, 2023). Η πλευρική σύνδεση αυτή μειώνει όμως ελαφρώς την ευκαμψία διαμόρφωσης του ενζύμου, με αποτέλεσμα τη μείωση της εγγενούς δραστηριότητας (Zolotareva, 2023). Με τη μέθοδο μέσω διάχυσης στους πόρους (Ship— in a bottle), επιτρέπεται η είσοδος του ενζύμου σε προσχηματισμένους πόρους MOF ή πυρίτιας (Zolotareva, 2023). Ωστόσο, η διάσταση των ενζυμικών μορίων πρέπει να είναι συμβατή με το μέγεθος των πόρων (Zolotareva, 2023). Ο *in situ* εγκλωβισμός κατά τη σύνθεση σημαίνει ο εγκλωβισμός του ενζύμου εντός του αναπτυσσόμενου πλέγματος κατά τη σύνθεση του υβριδικού υλικού (Khan et al., 2025; Zolotareva, 2023). Η μέθοδος αυτή παρέχει δομική ακαμψία και περιορισμό (confinement), όπως επιβεβαιώνεται στο σύστημα CA/ ZIF— L— 1, όπου η FTIR και η κυκλική διχρωμία έδειξαν ότι η δευτεροταγής δομή του

ενζύμου δεν μεταβάλλεται σημαντικά κατά τη διάρκεια της παρασκευής (Khan et al., 2025; Zolotareva, 2023).

- Ανόργανα μεσοπορώδη υλικά πυρίτιδας σίλικας

Οι Forsyth, Yip και Patwardhan, 2014 ανέπτυξαν μια πράσινη μέθοδο σύνθεσης βιο–εμπνευσμένης πυρίτιδας, με χρήση πεπτιδίων R5 και πενταπεπτιδίου R5, που μιμούνται τις πρωτεΐνες πυρήνα των διατόμων (Jo et al., 2014). Η πυρίτιδα αυτή χρησιμοποιήθηκε ως φορέας καρβονικής ανυδράσης (CA) για δέσμευση CO₂, παρουσιάζοντας σημαντική βελτίωση στη σταθερότητα σε θερμοκρασίες καυσαερίων. Η πιο εντυπωσιακή μελέτη στον τομέα αυτό είναι εκείνη των Jo et al., 2014 όπου οι πεπτιδικές αλληλουχίες R5 αυτο–αγκυρώνουν την CA εντός της βιοπυρίτιδας, επιτυγχάνοντας απόδοση εγκλωβισμού μεγαλύτερη από 95%, διατήρηση 80% της δραστηριότητας μετά από 5 μέρες στους 50° C και περίπου 10 φορές υψηλότερη δραστηριότητα στους 60° C σε σχέση με τους 25° C (Jo et al., 2014).

Η δομική σχέση δραστηριότητας της καρβονικής ανυδράσης (CA) ακινητοποιημένες σε διαφορετικά μεσοπορώδη κόσκινα πυρίτιδας έχει διερευνηθεί συστηματικά (Bose & Satyanarayana, 2017; Yadav et al., 2010). Βλέπουμε στον Πίνακα 12:

Πίνακας 12. Δεδομένα από τη δομική σχέση δραστηριότητας της καρβονικής ανυδράσης (CA) ακινητοποιημένες σε διαφορετικά μεσοπορώδη κόσκινα πυρίτιδας, (Bose & Satyanarayana, 2017; Yadav et al., 2010)

Φορέας	Δομή	Μέγεθος	Βελτίωση ημιπεριόδου ζωής
KIT– 6	3D	Μεγάλο	3.0 ×
SBA– 15	2D	Μεγάλο	2.8 ×

MCM- 41	2D	Μικρό	2.0 ×
---------	----	-------	-------

Το CA/ SBA- 15 με τη δισδιάστατη δομή και το μεγάλος μέγεθος των πόρων, παρουσίασε υψηλή φόρτωση ενζύμου, διατήρηση 78% σχετικής δραστηριότητας και 98% αρχικής δραστηριότητας μετά από 6 ημέρες στους 40° C, καθιστώντας το ως τον πλέον κατάλληλο φορέα για δέσμευση CO₂ από καυσάερια (Bose & Satyanarayana, 2017; Yadav et al., 2010).

Η πρόσφατη μελέτη των Frisinger et al., 2025 εξέτασε την προσρόφηση θερμοφίλης CA από *Persphonella marina* (pmCA) και εμπορικής βόειας CA (bCA) σε αμινώμενο SBA- 15. Τα βασικά αποτελέσματα που παρουσίασαν είναι ότι η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης είναι 1.4 ± 0.2 g pmCA/ g και 2.1 ± 0.5 g bCA/ g αμινώμενου SBA- 15. Πραγματοποιείται προσρόφηση που δεν είναι ανιχνεύσιμη. Οι ακινητοποιημένες CAs διατήρησαν υψηλή δραστηριότητα για 14 μέρες στους 40– 65° C και 4 ημέρες στους 90° C, ενώ οι ελεύθερες CAs απώλεσαν την δραστηριότητα τους εντός 4 ημερών σε όλες τις θερμοκρασίες. Η αμινώμενη επιφάνεια διαδραματίζει διπλό ρόλο, αφού προσροφά το ένζυμο και συγχρόνως συμπαρέχει χημική προσρόφηση CO₂, ενισχύοντας τη συνολική απόδοση. Η φασματοσκοπία IR επιβεβαίωσε αυξημένο σχηματισμό HCO₃⁻ παρουσία της ακινητοποιημένης καρβονικής ανυδράσης (CA) (Frisinger et al., 2025).

Η εργασία των Vinoba et al., 2012 αποτελεί πρότυπο για την ομοιοπολική ακινητοποίηση ανθρώπινης CA σε SBA- 15 τροποποιημένο με τρεις αμίνες. Τα κύρια αποτελέσματα από αυτή την έρευνα είναι ότι η kcat για υδρόλυση p- NPA στα 7182, 7368 και 7569 L/M×s για HCA/ TEPA/ SBA- 15, HCA/ TAEA/ SBA- 15 και HCA/ OAPS/ SBA- 15 αντίστοιχα. Έχει 36 φορές υψηλότερη απόδοση μετατροπής του CO₂ συγκριτικά με την ελεύθερη καρβονική ανυδράση (CA). Διατηρήθηκε το 75% της δραστηριότητας της μετά από 40 κύκλους επαναχρήσης. Παρουσίασε σταθερότητα σε μακροχρόνια αποθήκευση και έκθεση σε χαμηλές θερμοκρασίες (Bose & Satyanaranaya, 2017).

Η εργασία των Vinoba et al., 2012 συγκρίνει τρεις μεθόδους ακινητοποίησης βόειας CA σε διογκωμένο SBA- 15 με TMB ως παράγοντα διόγκωσης πόρων φαίνεται στον Πίνακα 13.

Πίνακας 13. Σύγκριση τριών μεθόδων ακινητοποίησης βόειας CA σε διογκωμένο SBA– 15 με TMB

Μέθοδος	K _{cat} / K _m (L/Ms)	CaCO ₃ (mg/ mg)
BCA– CLEA (cross– linked enzyme aggregation)	740.05	12.41
BCA– ADS (προσρόφηση)	660.62	11.82
BCA– CA (ομοιοπολική σύνδεση)	680.11	11.28
Ελεύθερη BCA	873.76	-

Παρά την μικρή μείωση στο K_{cat}/ K_m σε σχέση με την ελεύθερη BCA, τα υβρίδια αναδείχθηκαν ως πράσινα, ρυθμιζόμενα και επαναχρησιμοποιήσιμα βιοκαταλυτικά συστήματα (Shao et al., 2024).

- Μαγνητικά υβριδικά υλικά
- Fe₂O₄/ SiO₂/ OAPS– BCA

Η πρωτοποριακή εργασία των Vinoba et al., 2012 περιγράφει την ομοιοπολική ακινητοποίηση BCA σε Fe₂O₄/ SiO₂ λειτουργικοποιημένο με OAPS χρησιμοποιώντας γλουταραλδεΐδη ως γέφυρα. Σημαντικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν ήταν, η 26 φορές υψηλότερη απόδοση δέσμευσης του CO₂ σε σχέση με την ελεύθερη καρβονική ανυδράση (CA). Παράλληλα, διατηρήθηκε το 82% της δραστηριότητας μετά από 30 μέρες αποθήκευσης. Πραγματοποιείται σχηματισμός δύο φάσεων του CaCO₃ (ασβεστίτης και

βαλερίτης) σε pH 10 παρουσία σερίνης. Ο μαγνητικός νανοβιοκαταλύτης ανακτήθηκε εύκολα με εφαρμογή μαγνητικού πεδίου.

- SspCA σε Fe_3O_4 MNPs

Η θερμοσταθερή SspCA από το θερμοφίλο βακτήριο *Sulfurihydrogenibium yellowstonense* παρήχθη μέσω υψηλής πυκνότητας ζύμωσης σε *E. coli* και ακινητοποιήθηκε ομοιοπολικά σε μαγνητικά νανοσωματίδια Fe_3O_4 μέσω ενεργοποίησης με καρβοδιμίδιο. Η στρατηγική αυτή προσφέρει χαμηλό κόστος παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων SspCA μέσω benchtop bioprocess., ισχυρές σιδηρομαγνητικές ιδιότητες του Fe_3O_4 για εύκολη ανάκτηση με μαγνήτη ή ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και βελτιωμένη σταθερότητα και αποθήκευση του βιοκαταλύτη (Perfetto et al., 2017).

- rBhCA σε σιλανιωμένα Fe_3O_4 MNPs

Η ανασυνδυασμένη CA από το πολυακραίο βακτήριο *Bacillus halodurans* TSLV1 (rBhCA) ακινητοποιήθηκε σε σιλανιωμένα Fe_3O_4 MNPs. Τα υβρίδια εμφάνισαν βελτιωμένη σταθερότητα σε αλκαλικό περιβάλλον και σε υψηλές θερμοκρασίες, διατήρησαν το 50% της αρχικής δραστηριότητας μετά από 22 επαναλαμβανόμενες χρήσεις, αποθηκεύτηκαν χωρίς απώλεια δραστηριότητας για 28 μέρες και επιτάχυναν την έναρξη καθίζησης CaCO_3 , αν και η ολική ποσότητα ιζήματος δεν μεταβλήθηκε (Faridi et al., 2017).

- Spinach CA σε κιτρικά λειτουργικοποιημένα Fe_3O_4

Πρόσφατη μελέτη χρησιμοποίησε CA από φύλλα σπανακιού (*Spinacia oleraced*) ακινητοποιημένη σε Fe_3O_4 CA NPs με κιτρικό οξύ. Η προσέγγιση αυτή επιτάχυνε της μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε HCO_3^- , οδήγησε σε περίπου 62% αύξηση βιομάζας *E. coli* σε σύγκριση με τον μάρτυρα και δεδομένου ότι 1 g ξηρής βιομάζας *E. coli* δεσμεύει περίπου 86 mg CO_2 η μέθοδος προσφέρει μια βιο- βασισμένη πλατφόρμα CCUS για παραγωγή προϊόντων ζύμωσης και καλλιέργεια κυανοβακτηρίων (Arumugam et al., 2026).

- Cross- linked Enzyme Aggregates με μαγνητικά νανοσωματίδια (NPs)

Η μέθοδος m- CLEA (magnetic cross- linked enzyme aggregates) ενσωματώνει αμινο- λειτουργικοποιημένα παραμαγνητικά NPs εντός συσσωματωμάτων CA. Τα πλεονεκτήματα

της μεθόδου είναι ο αποτελεσματικός διαχωρισμός του βιοκαταλύτη χωρίς τα μειονεκτήματα της συσσωμάτωσης και συμπίεσης του συμβατικού CLEA μέσω φυγοκέντρισης και διήθησης (Pierce et al., 2015).

- Μεταλλο– οργανικά πλέγματα
- ZIF– L ως υβρίδιο

Η εργασία των Zhang et al., 2018 αντιπροσωπεύει ένα ορόσημο για την έρευνα. Η καρβονική ανυδράση (CA) εγκλωβίστηκε σε νανοσωματίδια ZIF– L (zeolitic imidazolate framework) μέσω της μεθόδου bottle– around– a– ship. Τα σημαντικά αποτελέσματα αυτής της έρευνας είναι ότι η φαινομενική καταλυτική δραστηριότητα για την απορρόφηση του CO₂ είναι 1.5 φορές υψηλότερη. Παρατηρείται βελτίωση της θερμικής σταθερότητας κατά περίπου 100% στους 40° C. Επίσης, παρουσιάζει 134% σχετική δραστηριότητα μετά από 6 κύκλους επαναχρήσης. Πρόσθετα, η δομική ακαμψία και ο περιορισμός του ZIF– L διατήρησαν αναλλοίωτη τη δευτεροταγή δομή του ενζύμου (Zhang et al., 2018).

- Μιμητικά MOFs της CA

Τα MOFs ZIF– 100 και CFA– 1 αναγνωρίστηκαν ως εξαιρετικά υλικά για τη μίμηση της καρβονικής ανυδράσης, αξιοποιώντας την ομοιότητα μεταξύ συναρμογικού κέντρου Zn στα MOFs και του ενεργού κέντρου της καρβονικής ανυδράσης (CA). Παρουσίασαν καλή απόδοση μετατροπής CO₂ σε σύγκριση με MCM– 41 και ενεργό άνθρακα, εξαιρετική επαναχρησιμοποίηση και σταθερότητα σε διαλύτες και θερμοκρασία (Jin et al., 2018).

- Βιο– υβρίδιο BCA σε MOF

Η καινοτόμος πλατφόρμα των Asadi et al., 2019 εγκλωβίζει βόεια CA εντός MOF προσφέροντας βελτιωμένη καταλυτική ενυδάτωση CO₂ και καθίζηση ως CaCO₃ και προστασία της δομής του ενζύμου μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης, ελαχιστοποιώντας το leaching.

Η ανασκόπηση των Khan et al., 2025 επιβεβαιώνει ότι τα CA– ανοσοποιημένα MOFs και τα μιμητικά MOFs αποτελούν τις δύο κύριες κατευθύνσεις για τη μελλοντική ανάπτυξη

βιομηχανικών καταλυτών CO₂ αντιμετωπίζοντας τα τρία βασικά προβλήματα, το υψηλό κόστος, τις περιοριστικές καταλυτικές συνθήκες και την ανεπαρκή σταθερότητα.

- Πολυμερικά υβρίδια

Τα carboxylated polyaniline nanofibers (cPANFs) με ακινητοποίηση CA της μεθόδου Mag-EPC (covalent attachment plus enzyme precipitation plus cross-linking με άμινο-λειτουργικοποιημένα MNPs) παρουσίασαν ημιπερίοδο ζωής 236 ημερών υπό ανακίνηση, αντοχή σε αποστείρωση με 70% αιθανόλη, μαγνητική ανάλυση και 1.8 φορές αύξηση συγκέντρωσης κυττάρων μικροφυκών μετά από μετατροπή CO₂ σε HCO₃⁻.

Μερικά από τα βασικά πλεονεκτήματα των υβριδικών υλικών είναι- σύμφωνα με την ανασκόπηση των Jesionowski, Zdarta και Krajewska, 2014 η ακινητοποίηση της CA σε ανόργανους φορείς όπως το μεσοπορώδες SBA- 15 βελτιώνει σημαντικά τη σταθερότητα της. Τα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν επίσης:

- Ενισχυμένη θερμική σταθερότητα: Οι ακινητοποιημένες CAs διατηρούν δραστηριότητα σε 50– 90° C (Frisinger et al., 2025), ενώ οι ελεύθερες αδρανοποιούνται
- Επαναχρησιμοποίηση: Έως 40 κύκλοι χωρίς σημαντική απώλεια δραστηριότητας (Vinoba et al., 2011).
- Μαγνητικός διαχωρισμός: Επιτρέπει γρήγορη ανάκτηση από μίγματα αντίδρασης (Vinoba et al., 2011)
- Συνδυασμένη λειτουργικότητα: Η αμινο- λειτουργικοποίηση του φορέα ενισχύει ταυτόχρονα την προσρόφηση CO₂ και την ενζυμική κατάλυση (Vinoba et al, 2011).
- Βιο- εξομοίωση: Οι R5- πεπτιδικές αλληλουχίες επιτρέπουν αυτο- αγκύρωση της CA εντός βιοπυρίτιας, με απόδοση εγκλωβισμού πάνω από 95%, διατήρηση 80% της δραστηριότητας μετά από πέντε μέρες στους 50° C και περίπου 10 φορές υψηλότερη δραστηριότητα στους 60° C συγκριτικά με τους 25° C (Jo et al., 2014).

Παρά την μεγάλη πρόοδο, ορισμένοι περιορισμοί παραμένουν. Η δομική κατάρρευση μεσοδομής φορέων, το αμινώμενο SBA- 15 εμφανίζει πλήρη κατάρρευση μεσοδομής

στους 90° C για 14 ημέρες, παρά τη διατήρηση της δραστηριότητας της εγκλωβισμένης CA (Frisinger et al., 2025). Το υψηλό κόστος ανασυνδυασμένων CA παραμένει υψηλό (Khan et al., 2025). Η φυσική προσρόφηση συχνά οδηγεί σε αδρανοποίηση λόγω μετουσίωσης. Επίσης, η ομοιοπολική σύνδεση αυξάνει τη σταθερότητα αλλά μειώνει τη συναρμογική ευκαμψία. Παράλληλα, παρατηρείται μη πλήρης χαρακτηρισμός μακροπρόθεσμης βιομηχανικής απόδοσης (Shao et al., 2024).

Η ακινητοποίηση της καρβονικής ανυδράσης σε υβριδικά υλικά αποτελεί μια ώριμη τεχνολογική πλατφόρμα για τη βιο– μιμητική δέσμευση CO₂. Οι κύριες στρατηγικές που έχουν αναπτυχθεί περιλαμβάνουν όσα φαίνονται στον Πίνακα 14:

Πίνακας 14. Στρατηγικές ακινητοποίησης CA σε υβρίδια

Κατηγορία υβριδίου	Παράδειγμα	Βασικό πλεονέκτημα
Bioinspired silica	R5 εγκλωβισμός CA	Αυτό– αυθόρμητη σύνθεση, > 95% απόδοση, 80% δραστηριότητα στους 50° C
Μεσοπορώδη κόσκινα	HCA/ OAPS/ SBA– 15	36 x απόδοση, 75% δραστηριότητα μετά από 40 κύκλους
Αμινωμένο SBA– 15	pmCA/ bCA και αμίνες	14 μέρες σταθερότητα στους 40– 65° C
Μαγνητικά NPs	rBhCA– Si– MNPs	22 κύκλοι, 28 ημέρες αποθήκευση
MOF εγκλωβισμός	CA/ ZIF– L– 1	1.5 x δραστηριότητα, 134% RA μετά από 6 κύκλους
Μιμητικά MOFs	ZIF– 100, CFA– 1	Βιο– εξομοίωση ενεργού κέντρου Zn

Πολυμερή	cPANFs– Mag– EPC	236 ημέρες ημιζωή, 1.8 x αύξηση μικροφυκών
----------	------------------	--

Η σύγκλιση αυτών των προσεγγίσεων με τις πρόσφατες εξελίξεις στα biomimetic MOFs και τις θερμόφιλες ανασυνδυασμένες CAs ανοίγει τον δρόμο για βιομηχανικές εφαρμογές δέσμευσης CO₂ σε πραγματικές συνθήκες καυσαερίων, με ταυτόχρονη παραγωγή προστιθέμενης αξίας (CaCO₃, βιομάζα μικροοργανισμών) (Maciel et al, 2022).

Συμπερασματικά, κάθε μια από τις τρεις βασικές μεθόδους ακινητοποίησης παρουσιάζει ξεχωριστά πλεονεκτήματα και περιορισμούς, καθιστώντας την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εξαρτημένη από τις ειδικές απαιτήσεις κάθε εφαρμογής. Η ομοιοπολική σύνδεση εξασφαλίζει τη μέγιστη σταθερότητα και δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης (Shen et al., 2022), αλλά απαιτεί προσεκτική βελτιστοποίηση των συνθηκών. Η φυσική παγίδευση προσφέρει εξαιρετική μακροπρόθεσμη σταθεροποίηση, όπως αποδεικνύει η περίπτωση των EPC νανοϊκών. Η προσρόφηση υπερέχει σε απλότητα και οικονομία, αλλά παρουσιάζει περιορισμούς σταθερότητας υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες, αν και η προσρόφηση σε αμινοποιημένη SBA– 15 επέδειξε σημαντικά βελτιωμένη θερμική σταθερότητα τόσο για την pmCA όσο και για την bCA. Απαιτούνται συντονισμένες προσπάθειες για την ανάπτυξη τεχνικών ακινητοποίησης που θα επιτρέπουν την επαναχρησιμοποίηση του ενζύμου 100–500 φορές με διατηρημένη δραστηριότητα (Bose & Satyanarayana, 2017). Επιπλέον, η ανάπτυξη βιομιμητικών αναλόγων και ο συνδυασμός τεχνικών πρωτεϊνικής μηχανικής με νέες μεθόδους ακινητοποίησης αποτελούν τις πιο υποσχόμενες κατευθύνσεις για την υπέρβαση των υφισταμένων περιορισμών (Khan et al., 2025). Όσον αφορά τα υβριδικά υλικά, αποτελούν την πλέον υποσχόμενη κατεύθυνση για την αξιοποίηση της ανθρακικής ανυδράσης στην αιχμή της δέσμευσης του CO₂, καθώς συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα της οργανικής υψηλής δραστηριότητας του ενζύμου με τη μηχανική και λειτουργική σταθερότητα του ανόργανου ή πολυμερικού φορέα (Jesionowski et al., 2014).

6.7 Αντιδραστήρες σταθερής κλίνης

Σε αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (packed bed reactors) η CA μπορεί να ακινητοποιηθεί σε στερεά υποστρώματα (αφροί, υφάσματα, κεραμικά, πολυμερή) επιτρέποντας τη συνεχή

λειτουργία, την εύκολη κλιμάκωση και τον διαχωρισμό του ενζύμου από τη ρευστή φάση (Iliuta & Iliuta, 2024).

Ο αντιδραστήρας σταθερής κλίνης αποτελεί την πιο ώριμη και ευρέως μελετημένη διαμόρφωση για την ακινητοποιημένη CA. Στην τυπική του μορφή πρόκειται για μια κατακόρυφη στήλη (πύργος) γεμάτη με αδρανές υλικό στήριξης μέσα από το οποίο ρέουν, κατά κανόνα αντίθετα (countercurrent), η αέρια φάση (καπνός) και η υγρή φάση (αλκαλικός διαλύτης, συνήθως K_2CO_3). Στο υλικό πλήρωσης έχει ακινητοποιηθεί ομοιοπολικά ή με εγκλεισμό η καρβονική ανυδράση. Στο υγρό φιλμ που καλύπτει το στερεό υπόστρωμα, η προσροφημένη ποσότητα CO_2 μετατρέπεται ταχύτατα σε HCO_3^- επιταχύνοντας τη συνολική μεταφορά μάζας (Marra et al., 2023). Κρίσιμες παράμετροι σχεδιασμού είναι η ειδική επιφάνεια του υλικού στήριξης καθορίζει τη διαθέσιμη επιφάνεια αερίου–υγρού–στερεού (Marra et al., 2023). Επίσης, παρατηρείται πτώση πίεσης, πρέπει να παραμένει χαμηλή σε βιομηχανική κλίμακα, ώστε να αποφεύγεται η κατανάλωση ενέργειας για συμπίεση αερίων (Iliuta & Iliuta, 2024). Παράλληλα για τη φόρτωση ενζύμου, εκφράζεται σε kg ενζύμου ανά kg στερεού ή ανά μονάδα όγκου. Η συγκέντρωση ο τύπος του ρυθμιστικού διαλύματος επηρεάζουν τη σταθερά ke της καταλυτικής αντίδρασης. Για παράδειγμα, στη βιομηχανική μελέτη ERA, οι κύριες παράμετροι ήταν παροχή καπνού $1000\text{ Nm}^3/\text{h}$ με $10\%\text{ mol/mol } CO_2$, $3\text{ M } K_2CO_3$ ως διαλύτης, φόρτωση CA $0,04\text{ kg/kg solids}$, συγκράτηση στερεού $2\%\text{ vol}$, πυκνότητα στερεού 5240 kg/m^3 , $ke=1460\text{ m}^3/\text{kg}\times\text{s}$, διάμετρος στήλης $0,43\text{ m}$ και γέμισμα MELLAPAK 350 Y Sulzer (Marra et al., 2023).

Στους παραδοσιακούς πύργους τυχαίων γεμισμάτων η CA μπορεί να ακινητοποιηθεί σε κεραμικά σφαιρίδια ή ανόργανα υποστηρίγματα. Παλαιότερη πατέντα περιγράφει τη στήλη με αντίθετη ροή αερίου και υγρού, όπου η CA II είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένη σε κεραμίτη (ceramsite) και το διττανθρακικό ιόν καταβυθίζεται με την προσθήκη Ca^{2+} (Li et al., 2014). Ωστόσο, μελέτες μοντελοποίησης έδειξαν ότι για την επίτευξη 80% απομάκρυνσης CO_2 , σε ρεύμα καπνού, απαιτείται ύψος κλίνης $15\text{--}20\text{ m}$ (Russo et al., 2013), γεγονός που καθιστά τους πύργους αυτούς αρκετά ογκώδεις για βιομηχανική αξιοποίηση.

Εξαιρετικά ενδιαφέροντα αποτελέσματα έχουν αναφερθεί για δομημένα γεμίσματα από βαμβακερά ή κυτταρικά υφάσματα εμποτισμένα σε χιτοζάνη, στα οποία η CA ακινητοποιείται είτε με εγκλεισμό είτε ομοιοπολικά. Σε εργαστηριακές δοκιμές αντίθετης

ροής με ολική παροχή αερίου 4 L/ min (Shen et al., 2022), οι υφασμάτινες κλίνες με ακινητοποιημένη CA πέτυχαν μέση απόδοση απορρόφησης CO₂ 52,3 % (μόνο στρώμα) και 81,7 % (διπλό στρώμα), έναντι 26,6 % και 46,4 % για τα αντίστοιχα controls χωρίς ένζυμο και μόλις 3,6 % για συμβατικά γυάλινα Raschig rings ίσου ύψους. Σε μεταγενέστερη εργασία, υφασμάτινο γέμισμα με ομοιοπολικά συνδεδεμένα συσσωματώματα CA διατήρησε το 100 % της αρχικής απόδοσης 66,7 % για 71 μέρες συνεχούς λειτουργίας, ενώ μετά από ένα έτος αποθήκευσης σε ξηρό περιβάλλον διατήρησε το 85 % της αρχικής απόδοσης. Επιπλέον, η αντοχή του υλικού επιβεβαιώθηκε σε δοκιμή συνεχούς ροής 500 ωρών (Shen et al., 2022).

Οι Piuta & Piuta, 2024 πρότειναν έναν εντατικοποιημένο μικροαντιδραστήρα σταθερής κλίνης με ανθρώπινη hCA II ακινητοποιημένη σε ανοιχτούς αφρούς. Η τρισδιάστατη μοντελοποίηση της διφασικής ροής έδειξε σημαντική εντατικοποίηση της πρόσληψης CO₂ ακόμη και σε χαμηλές φορτώσεις hCA II, χάρη στη μεγάλη ειδική επιφάνεια των αφρών. Η απόδοση βελτιώνεται με αύξηση της υγρής παροχής, μείωση της διαμέτρου πόρων, χρήση ρυθμιστικών με χαμηλή σταθερά διάστασης της πρωτονιωμένης μορφής και αύξηση του ύψους της κλίνης. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι η πτώση της πίεσης κατά 1–2 τάξεις μεγέθους χαμηλότερη σε σχέση με συμβατικούς μικροαντιδραστήρες παρόμοιας ειδικής επιφάνειας, διευκολύνοντας τη βιομηχανική κλιμάκωση.

Η μικροβιακής προέλευσης CA (SspCA από *Sulfurihydrogenibum yellowstonense*) έχει ακινητοποιηθεί σε αφρό πολυουρεθάνης που παρουσιάζει εξαιρετική θερμοσταθερότητα ακόμη και στους 70° C (Migliardini et al., 2013). Η αποτελεσματικότητα της επαληθεύτηκε σε αντιδραστήρα τριφασική ροής γεμάτο με θρυμματισμένο αφρό PU– SspCA, μιμούμενο τις συνθήκες μετά– καύσης θερμοηλεκτρικών σταθμών (Bose & Satyanarayana, 2017). Ροές CO₂/ N₂ εισήχθησαν τόσο συν- ρευματικά όσο και αντί- ρευματικά και παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της παροχής νερού και η μείωση της παροχής CO₂ βελτίωσαν σημαντικά τη δέσμευση.

Η επιλογή του υποστρώματος είναι καθοριστική για την απόδοση του της διεργασίας σταθερής κλίνης. Πρόσφατη συγκριτική μελέτη μοντελοποίησης σε πολλαπλές κλίμακας (νάνο–, μικρο–, μέγρο–) έδειξε ότι μόνο τα νανοσωματίδια (μη πορώδη) μπορούν να εισέλθουν στο υγρό φιλμ μεταφοράς μάζας και να παράσχουν πραγματική ενζυμική ενίσχυση. Η ενίσχυση των μικροσωματιδίων (πορώδων) εξαρτάται από το μέγεθος των

πόρων. Η χρήση στάσιμων υλικών γεμίσματος ως φορέα CA κρίνεται μη πρακτική για την επιτάχυνση της απορρόφησης CO₂. Η κρίσιμη τιμή μεγέθους σωματιδίων είναι 0,35 μm. Κάτω από αυτό το όριο, η K₂CO₃ προωθημένη με ακινητοποιημένη CA ξεπερνά σε απόδοση τη μονοαιθανολαμίνη. Καθώς το μέγεθος μειώνεται, η αντίσταση μεταφοράς μάζας στη στέρεη πλευρά γίνεται κυρίαρχη (Shen et al., 2025). Άλλες στρατηγικές περιλαμβάνουν την ομοιοπολική σύνδεση σε κεραμίτη ή πολυουρεθάνη, που αυξάνει τη σταθερότητα αλλά μπορεί να οδηγήσει σε μη επιθυμητή απελευθέρωση του ενζύμου στην επιφάνεια (Bose & Satyanarayana, 2017). Επίσης, ο εγκλεισμός σε χιτοζάνη πάνω σε βαμβακερές ίνες, με ανάκτηση δραστηριότητας μεγαλύτερη ή ίση με 49 % και διατήρηση μεγαλύτερη από 68 % δραστηριότητας μετά από δέκα κύκλους πλύσης– επανελέγχου και έως 41% μετά από 31 μέρες επώασης σε 10 % κ.β. K₂CO₃ στους 40° C.

Σε μια πακτωμένη κλίνη με ακινητοποιημένη CA, η συνολική ταχύτητα δέσμευσης CO₂ περιορίζεται τυπικά από τη μεταφορά μάζας στην υγρή φάση, είτε κοντά στη διεπιφάνεια αερίου– υγρού είτε στη διεπιφάνεια υγρού– στερεού (Shen et al., 2025). Η αύξηση της ενζυμικής δραστηριότητας αυξάνει το ρυθμό απορρόφησης μέχρι ένα ανώτατο όριο, πέρα από το οποίο η διάχυση στο υγρό φιλμ γίνεται περιοριστικός παράγοντας. Τα CFD μοντέλα δείχνουν ότι η αποτελεσματικότητα του ενζύμου είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στο πάχος του υγρού φιλμ και στα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά, τα οποία επηρεάζονται από τις παγκόσμιες παραμέτρους ροής, τις ιδιότητες των ρευστών και τη γεωμετρία της κλίνης (Shen et al., 2025).

Σε πιλοτική κλίμακα, μηχανικά τροποποιημένη β– CA από το ακραιόφιλο *Desulfonvibrio vulgaris* διατήρησε δραστηριότητα και σταθερότητα σε θερμοκρασίες έως 107° C σε διαλύτη αμίνης 4,2 M (pH > 10) (Alvizo et al., 2014). Η πιλοτική δοκιμή πέτυχε 60% δέσμευση CO₂ από συνεχές ρεύμα καπνού 30– 500 L/ min με περιεκτικότητα 12 % CO₂, χωρίς απώλεια δραστηριότητας επί 60 ώρες λειτουργίας σε 5 συνεχόμενες μέρες (Marpani et al., 2017). Αντίθετα, εναλλακτικά συστήματα με υγρές μεμβράνες (membrane liquid contractors) επιτρέπουν στην καρβονική ανυδράση CA είτε ακινητοποιημένη είτε ελεύθερη στο διάλυμα να δεσμεύει CO₂, ενώ παράλληλα εμποδίζουν τη διέλευση άλλων αερίων (N₂, O₂) (Shen & Salmon, 2023). Μελέτες σε αντιδραστήρες οπισθο– ινδικών μεμβρανών (hollow fiber membrane bioreactor) με ακινητοποιημένη CA έχουν επίσης καταδείξει τη βιωσιμότητα αυτής της προσέγγισης (Iliuta & Iliuta, 2017). Παρά τα ενθαρρυντικά

αποτελέσματα, παραμένουν αρκετές προκλήσεις για τη βιομηχανική αξιοποίηση. Απαιτείται ανάπτυξη τεχνικών ακινητοποίησης που να επιτρέπουν 100– 500 κύκλους επαναλειτουργίας με διατηρημένη δραστικότητα (Maciel et al., 2022). Η ενζυμική απενεργοποίηση σε υψηλές θερμοκρασίες (ειδικά στο στάδιο απονερόφησης) απαιτεί μεταλλαξιογένεση ή στρατηγικές προστασίας του ενζύμου. Το κόστος του ενζύμου είναι άλλος ένα ανασταλτικός παράγοντας. Η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ανασυνδυασμένης CA σε *E. coli* ή άλλους οικονομικούς ξενιστές είναι κρίσιμο ζήτημα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εφαρμογή σε διάσπαρτες πηγές χαμηλής συγκέντρωσης, όπου ο συνδυασμός modular μονάδων IE– SPBμR μπορεί να προσφέρει σημαντική εντατικοποίηση. Η καρβονική ανυδράση μπορεί να συνδυαστεί με αντίστροφη αφυδρογονάση σε βιοκαταλυτικές αλληλουχίες για μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε μεθανόλη ή άλλα προϊόντα (Marpani et al., 2017).

Η βιολογική αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα αποτελεί μία από τις πλέον διαδεδομένες αλλά και αμφιλεγόμενες στρατηγικές μετριασμού της κλιματικής αλλαγής, δεδομένου ότι η παγκόσμια ανθρωπογενής παραγωγή CO₂ ανέρχεται σε περίπου 32.000 Mt ετησίως, ενώ η συνολική αξιοποίηση του CO₂ αγγίζει μόλις τα 200 Mt/ έτος (Osman et al., 2020). Η μικροβιακή επαγόμενη ανθρακοποίηση έχει αποδειχθεί αποτελεσματική τόσο σε φυσικά συστήματα, όπου συγκεκριμένα βακτηριακά στελέχη διαθέτουν τη μεταβολική ικανότητα ανοργανοποίησης (Bose & Satyanarayana, 2017), όσο σε βιομημητικές *in vitro* διεργασίες, με τη βόεια καρβονική ανυδράση να αποτελεί το πλέον μελετημένο ένζυμο για αυτή την εφαρμογή. Παράλληλα, η σύγχρονη βιοτεχνολογία έχει αξιοποιήσει γενετικά τροποποιημένη ζύμη, η οποία φέρει ισομορφές της καρβονικής ανυδράσης σε συνδυασμό με πεπτίδια μετάλλαξης, ενισχύοντας περαιτέρω τη βιολογική ανθρακοποίηση *in vivo* (Barbero et al., 2012). Η πρόοδος των βιομημητικών τεχνικών ανοργανοποίησης καθιστά εφικτή τη βιομηχανική κλιμάκωση των συστημάτων αυτών σε πολυδιάστατες δομές (Maciel et al., 2022), ενώ ταυτόχρονα οι ανόργανες φάσεις που παράγονται χαρακτηρίζονται από θερμοδυναμική σταθερότητα σε γεωλογική κλίμακα, προσφέροντας μόνιμη αποθήκευση της φωτοσυνθετικής βιομάζας. Κατά συνέπεια, η βιολογική αποθήκευση δεν αποτελεί αυτόνομη λύση αλλά σημαντικό συμπλήρωμα των τεχνολογιών αιχμής CCS, ιδιαίτερα σε περιβάλλοντα με άφθονα γεωργικά ή βιομηχανικά αλκαλικά απόβλητα όπου η οικονομική και περιβαλλοντική βιωσιμότητα ενισχύεται σημαντικά (Osman et al., 2020).

7. Σύγκριση με συμβατική μέθοδο δέσμευσης CO₂ με στερεούς προσροφητές

Η μέθοδος στηρίζεται στην αναστρέψιμη πρόσδεση του CO₂ στην επιφάνεια ή στους πόρους ενός στερεού υλικού και στην επακόλουθη αναγέννηση του μέσω κύκλων μεταβολής θερμοκρασίας, πίεσης ή κενού.

7.1 Κατηγορίες στερεών προσροφητών

7.1.1 Φυσικοί προσροφητές

Μεταξύ των προσροφητικών υλικών για τη δέσμευση CO₂ ξεχωρίζουν τρεις μεγάλες οικογένειες, με διαφορετικό βαθμό ωριμότητας και ενεργειακό αποτύπωμα. Οι ζεόλιθοι (π.χ. 13X, 5A, NaX, SSZ-13) αποτελούν ώριμα υλικά με υψηλή αρχική χωρητικότητα πρόσδεσης και μακρόχρονη εμπορική διαθεσιμότητα (Abdullatif et al., 2023; Tao et al., 2024). Ειδικότερα, ο ζεόλιθος 13X εμφανίζει πλεονάζουσα πρόσδεση CO₂ περίπου 0,16 g CO₂/g προσροφητή στα 4,5 MPa (Breunig et al., 2023). Σε συγκριτικές μετρήσεις εμφανίζει τη μεγαλύτερη χωρητικότητα μεταξύ των εμπορικών ζεόλιθων APG-II, WE-G 592, 13X, 5A και 4A, γεγονός που αποδίδεται στη μεγαλύτερη διάμετρο και τον όγκο πόρων του τύπου φαουζασίτη (FAU, Si/Al $\approx$ 1,2) (Abdullatif et al., 2023; Chao et al., 2020; Polisi et al., 2019). Ωστόσο, η ενθαλπία προσρόφησης CO₂ στον 13X είναι σχετικά υψηλή (τυπικά 36–54 kJ/mol), πράγμα που αυξάνει την ενεργειακή απαίτηση αναγέννησης, ενώ η υδρόφιλη φύση του μειώνει την εκλεκτικότητα προς το CO₂ παρουσία υδρατμών (Abdullatif et al., 2023; Belmabkhout et al., 2016). Ο υψηλής πυριτίας SSZ-13 (CHA-πλέγμα, πόροι $\approx$ 3,8 Å) αποτελεί ειδική περίπτωση: παρουσιάζει εξαιρετική υδροθερμική σταθερότητα και εξαιρετικά εκλεκτική προσρόφηση CO₂ χάρη στη μοναδική γεωμετρία των κλωβών του, ιδίως όταν ιοντοεναλλάσσεται με Li⁺ ή Na⁺ (Liu et al., 2021; Pham et al., 2012; Tao et al., 2024).

Τα μεταλλοοργανικά πλέγματα, π.χ. Mg-MOF-74 και σύνθετα υλικά ζεόλιθος-5A/MOF-74, χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλη χωρητικότητα χάρη στα ανοιχτά μεταλλικά κέντρα τους (open metal sites). Ο Mg-MOF-74 εμφανίζει δυναμική χωρητικότητα 8,9 wt% (Britt et al., 2009) και πρόσδεση που αγγίζει το 35,2 wt% σε 1 atm και 296 K, υπερβαίνοντας τα αντίστοιχα νικέλια-κοβαλτιανά-ψευδαργυρικά-σιδηρικά ισοδύναμα της ίδιας οικογένειας

(Easun et al., 2016; Xiang et al., 2012). Πρόκειται όμως για ανώριμη τεχνολογία: τα περισσότερα MOFs δεν παράγονται ακόμη σε βιομηχανική κλίμακα και, όταν παράγονται, διατίθενται κυρίως ως σκόνες και όχι ως δομημένοι προσροφητές, ενώ πολλά υποβαθμίζονται παρουσία H_2O , NO_x και SO_x (Bui et al., 2018; Xiang et al., 2012). Η ενθαλπία προσρόφησης CO_2 στον Mg-MOF-74 (47–52 kJ/mol) είναι υψηλότερη από αυτή του 13X, πράγμα που μεταφράζεται σε ισχυρότερη δέσμευση αλλά και μεγαλύτερο ενεργειακό κόστος αναγέννησης (Belmabkhout et al., 2016; Plaza et al., 2012).

Ο ενεργός άνθρακας, τέλος, διακρίνεται από σημαντικά χαμηλότερη ενθαλπία προσρόφησης (περίπου 20 kJ/mol CO_2) (García-Díez et al., 2019; Plaza et al., 2012) — περίπου το ήμισυ της τιμής του ζεόλιθου 13X και περίπου το ένα τέταρτο της τιμής του Mg-MOF-74 (Plaza et al., 2012). Αυτό το χαμηλότερο ενεργειακό «αποτύπωμα» αναγέννησης αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα, ιδίως σε διεργασίες temperature/vacuum swing, όπου η θερμική ενέργεια αναγέννησης αντιπροσωπεύει σημαντικό μερίδιο του λειτουργικού κόστους. Η χωρητικότητά του εξαρτάται κυρίως από την κατανομή μικροπόρων και είναι κατά κανόνα χαμηλότερη από αυτή του 13X υπό πανομοιότυπες συνθήκες (González et al., 2013; Sevilla & Fuertes, 2011).

7.1.2 Χημικοί προσροφητές

Πέρα από τους ζεόλιθους, τα MOFs και τον ενεργό άνθρακα, μια τέταρτη οικογένεια υλικών για τη δέσμευση CO_2 στηρίζεται στη χημική πρόσδεση μέσω αμινο-ομάδων, είτε αυτές είναι εμποτισμένες σε πορώδες πυριτικό υπόστρωμα είτε ομοιοπολικά συνδεδεμένες (grafted) στην επιφάνεια, είτε, τέλος, φέρονται από ίνα (Abdullatif et al., 2023; Bui et al., 2018; Chao et al., 2020).

Τα αμινο-τροποποιημένα πυριτικά υλικά αποτελούν την ωριμότερη υποκατηγορία. Διακρίνονται σε δύο κύριες στρατηγικές: (i) τον εμποτισμό πολυμερικών αμινών — κυρίως πολυαιθυλενιμίνης — μέσα στους μεσοπόρους του πυριτίου, και (ii) την ομοιοπολική πρόσδεση αμινοσιλανών (π.χ. 3-αμινοπροπυλοτριαιθοξυσιλάνιο, APS) στα Si-OH της επιφάνειας (Choi et al., 2016; Yu et al., 2012). Το PEI50/SBA-15 — PEI 50 wt% εμποτισμένο σε μεσοπορώδες SBA-15 με εύρος πόρων ~5–9 nm — αναφέρεται ότι προσδίδει χωρητικότητα 2,16 mmol CO_2 /g προσροφητή στους 25 °C και 60 % RH, με

εκρόφηση στους 80 °C· η παρεχόμενη υγρασία ευνοεί τον σχηματισμό δισανθρακικού (HCO_3^-) αντί καρβαμιδικού άλατος, αυξάνοντας την «αποδοτικότητα αμίνης» (mmol CO_2 ανά mol N) από ~0,5 σε ~1,0 (Dey et al., 2018; Yan et al., 2011; Yu et al., 2012). Δημοσιευμένες συγγενείς μετρήσεις σε PEI/SBA-15 (50 wt%) κυμαίνονται από 1,55 mmol/g σε 400 ppm/ξηρό/30 °C (Zhu et al., 2022) έως 3,09–3,18 mmol/g σε 10–15% CO_2 /75 °C υγρό ή ξηρό (Dey et al., 2018; Yu et al., 2012), δείχνοντας ότι η τιμή 2,16 mmol/g είναι τυπική για ενδιάμεσες συνθήκες μερικής υγρασίας. Με τον ίδιο τρόπο, το 3-APS/SBA-15 – ομοιοπολική πρόσδεση της APS – αποδίδει τυπικά 0,2–0,4 $\text{mmol CO}_2/\text{g}$ (Chang et al., 2003; Yu et al., 2012) και πλεονεκτεί έναντι του PEI στη θερμική σταθερότητα (>50 κύκλοι στους 60 °C με εκρόφηση στους 100 °C), υστερεί όμως σε χωρητικότητα λόγω χαμηλότερου φορτίου αμίνης (Chang et al., 2003; Yu et al., 2012). Κρίσιμο μειονέκτημα της οικογένειας είναι η οξειδωτική αποικοδόμηση των πρωτοταγών/δευτεροταγών αμινών του PEI πάνω από ~100 °C παρουσία O_2 — πρόβλημα που περιορίζει τη θερμοκρασία αναγέννησης και απαιτεί είτε ήπια εποξειδική τροποποίηση του PEI είτε προστατευμένη ατμόσφαιρα (Choi et al., 2016; Heydari-Gorji & Sayari, 2012; Holmes et al., 2024).

Οι ίνες αμινο-τροποποιημένες αποτελούν μια νεότερη, δομημένη μορφή της ίδιας ιδέας, με στόχο την αντιμετώπιση του βασικού μειονεκτήματος των κονιοποιημένων προσροφητών (υψηλή πτώση πίεσης, σκόνη, δύσκολη κλιμάκωση). Η ίνα PF-15-DETA – PIM-1 αμινοξυμωμένη ίνα (PIM-1-AO) μετά εμποτισμό με διαιθυλενοτριάμίνη – παρουσιάζει πρόσδεση 0,8 $\text{mmol CO}_2/\text{g}$ προσροφητή (Sekizkardes et al., 2023; Sujana et al., 2019). Η λειτουργία σε μορφή ίνας επιτρέπει τη μορφοποίηση σε contactors υψηλής πυκνότητας συσκευασίας με χαμηλή πτώση πίεσης, διατηρώντας παράλληλα τις γρήγορες κινητικές της χημειορρόφησης (Baamran et al., 2025; Sekizkardes et al., 2023; Sujana et al., 2019).

Τέλος, τα σύνθετα υλικά MOF/ιοντικών υγρών (IL/MOF) συνδυάζουν τη μεγάλη ειδική επιφάνεια και τη γεωμετρική ακρίβεια πόρων ενός MOF με τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις ενός ιοντικού υγρού εγκλωβισμένου στους πόρους. Το Ni-MOF/IL-3 – νικέλιο-μεταλλοοργανικό πλέγμα Ni-MOF υβριδισμένο με ιοντικά υγρά υπερ-βάσεων σε μοριακή αναλογία $\text{SIL:Ni} = 0,48$ — αναφέρεται ότι εμφανίζει πρόσδεση 2,54 $\text{mmol CO}_2/\text{g}$ (Li et al., 2023; Qiu et al., 2023). Η φιλοσοφία της σχεδίασης είναι ότι η κοιλότητα του Ni-MOF λειτουργεί ως νανο-αντιδραστήρας που ενισχύει την αλληλεπίδραση των ανιόντων του SIL με το CO_2 μέσω φαινομένου εγκλωβισμού, βελτιώνοντας ταυτόχρονα κινητική και κυκλική

σταθερότητα σε σχέση με το ελεύθερο SIL ή το γυμνό MOF (Li et al., 2023; Qiu et al., 2023, 2024). Δημοσιευμένη τιμή για το ίδιο υλικό υπό συνθήκες DAC (400 ppm CO₂) είναι 0,58 mmol/g (Qiu et al., 2023, 2024), επομένως η τιμή 2,54 mmol/g που δίνεται αντιστοιχεί πιθανότατα σε μέτρηση υπό αυξημένη μερική πίεση CO₂ (π.χ. συνθήκες καπναερίων, 10–15 % CO₂), όπου η χωρητικότητα των IL/MOF συνθέτων αυξάνεται σημαντικά.

7.1.3 Πλεονεκτήματα και περιορισμοί της μεθόδου

Η αναγέννηση του ζεόλιθου 13X μέσω dual– column TVSA διατήρησε τις φυσικοχημικές ιδιότητες του υλικού για 100 κύκλους προσρόφησης– εκρόφησης ενώ η συγκέντρωση του εκροφούμενου CO₂ ξεπέρασε το 90 % (Su & Lu, 2019). Οι στερεοί προσροφητές έχουν χαμηλότερο κόστος κεφαλαίου, εύκολο έλεγχο και αναστρέψιμη συμπεριφορά σε σχέση με τις υγρές αμίνες (Bui et al., 2018). Ωστόσο, στους ζεόλιθους η χωρητικότητα πρόσδεσης μειώνεται δραστικά με την παρουσία υγρασίας, η οποία ανταγωνίζεται το CO₂ για τις θέσεις πρόσδεσης (Abdullatif et al., 2023; Zhu et al., 2022), ενώ η αναγέννηση απαιτεί συχνά πολύ υψηλές θερμοκρασίες, συχνά πάνω από 300° C (Bui et al., 2018; Chao et al., 2020). Η ενθαλπία απορρόφησης του CO₂ στον ενεργό άνθρακα είναι περίπου 20 kJ/ mol (Plaza et al, 2012) στον ζεόλιθο 13X περίπου διπλάσια και στον Mg– MOF– 74 σχεδόν τετραπλάσια. Όσο υψηλότερη είναι αυτή η ενθαλπία, τόσο πιο ενεργοβόρα γίνεται η αναγέννηση (Abdullatif et al., 2023; Bui et al., 2018).

7.2 Χρήση της καρβονικής ανυδράσης– μια ενζυμική εναλλακτική

Η CA επιταχύνει την ενυδάτωση του CO₂ προς διττανθρακικά με ρυθμό κοντά στο όριο διάχυσης (Alvizo et al., 2014). Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί είτε σε υδατικό διάλυμα (ελεύθερη μορφή), είτε με ακινητοποίηση σε στερεά υποστρώματα, δημιουργώντας υβριδικούς απορροφητές που συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα και των δύο προσεγγίσεων (Zhang et al., 2013, 2018). Η ακινητοποίηση σε νανοσωματίδια SiO₂– ZrO₂ βοήθησε την CA διατηρήσει 56– 88 % της αρχικής δραστηρότητας σε διάλυμα K₂CO₃/ KHCO₃ για 60 ημέρες στους 50° C έναντι μόλις 30 % για την ελεύθερη μορφή (Alvizo et al., 2014; Zhang et al., 2013). Η σύνθετη ακινητοποιημένη μορφή εμφάνισε 1,5 φορές υψηλότερη

καταλυτική δραστηριότητα έναντι της ελεύθερης μορφής, περίπου 100% βελτίωση θερμικής σταθερότητας στους 40° C και διατήρηση 134 % σχετικής δραστηριότητας έναντι της ελεύθερης μορφής μετά από έξι κύκλους επαναχρησιμοποίησης, χωρίς μεταβολή της δευτεροταγούς δομής του ενζύμου κατά την παρασκευή (Zhang et al., 2018). Οι θερμοφιλικές pmCA και bCA προσροφήθηκαν με μέγιστη χωρητικότητα $1,4 \pm 0,2$ g pmCA/ g και $2,1 \pm 0,5$ g bCA/ g αμινώμενου υποστρώματος, χωρίς ανιχνεύσιμη απορρόφηση, διατηρώντας υψηλή δραστηριότητα για 14 μέρες στους 40– 65° C και για 4 ημέρες στους 90° C, ενώ οι ελεύθερες μορφές απενεργοποιήθηκαν εντός 4 ημερών σε όλες τις θερμοκρασίες (Frisinger et al., 2025). Η σχεδιασμένη β- CA από το ακραιόφιλο *Desulfovibrio vulgaris* αντέχει θερμοκρασίες έως 107° C σε 4,2 M αλκαλικό διάλυμα αμίνης (pH> 10) και επιταχύνει την απορρόφηση CO₂ έως 25 φορές (Alvizio et al., 2014). Ορισμένα κρίσιμα σημεία σύγκρισης μεταξύ των δύο μεθόδων εξελίσσονται παρακάτω. Οι στερεοί προσροφητές δεσμεύουν το CO₂ στην επιφάνεια μέσω φυσικών ή χημικών αλληλεπιδράσεων (Bui et al., 2018; Chao et al., 2020) ενώ η CA μετατρέπει το CO₂ σε HCO₃⁻ μέσω κατάλυσης (Alvizio et al., 2014). Ωστόσο, η γραμμή μεταξύ τους θολώνει σε υβριδικά συστήματα, η ακινητοποιημένη CA συνδιάζει την εκλεκτικότητα του ενζύμου με τη μηχανική ευελιξία του στερεού υποστρώματος (Zhang et al., 2013, 2018). Η αναγέννηση των στερεών ζεολίθων συχνά υπερβαίνει τους 300° C (Bui et al., 2018; Su & Lu, 2018) ενώ η αναγέννηση των αμινο-τροποποιημένων πυριτικών γίνεται στους 80° C (Chang et al., 2003; Yu et al., 2012). Η ενζυμική μέθοδος κινείται σε παρόμοιο εύρος θερμοκρασιών, ειδικά σε συνδυασμό με K₂CO₃ και χαρακτηρίζεται από χαμηλότερο θερμικό φορτίο (Zhang et al., 2013, 2018). Τόσο ο ζεόλιθος 13X όσο και οι υβριδικοί CA/ MOF απορροφητές (Zhang et al., 2018) παρουσιάζουν εξαιρετική κυκλική αντοχή. Ωστόσο, η υγρασία αποτελεί αντίστροφο παράγοντα, πρόβλημα για τους ζεόλιθους (Abdullatif et al., 2023; Zhu et al., 2022) αλλά απαραίτητη συνθήκη για τη λειτουργία της CA. Οι ζεόλιθοι είναι εμπορικά ώριμοι για πολλές εφαρμογές (διαχωρισμός αέρα, καθαρισμός υδρογόνου) (Bui et al., 2018; Tao et al., 2024) ενώ η CA βρίσκεται σε πιλοτικό/ βιομηχανικό στάδιο επίδειξης (Alvizo et al., 2014; Zhang et al., 2013). Η χρήση της σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ενισχύει τη σχετική οικονομία της μεθόδου (Alvizo et al., 2014).

8. Οικονομική προσέγγιση της Ενζυμικής Δέσμευσης CO₂ με Καρβονική Ανυδράση

Η πλέον κρίσιμη παράμετρος για τη βιομηχανική εφαρμογή των συστημάτων δέσμευσης είναι η ενέργεια αναγέννησης, όπου η διαφορά μεταξύ της συμβατικής προσέγγισης με αμίνες και της ενζυμικής τεχνολογίας είναι θεαματική (Bui et al., 2018; Chao et al., 2020). Στη συμβατική μέθοδο με διάλυμα 30 % wt MEA, η θερμότητα αναγέννησης κυμαίνεται μεταξύ 3,6 έως 4,2 GJ ανά τόνο δεσμευμένου CO₂ (Bui et al., 2018; Plakia et al., 2025; Tobiesen et al., 2017), με το στάδιο της αναγέννησης να απορροφά 70–80 % της συνολικής ενέργειας μια διεργασίας απορρόφησης–εκρόφησης (Bui et al., 2018; Tobiesen et al., 2017). Η ενθαλπία αντίδρασης μεταξύ CO₂ και MEA ανέρχεται σε περίπου 88 kJ/mol (Kim et al., 2013; Tobiesen et al., 2017) — γεγονός που επιβάλλει θέρμανση του πλούσιου σε CO₂ διαλύματος στους 100–120 °C (Bui et al., 2018; Chao et al., 2020). Αντίθετα τα ενζυμικά συστήματα και ιδιαίτερα ο συνδυασμός K₂CO₃ με CA μειώνουν την απαιτούμενη θέρμανση σε περίπου 3,5 MJ/kg CO₂ (= 3,5 GJ/t CO₂) (Khodayari, 2010; Plakia et al., 2025; Qi et al., 2016), ενώ η ενθαλπία αντίδρασης σε διαλύματα MDEA ενισχυμένα με CA περιορίζεται στα περίπου 56 kJ/mol (Gladis et al., 2017; Lee & Kwak, 2017; Vega et al., 2019). Τα ένζυμα επιτρέπουν τη δέσμευση σε ήπιες συνθήκες της τάξης 25–50 °C (Alvizo et al., 2014; Khodayari, 2010) μειώνοντας αισθητά το θερμικό φορτίο της συνολικής διεργασίας (Zhang et al., 2013, 2018). Αυτή η μείωση της τάξης του 80–90 % στην ενέργεια αναγέννησης (Bui et al., 2018; Plakia et al., 2025) αποτελεί το σημαντικότερο ποσοτικό πλεονέκτημα της ενζυμικής προσέγγισης και τον κύριο λόγο για τον οποίο η τεχνολογία αυτή εξετάζεται ως βιώσιμη εναλλακτική λύση στα πλαίσια της κλιμάκωσης των CCUS (Bui et al., 2018; Maciel et al., 2022). Επιπρόσθετα, η ίδια σύνθεση 5 wt % MDEA με hCA II υπερέχει ακόμη και διαλύματος 20 wt % MDEA χωρίς ένζυμο (Gladis et al., 2019; Khelifi et al., 2025; Mao et al., 2024), γεγονός που υποδηλώνει ότι η ενζυμική ενίσχυση επιτρέπει σημαντική μείωση της ποσότητας αμίνης, με ό,τι αυτό συνεπάγεται για το λειτουργικό κόστος και την περιβαλλοντική επίπτωση (Gladis et al., 2019; Vinoba et al., 2013).

Παρά τα πλεονεκτήματα που αναφέρθηκαν, η οικονομική βιωσιμότητα της ενζυμικής προσέγγισης εξαρτάται κρίσιμα από τη μείωση του κόστους παραγωγής του ενζύμου (Alvizo et al., 2014; Maciel et al., 2022). Συγκεκριμένα, το υψηλό κόστος παραγωγής της Καρβονικής Ανυδράσης αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους ανασταλτικούς

παράγοντες για τη βιομηχανική της εφαρμογή (Barbero et al., 2013; Puetz & Wurm, 2019; You & Zhang, 2016). Η παραγωγή του ενζύμου σε βιομηχανική κλίμακα απαιτεί σημαντικές επενδύσεις, ενώ η τροποποίηση του μέσω πρωτεϊνικής μηχανικής, αν και βελτιώνει την απόδοση, αυξάνει και άλλο το κόστος (Alvizo et al., 2014; Mao et al., 2024). Ενδεικτικά, η βοοειδής bCA2 διατίθεται σε τιμή \$1,25/mg και η ανασυνδυασμένη CA σε βιομηχανική κλίμακα στα \$10–40/kg (Barbero et al., 2013; Puetz & Wurm, 2019). Επιπλέον, η βιομηχανική αξιοποίηση προϋποθέτει τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του ενζύμου 100–500 φορές με διατηρημένη δραστηριότητα (Vinoba et al., 2012; You & Zhang, 2016), στόχος που ακόμη δεν έχει επιτευχθεί πλήρως (Maciel et al., 2022; Perfetto et al., 2017). Απαιτείται η ανάπτυξη τεχνικών ακινητοποίησης που να επιτρέπουν αυτόν τον αριθμό κύκλων επαναλειτουργίας (Antonopoulou et al., 2025; Faridi et al., 2017; Vinoba et al., 2012), καθώς η φυσική προσρόφηση συχνά οδηγεί σε αδρανοποίηση λόγω μετουσίωσης, ενώ η ομοιοπολική σύνδεση αυξάνει τη σταθερότητα αλλά μειώνει τη συναρμοστική ευκαμψία (Perfetto et al., 2017; Vinoba et al., 2012; Zhang et al., 2013). Στρατηγικές που υπόσχονται μείωση κόστους περιλαμβάνουν την ακινητοποίηση σε μαγνητικά νανοσωματίδια Fe_3O_4 (ισχυρές σιδηρομαγνητικές ιδιότητες για εύκολη ανάκτηση με μαγνήτη ή ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, βελτιωμένη σταθερότητα και αποθήκευση του βιοκαταλύτη (Antonopoulou et al., 2025; Faridi et al., 2017; Perfetto et al., 2017; Vinoba et al., 2012)), καθώς και τη χρήση οικονομικών ξενιστών όπως *E. coli* για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων ανασυνδυασμένης CA (Krishnamurthy et al., 2008; Perfetto et al., 2017; Puetz & Wurm, 2019; Tufvesson et al., 2010). Η εφαρμογή σε διάσπαρτες πηγές χαμηλής συγκέντρωσης μέσω διακριτών modular μονάδων IE-SPBMR μπορεί να προσφέρει σημαντική εντατικοποίηση (Iliuta & Iliuta, 2024).

9. Συμπεράσματα και προτάσεις

Η παρούσα εργασία εξέτασε τη δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) μέσω του ενζύμου καρβονική ανυδράση, τοποθετώντας την ενζυμική προσέγγιση στο ευρύτερο πλαίσιο των τεχνολογιών δέσμευσης, αξιοποίησης και αποθήκευσης άνθρακα (Abdullatif et al., 2023; Bui et al., 2018). Από την ανάλυση που προηγήθηκε, προκύπτουν κάποια κύρια συμπεράσματα.

Η κλιματική αλλαγή καθιστά τη δέσμευση του CO_2 επιτακτική ανάγκη. Η συγκέντρωση του CO_2 στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί από περίπου 278 ppm κατά την προβιομηχανική περίοδο σε 422,5 ppm το 2024, ξεπερνώντας κατά 52 % τα προβιομηχανικά επίπεδα, με ετήσιο ρυθμό αύξησης περίπου 2,79 ppm (Friedlingstein et al., 2025). Η συσσωρευτική ανθρωπογενής εκπομπή CO_2 μεταξύ 1750 και 2010 ήταν τόσο μεγάλη ώστε περίπου το 50 % πραγματοποιήθηκε μόλις μετά τη δεκαετία του 1970 (Change, 2015; Dhakal et al., 2023), ενώ οι παγκόσμιες εκπομπές από ορυκτά καύσιμα και τσιμέντο ανήλθαν το 2023 σε περίπου 40,6 GtCO_2 ανά έτος (Friedlingstein et al., 2025). Για τον περιορισμό της υπερθέρμανσης κάτω από τους 2 °C απαιτείται μείωση των εκπομπών κατά περίπου 3 % ετησίως και δέσμευση του 15–20 % των συνολικών εκπομπών (Bui et al., 2018; Dhakal et al., 2023; Renner, 2014), με αποθηκευτική ανάγκη 120–160 GtCO_2 ετησίως έως το 2050 (Bui et al., 2018; Hilaire et al., 2019).

Οι συμβατικές τεχνολογίες CCUS καλύπτουν μόνον έναν βαθμό. Η δέσμευση μετά-καύσης με αμίνες (MEA 30 wt%) αν και αποτελεί την πιο ώριμη τεχνολογική οδό, χαρακτηρίζεται από υψηλό ενεργειακό φορτίο αναγέννησης που ανέρχεται σε 3,6–4,0 GJ ανά τόνο δεσμευμένου CO_2 (Bui et al., 2018; Plakia et al., 2025; Tobiesen et al., 2017) και συνοδεύεται από απώλειες πτητικών αμινών, οξίνιση και μη αμελητέες περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Bui et al., 2018; Chao et al., 2020). Η μόνη τεχνολογία που έχει φτάσει σε πλήρως εμπορική κλίμακα είναι η δέσμευση προ-καύσης στην επεξεργασία φυσικού αερίου, ενώ η οξυ-καύση βρίσκεται σε στάδιο επίδειξης και η καύση με χημικό βρόγχο χαρακτηρίζεται ως ανώριμη τεχνολογία (Bui et al., 2018; Chao et al., 2020).

Η ενζυμική δέσμευση αποτελεί συμπληρωματική και εν δυνάμει μετασχηματιστική εναλλακτική. Στη φύση, περίπου 120 δισεκατομμύρια τόνοι άνθρακα μετατρέπονται

ετησίως σε οργανικές ενώσεις μέσω έξι διακριτών μεταβολικών οδών (Gong et al., 2016; Onyeaka & Ekwebelem, 2022; Salimijazi et al., 2019). Ωστόσο, η RuBisCO, η πιο διαδεδομένη καρβοξυλάση, παρουσιάζει χαμηλό ρυθμό κατάλυσης και ανταγωνιστική αναστολή από O_2 (Cummins et al., 2018; Savir et al., 2010; Spreitzer & Salvucci, 2002). Αντίθετα, η PEP καρβοξυλάση παρουσιάζει ΔG καρβοξυλίωσης $-44,4 \text{ kJ/mol}$ και καταλύει τη δέσμευση CO_2 ταχύτερα από τη RuBisCO κατά περισσότερο από μία τάξη μεγέθους (Bar-Even et al., 2010; Luo et al., 2023), ενώ η κροττονυλο-CoA καρβοξυλάση/αναγωγή δεσμεύει CO_2 περίπου 100 φορές περισσότερο από τη RuBisCO (Luo et al., 2023; Schwander et al., 2016). Η συμπληρωματικότητα αυτών των ενζύμων αξιοποιείται πλέον σε σύγχρονους συνθετικούς κύκλους, όπως ο THETA cycle (Luo et al., 2023).

Η καρβονική ανυδράση υπερέχει για εφαρμογές μετά-καύσης και αραιά ρεύματα CO_2 . Η CA είναι ένα μεταλλοένζυμο που περιέχει Zn^{2+} στο ενεργό του κέντρο (Krishnamurthy et al., 2008) και καταλύει την αντιστρεπτή υδάτωση του CO_2 με ταχύτητες που πλησιάζουν το όριο της διάχυσης (Alvizo et al., 2014). Σε αντίθεση με τη RuBisCO, η CA δεν παρουσιάζει αναστολή από O_2 (Krishnamurthy et al., 2008), λειτουργεί σε ήπιες συνθήκες ($25-50^\circ C$) (Khodayari, 2010; Zhang et al., 2013) και μειώνει δραστικά το ενεργειακό φορτίο της δέσμευσης σε σύγκριση με τις αμίνες (Bui et al., 2018; Plakia et al., 2025). Ο μηχανισμός δράσης της ακολουθεί δύο στάδια (σχηματισμός δεσμευμένου διττανθρακικού και ανταλλαγή προσδεμάτων) με ρυθμό μετατροπής 10^4-6 φορές ταχύτερο από τη μη καταλυόμενη αντίδραση (Alvizo et al., 2014; Krishnamurthy et al., 2008). Η εξειδίκευση της για την αντίδραση που καταλύει την καθιστά ιδανικό υποψήφιο για ενσωμάτωση τόσο σε υγρές απορροφητικές διεργασίες (Khelifi et al., 2025), όσο και σε συστήματα μεμβρανών (Iliuta & Iliuta, 2024; Khelifi et al., 2025), ακινητοποιημένους αντιδραστήρες (Iliuta & Iliuta, 2024; Vinoba et al., 2012) και υβριδικά σχήματα με χημικούς διαλύτες (Mao et al., 2024; Zhang et al., 2018).

Η σύγκριση με στερεούς προσροφητές αναδεικνύει συγκριτικά πλεονεκτήματα και περιορισμούς. Οι ζεόλιθοι είναι εμπορικά ώριμοι για πολλές εφαρμογές (διαχωρισμός αέρα, καθαρισμό υδρογόνου) (Bui et al., 2018; Tao et al., 2024), ενώ η CA βρίσκεται σε πιλοτικό/βιομηχανικό στάδιο επίδειξης (Alvizo et al., 2014; Shen et al., 2022; Zhang et al., 2013). Η φυσική προσρόφηση συχνά οδηγεί σε αδρανοποίηση λόγω μετουσίωσης, η ομοιοπολική σύνδεση αυξάνει τη σταθερότητα αλλά μειώνει τη συναρμοσκοπική ευκαμψία

(Faridi et al., 2017; Perfetto et al., 2017; Vinoba et al., 2012), ενώ η χρήση της CA σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ενισχύει τη σχετική οικονομία της μεθόδου (Alvizo et al., 2014; Maciel et al., 2022).

Το κόστος παραγωγής και η διάρκεια ζωής αποτελούν τα κύρια εμπόδια. Η βιομηχανική αξιοποίηση προϋποθέτει τη δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης του ενζύμου 100–500 φορές με διατηρημένη δραστηριότητα, στόχο που ακόμη δεν έχει επιτευχθεί πλήρως (Maciel et al., 2022; Perfetto et al., 2017; Vinoba et al., 2012). Το υψηλό κόστος ανασυνδυασμένων CA παραμένει υψηλό (τυπικά \$1,25/mg για bCA2 research-grade, \$10–40/kg σε βιομηχανική κλίμακα) (Alvizo et al., 2014; Barbero et al., 2013; Puetz & Wurm, 2019), ενώ παρατηρείται και μη πλήρης χαρακτηρισμός μακροπρόθεσμης βιομηχανικής απόδοσης (Alvizo et al., 2014; Maciel et al., 2022). Η οικονομική βιωσιμότητα της ενζυμικής δέσμευσης εξαρτάται κρίσιμα από τη μείωση αυτού του κόστους μέσω της ανάπτυξης οικονομικότερων μεθόδων παραγωγής και της αύξησης της διάρκειας ζωής του ενζύμου (Alvizo et al., 2014; Barbero et al., 2013; Puetz & Wurm, 2019).

Η τρέχουσα αξιοποίηση του CO₂ παραμένει σε πολύ χαμηλό επίπεδο. Μόνο περίπου 200 εκατομμύρια τόνοι CO₂ αξιοποιούνται ετησίως, ένα πολύ μικρό κλάσμα σε σχέση με τις 32.000 εκατομμύρια τόνους που εκλύονται (Osman et al., 2020) — γεγονός που υπογραμμίζει την ανάγκη για αποδοτικές, οικονομικά βιώσιμες και κλιματικά αποτελεσματικές τεχνολογίες δέσμευσης και αξιοποίησης (Bui et al., 2018; Hepburn et al., 2019; Renner, 2014).

Με βάση τα παραπάνω συμπεράσματα μπορούμε να προχωρήσουμε στις παρακάτω προτάσεις για τη χρήση της Καρβονικής Ανυδράσης ευρέως στη βιομηχανία.

- Βελτιστοποίηση της παραγωγής και μείωση του κόστους του ενζύμου. Καθώς το υψηλό κόστος παραγωγής της CA αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους ανασταλτικούς παράγοντες για τη βιομηχανική της εφαρμογή (Alvizo et al., 2014; Barbero et al., 2013; Puetz & Wurm, 2019), κρίνεται αναγκαία η ανάπτυξη οικονομικότερων μεθόδων παραγωγής. Μπορούμε να προτείνουμε την αξιοποίηση γενετικά τροποποιημένων μικροοργανισμών (*E. coli* (Krishnamurthy et al., 2008; Perfetto et al., 2017) και *Pichia pastoris* (Ahmad et al., 2014; Boudreau, 2011; Gassler et al., 2019; Macauley-Patrick et al.,

2005)) ως βιοεργοστάσια υψηλής απόδοσης, καθώς και η διερεύνηση εναλλακτικών πηγών, όπως η εξαγωγή CA από φυτικούς ιστούς χαμηλού κόστους (DiMario et al., 2016; Razzak et al., 2020; Tiwari et al., 2005) ή η ανάπτυξη συνθετικών αναλόγων με βάση την πρωτεϊνική μηχανική (Alvizo et al., 2014; Gladis et al., 2019).

- Ανάπτυξη στρατηγικών ακινητοποίησης για αύξηση της σταθερότητας και την επαναχρησιμοποίησης. Δεδομένου ότι η βιομηχανική αξιοποίηση προϋποθέτει επαναχρησιμοποίηση 100–500 φορές και ότι η φυσική προσρόφηση οδηγεί σε αδρανοποίηση λόγω μετουσίωσης, ενώ η ομοιοπολική σύνδεση μειώνει τη συναρμοσκοπική ευκαμψία (Faridi et al., 2017; Perfetto et al., 2017; Vinoba et al., 2012), προτείνεται η διερεύνηση υβριδικών στρατηγικών ακινητοποίησης. Ιδιαίτερη έμφαση είναι σημαντικό να δοθεί σε μεθόδους ενθυλάκωσης σε υβριδικά υλικά (Zhang et al., 2013, 2018) και μεμβράνες (Khelifi et al., 2025), σε μαγνητικά νανοσωματίδια Fe_3O_4 (Antonopoulou et al., 2025; Faridi et al., 2017; Vinoba et al., 2012), καθώς και σε νέες φέρουσες δομές (textile packing, structured foam) (Frisinger et al., 2025; Iliuta & Iliuta, 2024; Shen et al., 2022; Xiao et al., 2023) που διατηρούν την καταλυτική δραστηριότητα και ενισχύουν τη λειτουργική μακροζωία.

- Ενσωμάτωση της CA σε υβριδικά συστήματα με χημικούς διαλύτες. Η εξειδίκευση της CA για την αντίδραση που καταλύει την καθιστά ιδανικό υποψήφιο για ενσωμάτωση τόσο σε υγρές απορροφητικές διεργασίες όσο και σε συστήματα μεμβρανών, ακινητοποιημένους αντιδραστήρες και υβριδικά σχήματα με χημικούς διαλύτες (Iliuta & Iliuta, 2024; Khelifi et al., 2025). Μπορούμε να προτείνουμε τη μελέτη συνδυαστικών συστημάτων CA-αμίνης (Gladis et al., 2017, 2019; Khelifi et al., 2025; Mao et al., 2024) ή CA-ιοντικών υγρών (Singh et al., 2018; Zhang et al., 2018), όπου το ένζυμο επιταχύνει την κινητική απορρόφησης ενώ ο χημικός διαλύτης μειώνει το συνολικό ενεργειακό φορτίο αναγέννησης (Alvizo et al., 2014; Bui et al., 2018; Mao et al., 2024).

- Αξιοποίηση της συμπληρωματικότητας πολλαπλών ενζύμων. Η ισχυρή θερμοδυναμική ώθηση της PEPC ($\Delta G' = -44,4 \text{ kJ/mol}$) και η εξαιρετική κινητική της Ccr ($\sim 100\times$ ταχύτερη της RuBisCO), σε συνδυασμό με την απουσία αναστολής από O_2 και στα δύο ένζυμα (Bar-Even et al., 2010; Luo et al., 2023; Schwander et al., 2016), αξιοποιούνται πλέον σε σύγχρονους συνθετικούς κύκλους (Luo et al., 2023; Schwander et al., 2016). Η πρόταση

μπορεί να διαμορφωθεί ως εξής: ενσωμάτωση πολυενζυμικών καταρρακτών ClFDH–BmFaldDH–YADH, οι οποίοι με την προσθήκη του ιοντικού υγρού EMIM-Ac αυξάνουν την παραγωγή μεθανόλης από CO₂ και ενισχύουν τον συνολικό αριθμό στρωφών κατά περίπου 500 φορές σε σχέση με το σύστημα αναφοράς (Marpani et al., 2017; Singh et al., 2018; Zhang et al., 2018).

- Στοχευμένη χρήση σε εφαρμογές αραιών ρευμάτων CO₂. Κανένα από τα βιομηχανικά σημαντικά ένζυμα δέσμευσης δεν είναι βέλτιστο για τη βιομηχανική μετά-καύση ή την άμεση δέσμευση από αραιά ρεύματα, όπου η μερική πίεση του CO₂ είναι χαμηλή και ο χρόνος παραμονής στον απορροφητή περιορισμένος (Abdullatif et al., 2023; Iliuta & Iliuta, 2024; Zhu et al., 2022). Για αυτό προτείνεται η στόχευση της ενζυμικής τεχνολογίας σε εφαρμογές όπου η υπεροχή της CA είναι μέγιστη: σε καυσαέρια χαμηλής μερικής πίεσης (Abdullatif et al., 2023; Zhu et al., 2022), σε βιομηχανικές εκπομπές διάσπαρτων πηγών μέσω modular μονάδων IE-SPBMR (Iliuta & Iliuta, 2024) και σε συστήματα DAC (Abdullatif et al., 2023; Kim et al., 2013; Zhu et al., 2022), όπου η χρήση της CA σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ενισχύει τη σχετική οικονομία της μεθόδου (Alvizo et al., 2014; Maciel et al., 2022).

- Πλήρης χαρακτηρισμός της μακροπρόθεσμης βιομηχανικής απόδοσης. Δεδομένου του μη πλήρους χαρακτηρισμού μακροπρόθεσμης βιομηχανικής απόδοσης (Alvizo et al., 2014; Maciel et al., 2022; Zhang et al., 2013), προτείνεται η διεξαγωγή μακροχρόνιων πιλοτικών δοκιμών σε πραγματικές βιομηχανικές συνθήκες, με παράλληλη αξιολόγηση κύκλου ζωής και ανάλυση τεχνο-οικονομικών παραμέτρων (Puetz & Wurm, 2019; Tufvesson et al., 2010), ώστε να επιτραπεί η σύγκριση με τις υπάρχουσες τεχνολογίες CCS, οι οποίες μπορούν να μειώσουν το δυναμικό παγκόσμιας θέρμανσης σταθμών ηλεκτροπαραγωγής κατά 63–82 % (Shen et al., 2022) (και έως 90 % σε καθαρές εκπομπές CO₂ (Roy et al., 2023)).

- Συνδυασμός της ενζυμικής δέσμευσης με οδούς αξιοποίησης χαμηλού περιβαλλοντικού αποτυπώματος. Η μεταλλική ανθρακοποίηση μπορεί να μειώσει το GWP κατά 4–48 % σε σύγκριση με σενάρια χωρίς CCU (Hills et al., 2020; Ostovari et al., 2020; Thonemann et al., 2021), ενώ η παραγωγή διμεθυλοανθρακικού μέσω αξιοποίησης CO₂ μειώνει το GWP κατά 4,3 φορές και την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος κατά 13 φορές (Garcia-

Garcia et al., 2020; García-Herrero et al., 2016; Thonemann & Pizzol, 2019). Θα μπορούσε να εφαρμοστεί η σύζευξη της ενζυμικής δέσμευσης με τέτοιες οδούς αξιοποίησης, ώστε η παραγωγή HCO_3^- να τροφοδοτείται άμεσα σε αντιδράσεις ανθρακοποίησης (Antonopoulou et al., 2025; Ostovari et al., 2020) ή χημικής μετατροπής (Singh et al., 2018; Zhang et al., 2018), δημιουργώντας ένα ολοκληρωμένο σύστημα CCUS (Bui et al., 2018; Maciel et al., 2022).

- Ενίσχυση της έρευνας σε πρωτεϊνική μηχανική για βελτιστοποίηση της CA. Η προσπάθεια βελτίωσης της RuBisCO μέσω πρωτεϊνικής μηχανικής παραμένει ενεργός τομέας έρευνας (Savir et al., 2010; Spreitzer & Salvucci, 2002; Zhu et al., 2004) και αντίστοιχη προσπάθεια κρίνεται αναγκαία για την CA. Η σχεδιαστική τροποποίηση του ενεργού κέντρου και των ισομόρφων της CA κρίνεται αναγκαία, ώστε να ενισχυθεί η σταθερότητά της υπό βιομηχανικές συνθήκες (θερμοκρασία, pH) (Alvizo et al., 2014; Gladis et al., 2019; Iliuta & Iliuta, 2024) και να βελτιστοποιηθεί η κινητική απορρόφησης σε συγκεκριμένα ρεύματα καυσαερίων (Gladis et al., 2017, 2019; Khelifi et al., 2025).

- Χάραξη κατάλληλου κανονιστικού και οικονομικού πλαισίου. Η ανάπτυξη των τεχνολογιών CCUS εξαρτάται όχι μόνο από την τεχνική σκοπιμότητα αλλά και από την οικονομική βιωσιμότητα, τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε ολόκληρο τον κύκλο ζωής, την κοινωνική αποδοχή και την ύπαρξη κανονιστικού πλαισίου (Bui et al., 2018; Renner, 2014; Waisman et al., 2019). Προτείνεται η καθιέρωση κινήτρων που θα υποστηρίξουν την εμπορική ωρίμανση της ενζυμικής τεχνολογίας και θα καταστήσουν ανταγωνιστική τη χρήση της έναντι των συμβατικών μεθόδων (Hepburn et al., 2019; Kleijne et al., 2022; Maciel et al., 2022).

Εν κατακλείδι, η παρούσα μελέτη ανέδειξε την ενζυμική δέσμευση του CO_2 μέσω της καρβονικής ανυδράσης ως μια συμπληρωματική και εν δυνάμει μετασχηματιστική οδό εντός του ευρύτερου πλαισίου CCUS. Ενώ οι συμβατικές τεχνολογίες CCS — με επικεφαλής τη μετά-καύση με MEA 30 wt% (3,6–4,0 GJ ανά τόνο CO_2) και τη μόνη ώριμη οδό της προ-καύσης στο φυσικό αέριο — αντιπροσωπεύουν τη σημερινή τεχνολογική πραγματικότητα, η κλιματική επιταγή του 2050 (15–20% δέσμευση, 120–160 Gt CO_2 ετησίως) υπερβαίνει κατά πολύ τις δυνατότητές τους. Η ισχυρή θερμοδυναμική ώθηση της PEPC ($\Delta G -44,4 \text{ kJ/mol}$) και η εξαιρετική κινητική της Ccr, σε συνδυασμό με την απουσία

αναστολής από O_2 και την υψηλή ταχύτητα της καρβονικής ανυδράσης, ανοίγουν τον δρόμο για σύγχρονους συνθετικούς κύκλους και polyenzyme cascades — με την προσθήκη ιοντικού υγρού να ενισχύει την απόδοση κατά ~500 φορές ως προς τον συνολικό αριθμό στροφών. Η βιομηχανική αξιοποίηση της CA, ωστόσο, προϋποθέτει την επίλυση κρίσιμων τεχνικών και οικονομικών προκλήσεων, από τη μείωση του κόστους παραγωγής και την επαναχρησιμοποίηση 100–500 φορές έως τη σύζευξη με οδούς αξιοποίησης χαμηλού αποτυπώματος. Μόνο μέσα από τη σύζευξη επιστημονικής τεκμηρίωσης, τεχνολογικής καινοτομίας και κατάλληλου θεσμικού πλαισίου μπορεί η ενζυμική τεχνολογία να μετατραπεί σε βιώσιμο πυλώνα κλιματικής ουδετερότητας.

10.Βιβλιογραφία

Ακολουθούν οι βιβλιογραφικές αναφορές (πηγές) της Εργασίας.

Calvin, K., Dasgupta, D., Krinner, G., Mukherji, A., Thorne, P. W., Trisos, C., Romero, J., Aldunce, P., Barrett, K., Blanco, G., Cheung, W. W. L., Connors, S., Denton, F., Diongue-Niang, A., Dodman, D., Garschagen, M., Geden, O., Hayward, B., Jones, C., ... Zhai, P.. *Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.

Bose, H., & Satyanarayana, T.. Microbial Carbonic Anhydrases in Biomimetic Carbon Sequestration for Mitigating Global Warming: Prospects and Perspectives. *Frontiers in Microbiology*, 8, 1615. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01615>

Calvin, K., Dasgupta, D., Krinner, G., Mukherji, A., Thorne, P. W., Trisos, C., Romero, J., Aldunce, P., Barrett, K., Blanco, G., Cheung, W. W. L., Connors, S., Denton, F., Diongue-Niang, A., Dodman, D., Garschagen, M., Geden, O., Hayward, B., Jones, C., ... Zhai, P.. *Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland. <https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647>

Cassia, R., Nocioni, M., Correa-Aragunde, N., & Lamattina, L.. Climate Change and the Impact of Greenhouse Gases: CO₂ and NO, Friends and Foes of Plant Oxidative Stress. *Frontiers in Plant Science*, 9, 273. <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.00273>

Cheng, L., Abraham, J., Trenberth, K. E., Boyer, T. P., Mann, M. E., Zhu, J., Wang, F., ... Zhu, Z.. Record High Temperatures in the Ocean in 2024. *Advances in Atmospheric Sciences*. <https://doi.org/10.1007/s00376-025-4541-3>

- Etminan, M., Myhre, G., Highwood, E. J., & Shine, K. P.. Radiative forcing of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide: A significant revision of the methane radiative forcing. *Geophysical Research Letters*, 43, 12614–12623. <https://doi.org/10.1002/2016GL071930>
- Feistel, R., & Hellmuth, O.. Relative Humidity: A Control Valve of the Steam Engine Climate. *Journal of Human, Earth, and Future*, 2, 140–159. <https://doi.org/10.28991/hef-2021-02-02-06>
- Hammel, E., Marvan, M., Marvan, C., & Hofmann, D.. CO₂ sensitivity studies under laboratory and outdoor conditions as contribution to climate change discussions. *EarthArXiv*. <https://doi.org/10.31223/x5n972>
- Hansen, J., Sato, M., Russell, G., & Kharecha, P.. Climate sensitivity, sea level and atmospheric carbon dioxide. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 371, 20120294. <http://arxiv.org/abs/1211.4846>
- IPCC.. *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Core Writing Team, R. K. Pachauri and L. A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland. <https://doi.org/10.59327/IPCC/AR5-9789291691432>
- Johnstone, C. P., Güdel, M., Lammer, H., & Kislyakova, K. G.. Upper atmospheres of terrestrial planets: Carbon dioxide cooling and the Earth's thermospheric evolution. *Astronomy & Astrophysics*, 617, A107. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201832776>
- Lacis, A. A., Hansen, J. E., Russell, G. L., Oinas, V., & Jonas, J.. The role of long-lived greenhouse gases as principal LW control knob that governs the global surface temperature for past and future climate change. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 65, 19734. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v65i0.19734>
- Ostrogorsky, A. G.. Absorption coefficient of CO₂ and first-order approximation of radiative forcing. *Thermal Science*. <https://doi.org/10.2298/tsci241222027o>
- Raghuraman, S. P., Paynter, D., & Ramaswamy, V.. Anthropogenic forcing and response yield observed positive trend in Earth's energy imbalance. *Nature Communications*, 12, 3007. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24544-4>

van Wijngaarden, W. A., & Happer, W.. Dependence of Earth's Thermal Radiation on Five Most Abundant Greenhouse Gases. *arXiv preprint arXiv:2006.03098*. <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu22-682>

Andrew, R. M.. Global CO₂ emissions from cement production, 1928–2018. *Earth System Science Data*, 11, 1675–1710. <https://doi.org/10.5194/essd-11-1675-2019>

Dhakal, S., Minx, J. C., Toth, F. L., Abdel-Aziz, A., Figueroa Meza, M. J., Hubacek, K., Jonckheere, I. G. C., Kim, Y.-G., Nemet, G. F., Pachauri, S., Tan, X. C., & Wiedmann, T. Emissions Trends and Drivers. In *IPCC, 2022: Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [P. R. Shukla et al. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA. <https://doi.org/10.1017/9781009157926.004>

Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Bakker, D. C. E., Hauck, J., Landschützer, P., Le Quéré, C., Luijckx, A. T., Peters, G. P., Wanninkhof, R., & Zeng, J.. Global Carbon Budget 2022. *Earth System Science Data*, 14, 4811–4900. <https://doi.org/10.5194/essd-14-4811-2022>

Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Hauck, J., Landschützer, P., Le Quéré, C., Li, H., Luijckx, I. T., Marland, G., Martínez, J. M., Mayot, N., McDowell, N., Metzl, N., Munro, D. R., Nabel, J. E. M. S., Nakaoka, S.-I., Niwa, Y., O'Brien, K., ... Zaehle, S.. Global Carbon Budget 2024. *Earth System Science Data*, 17, 965–1039. <https://doi.org/10.5194/essd-17-965-2025>

Hoegh-Guldberg, O., Mumby, P. J., Hooten, A. J., Steneck, R. S., Greenfield, P., Gomez, E., Harvell, C. D., Sale, P. F., Edwards, A. J., Caldeira, K., Knowlton, N., Eakin, C. M., Iglesias-Prieto, R., Muthiga, N., Bradbury, R. H., Dubi, A., & Hatziolos, M. E.. Coral Reefs Under Rapid Climate Change and Ocean Acidification. *Science*, 318, 1737–1742. <https://doi.org/10.1126/science.1152509>

Le Quéré, C., Andres, R. J., Boden, T., Conway, T., Houghton, R. A., House, J. I., Marland, G., Peters, G. P., van der Werf, G. R., Ahlström, A., Andrew, R. M., Bopp, L., Canadell, J. G., Ciais, P., Doney, S. C., Enright, C., Friedlingstein, P., Huntingford, C., Jain, A. K., ...

Zeng, N. The global carbon budget 1959–2011. *Earth System Science Data*, 5, 165–185.
<https://doi.org/10.5194/essd-5-165-2013>

Mikhaylov, A., Moiseev, N., Aleshin, K., & Burkhardt, T.. Global climate change and greenhouse effect. *Entrepreneurship and Sustainability Issues*, 7, 2897–2913.
<https://doi.org/10.9770/jesi.2020.7.4>

Peters, G. P., Andrew, R. M., Canadell, J. G., Fuss, S., Jackson, R. B., Korsbakken, J. I., Le Quéré, C., Nakicenovic, N., Sha, F., & Solomon, M.. Carbon dioxide emissions continue to grow amidst slowly emerging climate policies. *Nature Climate Change*, 9, 3–5.
<https://doi.org/10.1038/s41558-019-0659-6>

Bui, M., Adjiman, C. S., Bardow, A., Anthony, E. J., Boston, A., Brown, S., Fennell, P. S., Fuss, S., Galindo, A., Hackett, L. A., Hallett, J. P., Herzog, H. J., Jackson, G., Kemper, J., Krevor, S., Maitland, G. C., Matuszewski, M., Metcalfe, I. S., Petit, C., ... Mac Dowell, N.. Carbon capture and storage: the way forward. *Energy & Environmental Science*, 11, 1062–1085. <https://doi.org/10.1039/c7ee02342a>

Roy, P., Mohanty, A. K., & Misra, M.. Prospects of carbon capture, utilization and storage for mitigating climate change. *RSC Advances*

Lu, G., Wang, Z., Bhatti, U. H., Shah, M. I., & Liu, Q.. Recent progress in carbon dioxide capture technologies: A review. *CEST*, 1. <https://doi.org/10.18686/cest.v1i1.32>

Osman, A. I., Hefny, M., Abdel Maksoud, M. I. A., Elgarahy, A. M., & Rooney, D. W.. Recent advances in carbon capture storage and utilisation technologies: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 797–849. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01133-3>

Simonsen, K. R., Hansen, D. S., & Pedersen, S.. Challenges in CO₂ transportation: Trends and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 191, 114149.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114149>

Wang, X., & Song, C.. Carbon Capture From Flue Gas and the Atmosphere: A Perspective. *Frontiers in Energy Research*, 8, 560849. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.560849>

Wilberforce, T., Baroutaji, A., Soudan, B., Al-Alami, A. H., & Olabi, A. G.. Outlook of carbon capture technology and challenges. *Science of the Total Environment*, 657, 56–72. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.424>

Zhang, Z., Pan, S.-Y., Li, H., Cai, J., Olabi, A. G., Anthony, E. J., & Manovic, V.. Recent advances in carbon dioxide utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 125, 109799. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109799>

Cuéllar-Franca, R. M., & Azapagic, A.. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO₂ Utilization*, 9, 82–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001>

Dziejarski, B., Krzyżyńska, R., & Andersson, K.. Current status of carbon capture, utilization, and storage technologies in the global economy: A survey of technical assessment. *Fuel*, 342, 127776. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127776>

McLaughlin, H., Littlefield, A. A., Menefee, M., et al.. Carbon capture utilization and storage in review: Sociotechnical implications for a carbon reliant world. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 191, 114113. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114113>

Amanullah, S., Saha, P., Nayek, A., et al.. Biochemical and artificial pathways for the reduction of carbon dioxide, nitrite and the competing proton reduction: effect of 2nd-sphere interactions in catalysis. *Chemical Society Reviews*, 50, 8602–8621. <https://doi.org/10.1039/d0cs01405b>

Bathellier, C., Yu, L.-J., Farquhar, G. D., et al.. The kinetics of RuBP carboxylation and the rate of RuBP regeneration in the Calvin–Benson cycle. **

Bierbaumer, S., Nattermann, M., Schulz, L., et al.. Enzymatic Conversion of CO₂: From Natural to Artificial Utilization. *Chemical Reviews*, 123, 6239–6258. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00581>

Calzadias-Ramirez, L., & Meyer, A. S.. Formate dehydrogenases for CO₂ utilization. *Current Opinion in Biotechnology*, 67, 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2021.02.004>

Chollet, R., Vidal, J., & O'Leary, M. H.. Phosphoenolpyruvate carboxylase: a ubiquitous, highly regulated enzyme in plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 47, 273–298. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.47.1.273>

Ding, M., Ji, Y., & Yanchen, D.. Accelerating sustainable development in hard-to-abate sectors: An economic case for enzymatic carbon capture. *Journal of CO₂ Utilization*, 107, 103284. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2025.103284>

Gong, F., Cai, Z., & Li, Y.. Synthetic biology for CO₂ fixation. *Science China Life Sciences*, 59, 1106–1114. <https://doi.org/10.1007/s11427-016-0304-2>

Gómez, A., Erb, T. J., Grubmüller, H., et al.. Conformational Dynamics of the Most Efficient Carboxylase Contributes to Efficient CO₂ Fixation. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 63, 7163–7176. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.3c01447>

Luo, S., Diehl, C., He, H., et al.. Construction and modular implementation of the THETA cycle for synthetic CO₂ fixation. *Nature Catalysis*, 6, 1228–1240. <https://doi.org/10.1038/s41929-023-01079-z>

Maciel, A. de O., Christakopoulos, P., Rova, U., et al.. Carbonic anhydrase to boost CO₂ sequestration: Improving carbon capture utilization and storage. *Chemosphere*, 299, 134419. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134419>

Marpani, F., Pinelo, M., & Meyer, A. S.. Enzymatic conversion of CO₂ to CH₃OH via reverse dehydrogenase cascade biocatalysis: Quantitative comparison of efficiencies of immobilized enzyme systems. *Biochemical Engineering Journal*, 127, 88–99. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2017.08.011>

Paulus, J. K., Schlieper, D., & Groth, G.. Greater efficiency of photosynthetic carbon fixation due to single amino-acid substitution. *Nature Communications*, 4, 1518. <https://doi.org/10.1038/ncomms2504>

Prywes, N., Phillips, N. R., Tuck, O. T., et al.. Rubisco Function, Evolution, and Engineering. *Annual Review of Biochemistry*, 92, 385–410. <https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-040320-101244>

Shi, J., Jiang, Y., Jiang, Z., et al.. Enzymatic conversion of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 44, 5981–6000. <https://doi.org/10.1039/c5cs00182j>

Singh, R. K., Singh, R., Sivakumar, D., et al.. Insights into Cell-Free Conversion of CO₂ to Chemicals by a Multienzyme Cascade Reaction. *ACS Catalysis*, 8, 11085–11093. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b02646> (Αντίστοιχη ελληνική λεπτομέρεια: 3,28 mM → 7,86 mM μεθανόλης με EMIM-Ac, 500 × TTN.)

Spreitzer, R. J., & Salvucci, M. E.. RUBISCO: Structure, Regulatory Interactions, and Possibilities for a Better Enzyme. *Annual Review of Plant Biology*, 53, 449–475. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.53.100301.135233>

Thomas, J. M., & Harris, K. D. M.. Some of tomorrow's catalysts for processing renewable and non-renewable feedstocks, diminishing anthropogenic carbon dioxide and increasing the production of energy. *Energy & Environmental Science*, 9, 687–708. <https://doi.org/10.1039/c5ee03461b>

Robinson, P. K.. Enzymes: principles and biotechnological applications. *Essays in Biochemistry*, 59, 1–41. <https://doi.org/10.1042/bse0590001>

Bayındırılı, A.. *Enzymes in Fruit and Vegetable Processing: Chemistry and Engineering Applications*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420093374>

McDonald, A. G., & Tipton, K. F.. Fifty-five years of enzyme classification: advances and difficulties. *FEBS Journal*, 281, 583–592. <https://doi.org/10.1111/febs.12530>

Ringborg, R. H., & Woodley, J. M.. The application of reaction engineering to biocatalysis. *Reaction Chemistry & Engineering*, 1, 10–22. <https://doi.org/10.1039/c5re00045a>

Fruk, L., Kuo, C.-H., Torres, E., & Watts, J. L.. Apoenzyme Reconstitution as a Chemical Tool for Structural Enzymology and Biotechnology. *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 1550–1574. <https://doi.org/10.1002/anie.200803098>

Richard, J. P.. Protein Flexibility and Stiffness Enable Efficient Enzymatic Catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 141, 3320–3331. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b10836>

O'Connell, A., Barry, A., Burke, A. J., Hutton, A. E., Bell, E. L., Green, A. P., & O'Reilly, E.. Biocatalysis: landmark discoveries and applications in chemical synthesis. *Chemical Society Reviews*, 53, 2828–2850. <https://doi.org/10.1039/d3cs00689a>

Schramm, V. L.. Enzymatic Transition States and Transition State Analog Design. *Annual Review of Biochemistry*, 67, 693–720. <https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.67.1.693>

Schramm, V. L.. Enzymatic Transition States and Drug Design. *Chemical Reviews*, 118, 11194–11258.

Kraut, J.. How Do Enzymes Work? *Science*, 242, 533–540. <https://doi.org/10.1126/science.3051385>

Fried, S. D., & Boxer, S. G.. Electric Fields and Enzyme Catalysis. *Annual Review of Biochemistry*, 86, 387–415. <https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-061516-044432>

Agudo-Canalejo, J., Adeleke-Larodo, T., Illien, P., Hernando, A., & Golestanian, R.. Enhanced Diffusion and Chemotaxis at the Nanoscale. *Accounts of Chemical Research*. (Preprint διαθέσιμο στο arXiv: 2104.02398). <https://arxiv.org/abs/2104.02398>

Ooka, H., Chiba, Y., & Nakamura, R.. Thermodynamic principle to enhance enzymatic activity using the substrate affinity. *Nature Communications*, 14, 5463. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40471-y>

Wood, H. P., Cruz-Navarrete, F. A., Baxter, N. J., Hounslow, A. M., Williamson, M. P., & Harris, S. A.. Allomorphy as a mechanism of post-translational control of enzyme activity. *Nature Communications*, 11, 5302. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19215-9>

Changeux, J.-P.. Allostery and the Monod–Wyman–Changeux Model After 50 Years. *Annual Review of Biophysics*, 41, 103–133. <https://doi.org/10.1146/annurev-biophys-050511-102222>

Koshland, D. E., & Hamadani, K.. Proteomics and Models for Enzyme Cooperativity. *Journal of Biological Chemistry*, 277, 46841–46844. <https://doi.org/10.1074/jbc.r200014200>

Tompa, P.. Multisite Regulation by Structural Disorder in Modular Signaling Proteins: An Extension of the Concept of Allostery. *Chemical Reviews*, 114, 2431–2456. <https://doi.org/10.1021/cr4005082>

Levitzki, A., & Koshland, D. E.. Negative Cooperativity in Regulatory Enzymes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 62, 1121–1128. <https://doi.org/10.1073/pnas.62.4.1121>

Lipscomb, W. N., & Kantrowitz, E. R.. Structure and Mechanisms of *Escherichia coli* Aspartate Transcarbamoylase. *Accounts of Chemical Research*, 45, 444–453. <https://doi.org/10.1021/ar200166p>

Supuran, C. T.. Carbonic Anhydrases: An Overview. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 38, 2280627. <https://doi.org/10.1080/14756366.2023.2280627>

Supuran, C. T.. Carbonic anhydrases: novel therapeutic applications for inhibitors and activators. *Nature Reviews Drug Discovery*, 7, 168–181. <https://doi.org/10.1038/nrd2467>

Supuran, C. T., & Scozzafava, A.. Carbonic anhydrase inhibitors and their therapeutic potential. *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 10, 575–600. <https://doi.org/10.1517/13543776.10.5.575>

Alterio, V., Di Fiore, A., D'Ambrosio, K., Supuran, C. T., & De Simone, G.. Multiple binding modes of inhibitors to carbonic anhydrases: implication in the design and synthesis of new antimalarial drugs. *Chemical Reviews*, 112, 4421–4468. <https://doi.org/10.1021/cr2004412>

Supuran, C. T.. Structure and function of carbonic anhydrases. *Biochemical Journal*, 473, 2023–2032. <https://doi.org/10.1042/bcj20160115>

Krishnamurthy, V. M., Kaufman, G. K., Urbach, A. R., Gitlin, I., Gudiksen, K. L., Weibel, D. B., & Whitesides, G. M.. Carbonic anhydrase. *Journal of Chemical Education*, 85, 1066–1075. <https://doi.org/10.1021/ed5007766>

Pastoreková, S., Parkkila, S., Pastorek, J., & Supuran, C. T.. Carbonic anhydrases: current state and classification, applications and postulated physiological functions. *Journal of*

Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, 19, 199–229.
<https://doi.org/10.1080/14756360410001689540>

Supuran, C. T., Scozzafava, A., & Casini, A.. Carbonic anhydrase inhibitors. *Medicinal Research Reviews*, 23, 146–189. <https://doi.org/10.1002/med.10025>

Supuran, C. T.. Carbonic anhydrases: an overview. *Current Pharmaceutical Design*, 14, 603–614. <https://doi.org/10.2174/138161208783877884>

Fu, Q., Wang, D., Li, X., Tan, Z., & Zhao, W.. Carbonic Anhydrase: Mechanism and Kinetic Study in CO₂ Hydration. *Catalysts*, 8, 376.

Calvin, K., Dasgupta, D., Krinner, G., et al.. IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.

Dhakal, S., et al.. Emissions trends and drivers. In: IPCC AR6 WG III Chapter 7.

Hansen, J., Sato, M., Russell, G., & Kharecha, P.. Climate sensitivity, sea level and atmospheric carbon dioxide. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 371, 20120294.

Etminan, M., Myhre, G., Highwood, E. J., & Shine, K. P.. Radiative forcing of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide: A significant revision of the methane radiative forcing. *Geophysical Research Letters*, 43, 12,614–12,623.

Lacis, A. A., Oinas, V., Hansen, J. E., & Russell, G. L.. A description of the correlated k-distribution method for modeling the gaseous radiative properties of the atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 5519–5534.

Cheng, L., Abraham, J., Trenberth, K. E., et al.. New record ocean temperatures and related climate indicators in 2024. *Advances in Atmospheric Sciences*, 42, 554–577.

Hammer, M. S., van Donkelaar, A., Martin, R. V., et al.. Global burdens of atmospheric CO₂, CH₄, and N₂O attributed to recent and historical anthropogenic activity. *Earth System Science Data*, 16, 1859–1883.

Friedlingstein, P., et al.. Global Carbon Budget 2022. *Earth System Science Data*, 14, 4811–4900.

Friedlingstein, P., et al.. Global Carbon Budget 2024. *Earth System Science Data*, 17, 965–1039.

Quéré, C. Le, Andres, R. J., Boden, T., et al.. The global carbon budget 1959–2011. *Earth System Science Data*, 5, 165–185.

Peters, G. P., et al.. Carbon dioxide emissions continue to grow amidst slowly emerging climate policies. *Nature Climate Change*, 9, 213–217.

Andrew, R. M.. A comparison of estimates of global fossil fuel CO₂ emissions. *Earth System Science Data*, 12, 1439–1455.

Hoegh-Guldberg, O., et al.. Coral reefs under rapid climate change and ocean acidification. *Science*, 318, 1737–1742.

Bose, S., & Satyanarayana, T.. Microbial carbonic anhydrases in biomimetic carbon sequestration. *3 Biotech*, 7, 247.

Maciel, A. de O., Christakopoulos, P., Rova, U., et al.. Carbonic anhydrase to boost CO₂ sequestration. *Chemosphere*, 299, 134419.

Peters, G. P., et al.. Carbon dioxide emissions continue to grow amidst slowly emerging climate policies. *Nature Climate Change*, 9, 213–217.

Andrew, R. M.. A comparison of estimates of global fossil fuel CO₂ emissions. *Earth System Science Data*, 12, 1439–1455.

Hoegh-Guldberg, O., et al.. Coral reefs under rapid climate change and ocean acidification. *Science*, 318, 1737–1742.

Bose, S., & Satyanarayana, T.. Microbial carbonic anhydrases in biomimetic carbon sequestration. *3 Biotech*, 7, 247.

Maciel, A. de O., Christakopoulos, P., Rova, U., et al.. Carbonic anhydrase to boost CO₂ sequestration. *Chemosphere*, 299, 134419.

Osman, A. I., Hefny, M., Abdel Moneim, M., et al.. Recent advances in carbon capture, utilization, and storage. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 1629–1670.

Bui, M., Adjiman, C. S., Bardow, A., et al.. Carbon capture and storage: the way forward. *Energy & Environmental Science*, 11, 1062–1176.

McLaughlin, H., Littlefield, A. A., Menefee, M., et al.. Carbon capture utilization and storage in review: Sociotechnical implications for a carbon reliant world. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 191, 114113.

Zhang, Z., Pan, S. Y., Li, H., et al.. Recent advances in carbon dioxide utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 125, 109799.

Cuéllar-Franca, R. M., & Azapagic, A.. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO₂ Utilization*, 9, 82–102.

Dziejarski, B., Krzyżyńska, R., & Andersson, K.. Current status of carbon capture, utilization, and storage technologies in the global economy: A survey of technical assessment. *Fuel*, 342, 127776.

Prywes, N., Phillips, N. R., Tuck, O. T., et al.. Rubisco function, evolution, and engineering. *Annual Review of Biochemistry*, 92, 385–410.

Shi, J., Jiang, Y., Jiang, Z., et al.. Enzymatic conversion of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, 44, 5981–6000.

Amanullah, S., Saha, P., Nayek, A., et al.. Biochemical and artificial pathways for the reduction of carbon dioxide, nitrite and the competing proton reduction: effect of 2nd-sphere interactions in catalysis. *Chemical Society Reviews*, 50, 8602–8621.

Bierbaumer, S., Nattermann, M., Schulz, L., et al.. Enzymatic conversion of CO₂: from natural to artificial utilization. *Chemical Reviews*, 123, 6239–6258.

Gong, F., Cai, Z., & Li, Y.. Synthetic biology for CO₂ fixation. *Science China Life Sciences*, 59, 1106–1114.

Luo, S., Diehl, C., He, H., et al.. Construction and modular implementation of the THETA cycle for synthetic CO₂ fixation. *Nature Catalysis*, 6, 1228–1240.

Gómez, A., Erb, T. J., Grubmüller, H., et al.. Conformational dynamics of the most efficient carboxylase contributes to efficient CO₂ fixation. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 63, 7163–7176.

Thomas, J. M., & Harris, K. D. M.. Some of tomorrow's catalysts for processing renewable and non-renewable feedstocks, diminishing anthropogenic carbon dioxide and increasing the production of energy. *Energy & Environmental Science*, 9, 687–708.

Chollet, R., Vidal, J., & O'Leary, M. H.. Phosphoenolpyruvate carboxylase: a ubiquitous, highly regulated enzyme in plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 47, 273–298.

Paulus, J. K., Schlieper, D., & Groth, G.. Greater efficiency of photosynthetic carbon fixation due to single amino-acid substitution. *Nature Communications*, 4, 1518.

Spreitzer, R. J., & Salvucci, M. E.. RUBISCO: Structure, regulatory interactions, and possibilities for a better enzyme. *Annual Review of Plant Biology*, 53, 449–475.

Singh, R. K., Singh, R., Sivakumar, D., et al.. Insights into cell-free conversion of CO₂ to chemicals by a multienzyme cascade reaction. *ACS Catalysis*, 8, 11085–11093.

Marpani, F., Pinelo, M., & Meyer, A. S.. Enzymatic conversion of CO₂ to CH₃OH via reverse dehydrogenase cascade biocatalysis: Quantitative comparison of efficiencies of immobilized enzyme systems. *Biochemical Engineering Journal*, 127, 88–99.

Calzadiaz-Ramirez, L., & Meyer, A. S.. Formate dehydrogenases for CO₂ utilization. *Current Opinion in Biotechnology*, 67, 102–112.

Robinson, P. K.. Enzymes: principles and biotechnological applications. *Essays in Biochemistry*, 59, 1–41.

Bayındırılı, A.. *Enzymes in Fruit and Vegetable Processing: Chemistry and Engineering Applications*. CRC Press.

Ringborg, R. H., & Woodley, J. M.. The application of reaction engineering to biocatalysis. *Reaction Chemistry & Engineering*, 1, 10–22.

Fruk, L., Kuo, C.-H., Torres, E., & Watts, J. L.. Apoenzyme reconstitution as a chemical tool for structural enzymology and biotechnology. *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 1550–1574.

O'Connell, A., Barry, A., Burke, A. J., et al.. Biocatalysis: landmark discoveries and applications in chemical synthesis. *Chemical Society Reviews*, 53, 2828–2850.

Richard, J. P.. Protein flexibility and stiffness enable efficient enzymatic catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 141, 3320–3331.

Schramm, V. L.. Enzymatic transition states and transition state analog design. *Annual Review of Biochemistry*, 67, 693–720.

Schramm, V. L.. Enzymatic transition states and drug design. *Chemical Reviews*, 118, 11194–11258.

Kraut, J.. How do enzymes work? *Science*, 242, 533–540.

Fried, S. D., & Boxer, S. G.. Electric fields and enzyme catalysis. *Annual Review of Biochemistry*, 86, 387–415.

Ooka, H., Chiba, Y., & Nakamura, R.. Thermodynamic principle to enhance enzymatic activity using the substrate affinity. *Nature Communications*, 14, 5463.

Wood, H. P., Cruz-Navarrete, F. A., Baxter, N. J., et al.. Allomorphy as a mechanism of post-translational control of enzyme activity. *Nature Communications*, 11, 5302.

Changeux, J.-P.. Allostery and the Monod–Wyman–Changeux model after 50 years. *Annual Review of Biophysics*, 41, 103–133.

Koshland, D. E., & Hamadani, K.. Proteomics and models for enzyme cooperativity. *Journal of Biological Chemistry*, 277, 46841–46844.

Tompa, P.. Multiteric regulation by structural disorder in modular signaling proteins: An extension of the concept of allostery. *Chemical Reviews*, 114, 2431–2456.

- Lipscomb, W. N., & Kantrowitz, E. R.. Structure and mechanisms of *Escherichia coli* aspartate transcarbamoylase. *Accounts of Chemical Research*, 45, 444–453.
- Levitzki, A., & Koshland, D. E.. Negative cooperativity in regulatory enzymes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 62, 1121–1128.
- Supuran, C. T.. Carbonic anhydrases: novel therapeutic applications for inhibitors and activators. *Nature Reviews Drug Discovery*, 7, 168–181.
- Supuran, C. T.. Carbonic anhydrases: an overview. *Current Pharmaceutical Design*, 14, 603–614.
- Supuran, C. T., & Scozzafava, A.. Carbonic anhydrase inhibitors and their therapeutic potential. *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 10, 575–600.
- Supuran, C. T.. How many carbonic anhydrase inhibition mechanisms exist? *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31, 345–360.
- Supuran, C. T.. Structure and function of carbonic anhydrases. *Biochemical Journal*, 473, 2023–2032.
- Supuran, C. T.. Carbonic anhydrases: an overview. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 38, 2280627.
- Supuran, C. T., Scozzafava, A., & Casini, A.. Carbonic anhydrase inhibitors. *Medicinal Research Reviews*, 23, 146–189.
- Alterio, V., Di Fiore, A., D'Ambrosio, K., Supuran, C. T., & De Simone, G.. Multiple binding modes of inhibitors to carbonic anhydrases: implication in the design and synthesis of new antimalarial drugs. *Chemical Reviews*, 112, 4421–4468.
- Krishnamurthy, V. M., Kaufman, G. K., Urbach, A. R., et al.. Carbonic anhydrase. *Journal of Chemical Education*, 85, 1066–1075.
- Carta, F., Aggarwal, M., Maresca, A., et al.. Dithiocarbamates: a new class of carbonic anhydrase inhibitors. *Chemical Communications*, 48, 1868–1870.

Pastoreková, S., Parkkila, S., Pastorek, J., & Supuran, C. T.. Carbonic anhydrases: current state and classification, applications and postulated physiological functions. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 19, 199–229.

Gladis, A., Gundersen, M. T., Neerup, R., et al.. CO₂ mass transfer model for carbonic anhydrase-enhanced aqueous MDEA solutions. *Chemical Engineering Journal*, 327, 817–828.

Gladis, A., Lomholdt, N. F., Fosbøl, P. L., et al.. Pilot scale absorption experiments with carbonic anhydrase-enhanced MDEA. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 82, 69–78.

Vega, F., Baena-Moreno, F. M., Gallego Fernández, L. M., et al.. Current status of CO₂ chemical absorption research applied to CCS. *Applied Energy*, 255, 113913.

Ding, M., Ji, Y., & Du, Y.. Accelerating sustainable development in hard-to-abate sectors: An economic case for enzymatic carbon capture. *Journal of CO₂ Utilization*, 107, 103284.

Alterio, V., Di Fiore, A., D'Ambrosio, K., Supuran, C. T., & De Simone, G.. Multiple Binding Modes of Inhibitors to Carbonic Anhydrases: How to Design Specific Drugs Targeting 15 Different Isoforms? *Chemical Reviews*, 112, 4421–4468. DOI: 10.1021/cr200176r

Krishnamurthy, V. M., Kaufman, G. K., Urbach, A. R., Gitlin, I., Gudiksen, K. L., Weibel, D. B., & Whitesides, G. M.. Carbonic Anhydrase as a Model for Biophysical and Physical-Organic Studies of Proteins and Protein–Ligand Binding. *Chemical Reviews*, 108, 946–1051. DOI: 10.1021/cr050262p

Bose, H., & Satyanarayana, T.. Microbial Carbonic Anhydrases in Biomimetic Carbon Sequestration for Mitigating Global Warming: Prospects and Perspectives. *Frontiers in Microbiology*, 8, 1615. DOI: 10.3389/fmicb.2017.01615

Boone, C. D., Gill, S., Habibzadegan, A., & McKenna, R.. Carbonic Anhydrase: An Efficient Enzyme with Possible Global Implications. *International Journal of Chemical Engineering*, 2013, 813931. DOI: 10.1155/2013/813931

Kim, J. K., Lee, C., Lim, S. W., Adhikari, A., Andring, J. T., McKenna, R., Ghim, C.-M., & Kim, C. U.. Elucidating the role of metal ions in carbonic anhydrase catalysis. *Nature Communications*, 11, 5807. DOI: 10.1038/s41467-020-18425-5

Brunk, E., & Röthlisberger, U.. Mixed Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Molecular Dynamics Simulations of Biological Systems in Ground and Electronically Excited States. *Chemical Reviews*, 115, 6217–6263. DOI: 10.1021/cr500628b

Ding, M., Ji, Y., & Yanchen, D.. Accelerating sustainable development in hard-to-abate sectors: An economic case for enzymatic carbon capture. *Journal of CO2 Utilization*, DOI: 10.1016/j.jcou.2025.103284

Fu, Y., Fan, F., Zhang, Y., Wang, B., & Cao, Z.. Conformational Change of H64 and Substrate Transportation: Insight Into a Full Picture of Enzymatic Hydration of CO₂ by Carbonic Anhydrase. *Frontiers in Chemistry*, 9, 706959. DOI: 10.3389/fchem.2021.706959

Bozdağ, M., Carta, F., Ceruso, M., & Supuran, C. T. (2018/2019). Βρέθηκε σχετική εργασία: Discovery of 4-Hydroxy-3-(3-(phenylureido)benzenesulfonamides as SLC-0111 Analogues. *J. Med. Chem.*, 2018, 61, 6328–6338. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.8b00770

Fu, Y., Fan, F., Zhang, Y., Wang, B., & Cao, Z.. Conformational Change of H64 and Substrate Transportation: Insight Into a Full Picture of Enzymatic Hydration of CO₂ by Carbonic Anhydrase. *Frontiers in Chemistry*, 9, 706959. DOI: 10.3389/fchem.2021.706959

Chao, C., Deng, Y., Dewil, R., Baeyens, J., & Fan, X.. Post-combustion carbon capture. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 138, 110490. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110490

Yong, J.K.J., Stevens, G.W., Caruso, F., & Da Costa, S.. The use of carbonic anhydrase to accelerate carbon dioxide capture processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 90, 3–10. DOI: 10.1002/jctb.4502

Gladis, A., Gundersen, M.T., Neerup, R., Vosecký, M., Fosbøl, P.L., Woodley, J., & von Solms, N.. CO₂ mass transfer model for carbonic anhydrase-enhanced aqueous MDEA solutions. *Chemical Engineering Journal*, 335, 567–582. DOI: 10.1016/j.cej.2017.10.111

Albarracin Zaidiza, D., Belaissaoui, B., Rode, S., Neveux, T., Makhloufi, C., Jérôme, F., Louis-Lourençy, J., & Roizard, D.. Intensification potential of hollow fiber membrane contactors for CO₂ chemical absorption and stripping using monoethanolamine solutions. Separation and Purification Technology, 188, 85–101. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.06.074

Khelifi, M.N., Saouli, O., Abdelouahed, L., Boutamine, Z., & Kara, F.. Enhancing CO₂ absorption efficiency using carbonic anhydrase in MDEA-based hollow fibre membrane contactors. Journal of CO₂ Utilization, 104, 103224. DOI: 10.1016/j.jcou.2025.103224

Cao, Y., Rehman, Z.U., Ghasem, N., Al-Marzouqi, M., Abdullatif, N., Taghvaie Nakhjiri, A., Ghadiri, M., Rezakazemi, M., Marjani, A., Pishnamazi, M., & Shirazian, S.. Intensification of CO₂ absorption using MDEA-based nanofluid in a hollow fibre membrane contactor. Scientific Reports, 11, 2649. DOI: 10.1038/s41598-021-82304-2

Boone, C. D., Gill, S., Habibzadegan, A., & McKenna, R.. Carbonic Anhydrase: An Efficient Enzyme with Possible Global Implications. International Journal of Chemical Engineering, 2013, 813931. DOI: 10.1155/2013/813931

Maciel, A. O., Christakopoulos, P., Rova, U., & Antonopoulou, I.. Carbonic anhydrase to boost CO₂ sequestration: Improving carbon capture utilization and storage. Chemosphere, 299, 134419. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134419

Zolotareva, O. K., Topchiy, N. M., & Fediuk, O. M.. Biocatalytic carbon dioxide capture promoted by carbonic anhydrase. Biotechnologia Acta, 16, 5–17. DOI: 10.15407/biotech16.05.005

Kim, C. S., Yang, Y. J., Bahn, S. Y., Cha, H.-J.. A bioinspired dual-crosslinked tough silk protein hydrogel as a protective biocatalytic matrix for carbon sequestration. NPG Asia Materials, 9, e391.

DOI:

10.1038/am.2017.71

Zhang, S., Lü, H., & Lu, Y.. Enhanced Stability and Chemical Resistance of a New Nanoscale Biocatalyst for Accelerating CO₂ Absorption into a Carbonate Solution. *Environmental Science & Technology*, 47, 13882–13888.
DOI: 10.1021/es4031744

Ding, M., Ji, Y., & Yanchen, D.. Accelerating sustainable development in hard-to-abate sectors: An economic case for enzymatic carbon capture. *Journal of CO₂ Utilization*, 104, 103284.

DOI:

10.1016/j.jcou.2025.103284

Alvizo, O., Nguyen, L. J., Savile, C. K., Bresson, J. A., Laviña, S. M., Wu, S., Shelton, K. L., Ghatge, R. R., Knight, J. A., Forbes, M. A., Pirrone, A. C., Roy, S., Willard, M. D., Bentley, G. J., Kight, A. D., Heins, A. R., Kanjo, D. K., Ramirez, C. R., Wong, K. J., ... Arnold, F. H.. Directed evolution of an ultrastable carbonic anhydrase for highly efficient carbon capture from flue gas. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111, 16436–16441.

DOI: 10.1073/pnas.1411461111

Pollegioni, L., & Molla, G.. Protein biochemistry and engineering drive the development of a carbonic anhydrase-based carbon dioxide sequestration strategy. *The FEBS Journal*.
DOI: 10.1111/febs.17416

Chao, C., Deng, Y., Dewil, R., Baeyens, J., & Fan, X.. Post-combustion carbon capture. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 138, 110490.
DOI: 10.1016/j.rser.2020.110490

Bond, G. M., Stringer, J., Brandvold, D. K., Javed, A. E. M., & Gina, M. L.. Development

of Integrated System for Biomimetic CO₂ Sequestration Using the Enzyme Carbonic Anhydrase. *Energy & Fuels*, 15, 309–316.
DOI: 10.1021/ef000246p

Bose, H., & Satyanarayana, T.. Microbial Carbonic Anhydrases in Biomimetic Carbon Sequestration for Mitigating Global Warming: Prospects and Perspectives. *Frontiers in Microbiology*, 8, 1615.
DOI: 10.3389/fmicb.2017.01615

Sharma, A., Chiang, R., Manginell, M., Ulmer, K. A., Shrestha, S. M., Stanton, L. T., Frank, B. D., & Dutta, D.. Carbonic Anhydrase Robustness for Use in Nanoscale CO₂ Capture Technologies. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11, 12636–12651.
URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/10586288>

Antonopoulou, I., Varriale, S., Sapountzaki, E., Christensen, B., & Woodley, J. M.. Directed evolution of an ultrastable carbonic anhydrase from *Desulfovibrio vulgaris* towards enhanced tolerance to flue gas impurities. *Computational and Structural Biotechnology Journal*, 27, 1991–2000.
DOI: 10.1016/j.csbj.2025.06.007

Iliuta, I., & Iliuta, M. C.. Investigation of CO₂ removal by immobilized carbonic anhydrase enzyme in a hollow-fiber membrane bioreactor. *AIChE Journal*, 63, 2996–3007.
DOI: 10.1002/aic.15646

Asadi, V., Kardanpour, R., Tangestaninejad, S., Moghadam, M., Mirkhani, V., & Mohammadpoor-Baltork, I.. Novel bovine carbonic anhydrase encapsulated in a metal–organic framework: a new platform for biomimetic sequestration of CO₂. *RSC Advances*, 9, 28460–28469.
DOI: 10.1039/c9ra04603h

Jin, C., Zhang, S., Zhang, Z., & Tian, Y.. Mimic Carbonic Anhydrase Using Metal–Organic Frameworks for CO₂ Capture and Conversion. *Inorganic Chemistry*, 57, 1752–1759. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b03021

Crotts, G., & Park, T. G.. Protein delivery from poly(lactic-co-glycolic acid) biodegradable microspheres: Release kinetics and stability issues. *Journal of Microencapsulation*, 15, 699–713. DOI: 10.3109/02652049809008253

Lu, W., & Park, T. G.. Protein release from poly(lactic-co-glycolic acid) microspheres: protein stability problems. *Pharmaceutical Research*, 12, 1616–1622. PMID: 7757453

Jun, S.-H., Yang, J., Jeon, H., Kim, H. S., Hong, S. P., & Cha, H. J.. Stabilized and Immobilized Carbonic Anhydrase on Electrospun Nanofibers for Enzymatic CO₂ Conversion and Utilization in Expedited Microalgal Growth. *Environmental Science & Technology*, 54, 746–755. DOI: 10.1021/acs.est.9b05284

Vinoba, M., Kim, D. H., Lim, K. S., Jeong, S. K., Lee, S. W., & Al-Marzouqi, M.. Biomimetic Sequestration of CO₂ and Reformation to CaCO₃ Using Bovine Carbonic Anhydrase Immobilized on SBA-15. *Energy & Fuels*, 24, 5438–5442. DOI: 10.1021/ef101218a

Frisinger, M.-S. S., Mimiroğlu, D., Ullah, L., Talebi Deylamani, S., Bognár, Z., Christensen, S. M., & STSM team.. Accelerated Uptake of CO₂ Catalyzed by Immobilized Thermophilic Carbonic Anhydrase on Dispersed Aminated Mesoporous Silica. *ACS Applied Materials & Interfaces*. DOI: 10.1021/acsami.5c08889

Migliardini, F., De Luca, V., Carginale, V., Rossi, M., & Supuran, C. T.. Biomimetic CO₂ capture using a highly thermostable bacterial α -carbonic anhydrase immobilized on a polyurethane foam. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 29, 146–150. DOI: 10.3109/14756366.2012.761608

Kim, C. S., Yang, Y. J., Bahn, S. Y., & Cha, H. J.. A bioinspired dual-crosslinked tough silk protein hydrogel as a protective biocatalytic matrix for carbon sequestration. *NPG Asia Materials*, 9, e391. DOI: 10.1038/am.2017.71

Cao, Y., Rehman, Z. U., Ghasem, N., Al-Marzouqi, M., Abdullatif, N., Nakhjiri, A. T., Ghadiri, M., Rezakazemi, M., Marjani, A., Pishnamazi, M., & Shirazian, S.. Intensification of CO₂ absorption using MDEA-based nanofluid in a hollow fibre membrane contactor. *Scientific Reports*, 11, 2649. DOI: 10.1038/s41598-021-82304-2

Khelifi, M. N., Saouli, O., Abdelouahed, L., Boutamine, Z., & Kara, F.. Enhancing CO₂ absorption efficiency using carbonic anhydrase in MDEA-based hollow fibre membrane contactors. *Journal of CO₂ Utilization*, 104, 103224. DOI: 10.1016/j.jcou.2025.103224

Sharma, A., Chiang, R., Manginell, M., Ulmer, K. A., Shrestha, S. M., Stanton, L. T., Frank, B. D., & Dutta, D.. Carbonic Anhydrase Robustness for Use in Nanoscale CO₂ Capture Technologies. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 11, 12636–12651. DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c00088

Bose, H., & Satyanarayana, T.. Microbial Carbonic Anhydrases in Biomimetic Carbon Sequestration for Mitigating Global Warming. *Frontiers in Microbiology*, 8, 1615. DOI: 10.3389/fmicb.2017.01615

Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Jeong, S. K., & Park, S. E.. Capture and Sequestration of CO₂ by Human Carbonic Anhydrase Covalently Immobilized onto Amine-Functionalized

SBA-15. The Journal of Physical Chemistry C, 115, 20906–20914.
DOI: 10.1021/jp204661v

Shao, P., Chen, H., Qin, Y., Jiang, L., Bai, B., & Wang, S.. Structure–Activity Relationship of Carbonic Anhydrase Enzyme Immobilized on Various Silica-Based Mesoporous Molecular Sieves for CO₂ Absorption into a Potassium Carbonate Solution. Energy & Fuels, 34, 2084–2092.
DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b03860

Migliardini, F., De Luca, V., Carginale, V., Rossi, M., & Supuran, C. T.. Biomimetic CO₂ capture using a highly thermostable bacterial α -carbonic anhydrase immobilized on a polyurethane foam. Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry, 29, 146–150.
DOI: 10.3109/14756366.2012.761608

Iliuta, I., & Iliuta, M. C.. Investigation of CO₂ removal by immobilized carbonic anhydrase enzyme in a hollow-fiber membrane bioreactor. AIChE Journal, 63, 2996–3007.
DOI: 10.1002/aic.15646

Bose, H., & Satyanarayana, T.. Microbial Carbonic Anhydrases in Biomimetic Carbon Sequestration for Mitigating Global Warming. Frontiers in Microbiology, 8, 1615.
DOI: 10.3389/fmicb.2017.01615

Maciel, A. O., Christakopoulos, P., Rova, U., & Antonopoulou, I.. Carbonic anhydrase to boost CO₂ sequestration. Chemosphere, 299, 134419.
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134419

Bisht, M., Thayallath, S. K., Bharadwaj, P., & Puri, M.. Biomass-derived functional materials as carriers for enzymes. Green Chemistry, 25, 4571–4602.
DOI: 10.1039/C9GC02419A
Shao, P., Chen, H., Qin, Y., Jiang, L., Bai, B., & Wang, S. (Shao et al., 2020). Structure–Activity Relationship of Carbonic Anhydrase Enzyme Immobilized on Various Silica-Based Mesoporous Molecular Sieves for CO₂ Absorption into a Potassium Carbonate

Solution. Energy & Fuels, 34, 2084–2092.

DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b038600.1039/d2gc04792f

Frisinger, M.-S. S., Mimiroğlu, D., Ullah, L., Talebi Deylamani, S., Bognár, Z., & Christensen, S. M.. Accelerated Uptake of CO₂ Catalyzed by Immobilized Thermophilic Carbonic Anhydrase on Dispersed Aminated Mesoporous Silica. *ACS Applied Materials & Interfaces*.

DOI: 10.1021/acsami.5c08889

Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Jeong, S. K., & Park, S. E. (Vinoba et al., 2011). Capture and Sequestration of CO₂ by Human Carbonic Anhydrase Covalently Immobilized onto Amine-Functionalized SBA-15. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 20906–20914.

DOI: 10.1021/jp204661v

Vinoba, M., Kim, D. H., Lim, K. S., Jeong, S. K., Lee, S. W., & Al-Marzouqi, M. (Vinoba et al., 2010). Biomimetic Sequestration of CO₂ and Reformation to CaCO₃ Using Bovine Carbonic Anhydrase Immobilized on SBA-15. *Energy & Fuels*, 24, 5438–5442.

DOI: 10.1021/ef101218a

Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Al-Marzouqi, M., & Park, S. E.. Carbonic Anhydrase Immobilized on Encapsulated Magnetic Nanoparticles for CO₂ Sequestration. *Chemistry – A European Journal*.

DOI: 10.1002/chem.201201112

Perfetto, R., Del Prete, S., Vullo, D., Ascione, G., Cowan, R., & Capasso, C.. Production and covalent immobilisation of the recombinant bacterial carbonic anhydrase onto magnetic nanoparticles. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 32, 1248–1255.

DOI: 10.1080/14756366.2017.1316719

Faridi, S., Bose, H., & Satyanarayana, T.. Utility of Immobilized Recombinant Carbonic Anhydrase of *Bacillus halodurans* TSLV1 on the Surface of Modified Iron Magnetic Nanoparticles in Carbon Sequestration. *Energy & Fuels*, 31, 4534–4542.

DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02777

Arumugam, H. R., Chattopadhyay, A., Zaroliwalla, D., et al.. Biological Carbon Capture Using Spinach Carbonic Anhydrase Immobilized on Magnetite Nanoparticles. *SynOpen*. DOI: 10.1055/a-2797-3446

Zhang, S., Du, M., Shao, P., Wang, X., Lu, Y., Cheng, G., & Chen, J.. Carbonic Anhydrase Enzyme-MOFs Composite with a Superior Catalytic Performance to Promote CO₂ Absorption into Tertiary Amine Solution. *Environmental Science & Technology*, 52, 12708–12716.

DOI: 10.1021/acs.est.8b04671

Asadi, V., Kardanpour, R., Tangestaninejad, S., Moghadam, M., Mirkhani, V., & Mohammadpoor-Baltork, I.. Novel bovine carbonic anhydrase encapsulated in a metal–organic framework: a new platform for biomimetic sequestration of CO₂. *RSC Advances*, 9, 28460–28469.

DOI: 10.1039/c9ra04603h

Jin, C., Zhang, S., Zhang, Z., & Tian, Y.. Mimic Carbonic Anhydrase Using Metal–Organic Frameworks for CO₂ Capture and Conversion. *Inorganic Chemistry*, 57, 1752–1759.

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b03021

Zdarta, J., Meyer, A. S., Jesionowski, T., & Pinelo, M.. A General Overview of Support Materials for Enzyme Immobilization: Characteristics, Properties, Practical Utility. *Catalysts*, 8, 92. DOI: 10.3390/catal8020092.

Zdarta, J., Pinelo, M., Jesionowski, T., & Meyer, A. S. [αναζήτηση]. Enzyme Immobilization on Mesoporous Silica-Based Materials: A Review. *Catalysts*, 8, 602. DOI: 10.3390/catal8120602

Jesionowski, T., Zdarta, J., & Krajewska, B.. Enzyme immobilization by adsorption: a review. *Adsorption*, 20(5-6), 801–821. DOI: 10.1007/s10450-014-9623-y.

Iliuta, I., & Iliuta, M. C.. Intensified CO₂ Capture in Structured Microreactors with Carbonic Anhydrase Enzyme Immobilized on Open-Cell Foam Packings. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63, 17693–17704.

DOI: 10.1021/acs.iecr.4c02482

Marra, L., Russo, M. E., Knuutila, H. K., Marzocchella, A., & Salatino, P.. CO₂ capture and utilization by biocatalytic synthesis of carboxylic acids: a process design study. *Chemical Engineering Science*, 280, 119618.
DOI: 10.1016/j.ces.2023.119618

Li, L., Duan, H., & Fu, M.-L.. Process and apparatus for CO₂ capture and sequestration with immobilised carbonic anhydrase. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 124, 79–84.
DOI: 10.1179/1753555714y.00000000142

Russo, M. E., Olivieri, G., Salatino, P., & Marzocchella, A.. CO₂ capture by biomimetic adsorption: enzyme mediated CO₂ absorption for post-combustion carbon sequestration and storage. *Environmental Engineering and Management Journal*, 12, 1595–1603.
DOI: 10.30638/eemj.2013.194

Shen, J., Yuan, Y., & Salmon, S.. Carbonic Anhydrase Immobilized on Textile Structured Packing Using Chitosan Entrapment for CO₂ Capture. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10, 12899–12910.
DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c02545

Shen, J., Yuan, Y., & Salmon, S.. Durable and Versatile Immobilized Carbonic Anhydrase on Textile Structured Packing for CO₂ Capture. *Catalysts*, 12, 1108.
DOI: 10.3390/catal12101108

Shen, Y., Shao, P., Zhao, J., Zhang, S., Bai, B., & Wang, S.. Mass Transfer-Reaction Modeling of CO₂ Capture Mediated by Immobilized Carbonic Anhydrase Enzyme on Multiscale Supporting Structures. *Environmental Science & Technology*, 59, 8425–8436.
DOI: 10.1021/acs.est.4c09673

Marpani, F., Pinelo, M., & Meyer, A. S.. Enzymatic conversion of CO₂ to CH₃OH via reverse dehydrogenase cascade biocatalysis: Quantitative comparison of efficiencies of immobilized enzyme systems. *Biochemical Engineering Journal*, 127, 131–138.
DOI: 10.1016/j.bej.2017.08.011

Osman, A. I., Hefny, M., Abdel Maksoud, M. I. A., Elgarahy, A. M., Gad, A. N., & Rooney, D. W.. Recent advances in carbon capture storage and utilisation technologies: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 797–849.
DOI: 10.1007/s10311-020-01133-3

Tao, Z., Tian, Y., Wu, W., Liu, Z., Fu, W., Kung, C.-W., & Shang, J.. Development of zeolite adsorbents for CO₂ separation in achieving carbon neutrality. *npj Materials Sustainability*, 2, 23.
DOI: 10.1038/s44296-024-00023-x

Breunig, H. M., Rosner, F., Lim, T., et al.. Emerging concepts in intermediate carbon dioxide emplacement to support carbon dioxide removal. *Energy & Environmental Science*, 16, 4921–4937.
DOI: 10.1039/d2ee03623a

Pham, T. D., Liu, Q., & Lobo, R. F.. Carbon Dioxide and Nitrogen Adsorption on Cation-Exchanged SSZ-13 Zeolites. *Langmuir*, 29, 832–839.
DOI: 10.1021/la304138z

Liu, J., He, N., Zhang, Z., et al.. Highly-Dispersed Zinc Species on Zeolites for the Continuous and Selective Dehydrogenation of Ethane with CO₂ as a Soft Oxidant. *ACS Catalysis*, 11, 5391–5402.
DOI: 10.1021/acscatal.1c00126

Britt, D., Furukawa, H., Wang, B., Glover, T. G., & Yaghi, O. M.. Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal–organic framework replete with open metal sites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106, 20637–20640.
DOI: 10.1073/pnas.0909718106

Easun, T. L., Moreau, F., Yan, Y., Yang, S., & Schröder, M.. Structural and dynamic studies of substrate binding in porous metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 46, 239–267.
DOI: 10.1039/c6cs00603e

Xiang, S., He, Y., Zhang, Z., Wu, H., Zhou, W., Krishna, R., & Chen, B.. Microporous metal–organic framework with potential for carbon dioxide capture at ambient conditions. *Nature Communications*, 3, 1956.

DOI: 10.1038/ncomms1956

Sevilla, M., & Fuertes, A. B.. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture. *Energy & Environmental Science*, 4, 1765–1771.
DOI: 10.1039/c0ee00784f

González, A. S., Plaza, M. G., Rubiera, F., & Pevida, C.. Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, 230, 456–465.
DOI: 10.1016/j.cej.2013.06.118

Su, F., & Lu, C.. CO₂ capture from gas stream by zeolite 13X using a dual-column temperature/vacuum swing adsorption. *Energy & Environmental Science*, 5, 9023–9031.
DOI: 10.1039/c2ee22647b

Bui, M., Adjiman, C. S., Bardow, A., Anthony, E. J., Boston, A., Brown, S., Fennell, P. S., Fuss, S., Galindo, A., Hackett, L. A., Hallett, J. P., Herzog, H. J., Jackson, G., Kemper, J., Krevor, S., Maitland, G. C., Matuszewski, M., Metcalfe, I. S., Petit, C., ... Mac Dowell, N.. Carbon capture and storage: the way forward. *Energy & Environmental Science*, 11, 1062–1176.
DOI: 10.1039/c7ee02342a

Choi, W., Min, K., Kim, C., Ko, Y. S., Jeon, J. W., Seo, H., Park, Y.-K., & Choi, M.. Epoxide-functionalization of polyethyleneimine for synthesis of stable carbon dioxide adsorbent in temperature swing adsorption. *Nature Communications*, 7, 12640.
DOI: 10.1038/ncomms12640

Yu, C.-H., Huang, C.-H., & Tan, C.-S.. A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 745–769.
DOI: 10.4209/aaqr.2012.05.0132

Yan, X., Zhang, L., Zhang, Y., Yang, G., & Yan, Z.. Amine-Modified SBA-15: Effect of Pore Structure on the Performance for CO₂ Capture. *Industrial & Engineering Chemistry*

Research, 50, 3226–3233.

DOI: 10.1021/ie101240d

Dey, R., Gupta, R., & Samanta, A.. Carbon dioxide capture under postcombustion conditions using amine-functionalized SBA-15: Kinetics and multicyclic performance.

Separation Science and Technology, 53, 2687–2705.

DOI: 10.1080/01496395.2018.1461114

Zhu, X., Xie, W., Wu, J., Miao, Y., Tang, C., & Yang, J.. Recent advances in direct air capture by adsorption. *Chemical Society Reviews*, 51, 6574–6651.

DOI: 10.1039/d1cs00970b

Chang, A. C.-C., Chuang, S. S. C., Gray, M. L., & Soong, Y.. In-Situ Infrared Study of CO₂ Adsorption on SBA-15 Grafted with γ -triethoxysilane. *Energy & Fuels*, 17, 468–473.

DOI: 10.1021/ef020176h

Heydari-Gorji, A., & Sayari, A.. Thermal, Oxidative, and CO₂-Induced Degradation of Supported Polyethylenimine Adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 6887–6893.

DOI: 10.1021/ie3003446

Holmes, H. E., Banerjee, S., Vallace, A., Liu, Q., Didas, S. A., & Jones, C. W.. Tuning sorbent properties to reduce the cost of direct air capture. *Energy & Environmental Science*, 17, 4231–4246.

DOI: 10.1039/d4ee00616j

Sekizkardes, A. K., Kusuma, V. A., Culp, J. T., Muldoon, P., & Hopkinson, D.. Single polymer sorbent fibers for high performance and rapid direct air capture. *Chemical Science*, 14, 7775–7785.

URL: <https://www.osti.gov/biblio/1984051>

Sujan, A. R., Pang, S. H., Zhu, G., Tang, Y., Lively, R. P., & Jones, C. W.. Direct CO₂ Capture from Air using Poly(ethylenimine)-Loaded Polymer/Silica Fiber Sorbents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 11856–11866.

DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b06203

Baamran, K., et al.. Propylamine Functionalized Porous Fiber Sorbents with High Oxidation Stability for Direct Air Capture. *OSTI Technical Report*. DOI: 10.2172/2574493

Li, X., Chen, K., Guo, R., & Wei, Z.. Ionic Liquids Functionalized MOFs for Adsorption. *Chemical Reviews*, 123, 11250–11290. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00248

Qiu, L., Peng, L., Moitra, D., et al.. Harnessing the Hybridization of a Metal-Organic Framework and Superbase-Derived Ionic Liquid for High-Performance Direct Air Capture of CO₂. *Small*, 19, 2302708. DOI: 10.1002/sml.202302708

Qiu, L., Mokhtarinori, N., Liu, H., et al.. The carbon challenge: Design, synthesis, and chemisorption behavior of solid sorbents in direct air capture of carbon dioxide. *Materials Today Sustainability*, 27, 101740. DOI: 10.1016/j.mtener.2024.10174

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.