



ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ ΒΙΟΠΛΑΣΤΙΚΟΥ ΡΗΑ ΑΠΟ
ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΙΑΣ ΒΙΩΣΙΜΗΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ

MICROBIAL BIOSYNTHESIS OF PHA BIOPLASTIC FROM FOOD
INDUSTRY WASTE FOR THE DEVELOPMENT OF A
SUSTAINABLE PACKAGING

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

από

ΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

ΑΣΤΡΑ ΜΑΡΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΚΑΡΑΛΕΚΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΣΧΟΛΗ: ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ :ΔΙΟΙΚΗΣΗ ΕΡΓΩΝ & ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ,
2022

Η εργασία αυτή είναι πρωτότυπη και εκπονήθηκε αποκλειστικά και μόνο για την απόκτηση του συγκεκριμένου μεταπτυχιακού τίτλου. Τα πνευματικά δικαιώματα χρησιμοποίησης του μη πρωτότυπου υλικού ΜΔΕ ανήκουν στο μεταπτυχιακό φοιτητή και το επιβλέπον μέλος ΔΕΠ εις ολόκληρο, δηλαδή εκάτερος μπορεί να κάνει χρήση αυτών χωρίς τη συναίνεση άλλου. Κατ' εξαίρεση, επιτρέπεται η δημοσίευση του πρωτότυπου μέρους της διπλωματικής εργασίας σε επιστημονικό περιοδικό ή πρακτικά συνεδρίου από τον ένα εκ των δύο, με την προϋπόθεση ότι αναφέρονται τα ονόματα και των δύο (ή των τριών σε περίπτωση συνεπιβλέποντα) ως συν-συγγραφέων. Στην περίπτωση αυτή προηγείται γραπτή ενημέρωση του μη συμμετέχοντα στη συγγραφή του επιστημονικού άρθρου. Δεν επιτρέπεται η κατά οποιοδήποτε τρόπο δημοσιοποίηση υλικού το οποίο έχει δηλωθεί εγγράφως ως απόρρητο.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σήμερα, ο άνθρωπος είναι αρκετά ενημερωμένος και ευαισθητοποιημένος σχετικά με τα περιβαλλοντικά θέματα και επιζητά πιο βιώσιμες λύσεις σχετικά με τις αναντικατάστατες ορυκτές πλαστικές συσκευασίες. Στην αγορά υπάρχουν αρκετά είδη βιοπολυμερών από ανανεώσιμες πηγές ή φθηνά υποστρώματα, όπου κάθε χρόνο ξεπερνάνε τις περσινές εκτιμήσεις. Ο βιοπλαστικός στόχος είναι να μιμηθεί τον κύκλο ζωής των μικροβιακών κυττάρων, ο οποίος συμβάλλει στη διατήρηση των ορυκτών πόρων και του νερού και την εξισορρόπηση της παραγωγής του διοξειδίου του άνθρακα. Η λύση αυτή δεν έχει μόνο φιλικό προς το περιβάλλον χαρακτήρα, άλλα είναι και οικονομικά αποδοτικότερη, εφόσον μπορούν να χρησιμοποιούνται φθηνότερες πρώτες ύλες και να παραχθούν τόσο ενέργεια όσο και πολύτιμα βιοπροϊόντα.

Από την άλλη, ένας άλλος τομέας που απασχολεί τους επιστήμονες είναι αυτός των τροφίμων, καθώς από τη μια προσφέρει ένα από τα σημαντικότερα είδη πρώτης ανάγκης, αφετέρου εξάγει τόνους στερεών και υγρών αποβλήτων. Βέβαια, μελέτες έχουν πειραματικά αποδείξει ότι αρκετά απόβλητα τροφίμων περιέχουν σημαντικές ουσίες που μπορούν να αξιοποιηθούν σε άλλους τομείς.

Επομένως, στόχος αυτής της διπλωματικής ήταν να αναδείξει μέσω αναφοράς βιβλιογραφικών πειραμάτων, τις προσπάθειες που έχει ξεκινήσει η επιστημονική κοινότητα για το συνδυασμού δυο βασικών παραγόντων περιβαλλοντικής ρύπανσης, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός νέου είδους πλαστικού και την εφαρμογή ενός συστήματος κυκλικής βιο-οικονομίας.

ABSTRACT

Today, human is well-informed and fully aware of environmental issues and he is looking for more sustainable alternatives regarding the irreplaceable fossil plastic packaging. In the market, there are several types of biopolymers from renewable sources or cheap substrates, where annual estimations are better than it was expected the previous year. The bioplastic goal is to imitate the microbial cells' life cycle, which contributes to the conservation of fossil resources and water and the balance of carbon dioxide production. This solution is has a greater eco-friendly character and is more cost-effective, because both energy and valuable bio-products could be produced using cheaper raw materials.

On the other hand, another field that attract scientists' attention is that of food products. Despite the fact that, food is one of the most important basic necessities, it produces tons of solid and liquid waste. However, studies have experimentally proven that many of food wastes contain essential substances that can be utilized in other sectors.

Therefore, the aim of this dissertation was to highlight, through the reference of literary experiments, the efforts that the scientific community has begun to combine two main polluters of the environment, resulting in the development of a new type of plastic and the implementation of a circular bioeconomy system.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σχετικά με την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου, Δρ. Δημήτριο Καραλέκα, Καθηγητή του Πανεπιστημίου Πειραιώς, για την καθοδήγηση και τις συμβουλές του σχετικά με τη συγγραφή της.

Τέλος δεν θα μπορούσα να παραλείψω τις ευχαριστίες στους συμφοιτητές μου, τους υπόλοιπους καθηγητές μου και στην οικογένειά μου για την υποστήριξη και την συμβολή τους καθ' όλη την διάρκεια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος στην πρωτόγνωρη και μεταβαλλόμενη περίοδο της πανδημίας του COVID-19.

Πειραιάς, Αύγουστος 2022
Αστρά Μαρία

Πίνακας περιεχομένων

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΒΙΟΜΙΜΗΤΙΚΗ.....	4
Ορισμός.....	4
ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑ	5
Τα μικρόβια στη ζωή μας.....	5
Μικροβιακή Οικολογία.....	5
Μικροοργανισμοί.....	6
Προκαρυωτικά Βακτήρια.....	7
ΠΛΑΣΤΙΚΟ.....	9
Ορισμός.....	9
Παραγωγή Πλαστικών.....	10
Φυσικά & Συνθετικά.....	11
Θερμοπλαστικά & Θερμοστατικά	11
Ιδιότητες πλαστικών συσκευασιών.....	12
ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ	15
Ορισμός.....	15
Προστασία	15
Επικοινωνία προϊόντος	18
Ευκολία προϊόντος.....	18
ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	19
Ορισμοί.....	19

Κατηγορίες βιοπολυμερών	21
Μέθοδοι Ανακύκλωσης	23
Σύγκριση ανακύκλωσης-κομποστοποίησης	25
Τάσεις αγοράς & προβλέψεις για του μέλλοντος	26
ΠΟΛΥΥΔΡΟΞΥΑΛΚΑΝΟΪΚΑ (ΡΗΑ).....	30
Βιοχημική σύνθεση.....	31
Διατροφική ανισορροπία, ΡΗΑ ο προστάτης του κυττάρου.....	32
Ιδιότητες.....	35
Εφαρμογές	37
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	41
ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	41
Ανασταλτικά συστατικά	41
Πτητικά λιπαρά οξέα	42
Βαθμός οξύτητας (pH) & Θερμοκρασία.....	42
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	44
ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	44
Μέθοδοι καλλιέργειας.....	45
Ελαιοτριβεία	46
Βιομηχανία ψαριών & οστρακοειδών-μαλακίων.....	48
Ζυθοποιία.....	50
Βιομηχανία ζάχαρης	51
Βιομηχανία κρέατος.....	53

Απόβλητα εστίασης ή Οικιακά	54
Γαλακτοβιομηχανία	56
Γεωργία	59
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	63
SWOT ANALYSIS	65
Δυνατά σημεία	65
Ευκαιρίες.....	66
Αδύναμα σημεία	66
Απειλές.....	67
ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΒΛΕΠΕΙΣ.....	68
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	69

ΛΙΣΤΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Απεικόνιση βακτηριακής κυτταρικής δομής.	8
Εικόνα 2 Συντομογραφία κοινά χρησιμοποιούμενων πλαστικών.	10
Εικόνα 3 Απεικόνιση των παραγόντων και πως αυτοί μπορούν να αλλοιώσουν ποιοτικά ένα τρόφιμο.	16
Εικόνα 4 Παράδειγμα διαπερατότητας ενός αερίου.	16
Εικόνα 5 Κατηγοριοποίηση βιοδιασπώμενων πολυμερών και αλλαγή της χημικής δομής τους πολυμερούς ανάλογα την κατηγορία και την προέλευση.	21
Εικόνα 6 Κατηγοριοποίηση των βιο και μη πολυμερών.	23
Εικόνα 7 Κύκλος ζωής βιοπλαστικών.	26
Εικόνα 8 Παρατήρηση της συσσώρευσης ΡΗΑ εντός βακτηριακών κυττάρων ως κόκκοι μέσω μικροσκοπίου.	32
Εικόνα 9 Προκαρυωτικοί μικροοργανισμοί με ικανότητα συσσώρευσης ΡΗΑ.	35
Εικόνα 10 Τύποι ΡΗΑ.	37
Εικόνα 11 Διάφορες εταιρίες ανά τον κόσμο που χρησιμοποιούν διάφορες πηγές αμύλου για την παραγωγή βιοπλαστικού.	38
Εικόνα 12 Κλίμακα pH.	43
Εικόνα 15 Σύγκριση χρησιμοποιημένων ελαίων, ακατέργαστου κραμβέλαιου και έλαιο καφέ ως προς την απόδοση σε ΡΗΒ.	55

ΛΙΣΤΑ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 1 Έρευνα αγοράς του 2021.	29
Γράφημα 2 Γενική απεικόνιση γραμμής παραγωγής ΡΗΑ.	40
Γράφημα 3 Αποτελέσματα βιβλιογραφικής ανασκόπησης.	64

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Ιδιότητες πλαστικών πολυμερών.....	12
Πίνακας 2 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από λύματα ελαιοτριβείου με φοινικέλαιο .	46
Πίνακας 3 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από λύματα ελαιοτριβείου (Α).	47
Πίνακας 4 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από λύματα ελαιοτριβείου (Β).	48
Πίνακας 5 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από λύματα κονσερβοποίησης τόνου.	49
Πίνακας 6 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από λύματα μαγειρεμένων μυδιών.	50
Πίνακας 7 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από λύματα ζυθοποιίας.....	51
Πίνακας 8 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από μελάσα και βινάση.	53
Πίνακας 9 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από σφαγεία και βιομηχανία επεξεργασίας κρέατος.....	53
Πίνακας 10 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από κατακάθια καφέ.....	55
Πίνακας 11 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από τηγανισμένο σογιέλαιο.....	56
Πίνακας 12 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από ορό γάλακτος (Α).	57
Πίνακας 13 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από ορό γάλακτος (Β).	58
Πίνακας 14 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από πίτουρο ρυζιού και σιταριού.	60
Πίνακας 15 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από σιρόπι σφενδάμου.	61
Πίνακας 16 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από λύματα ντομάτας.	61
Πίνακας 17 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από απόβλητα τυροπήγματος σόγιας.	62
Πίνακας 18 Συγκεντρωτικός πίνακας της βιβλιογραφικής ανασκόπησης.	64

C: άνθρακας

CO₂: διοξείδιο του άνθρακα

N: άζωτο

pH: βαθμός οξύτητας

PHA: πολυδροξυαλκανοϊκά πολυμερή

PHB: πολυδροξυβουτυρικού πολυμερές ή Polyhydroxy-3-butyrate

PHBV: πολύ 3-υδροξυβουτυρικό συν 3-υδροξυβαλερικό ή P(3HB-co-3HV)

T_m: Θερμοκρασία κρυσταλλικής τήξης

T_g: Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης

VFA: Volatile fatty acids = Πτητικά λιπαρά οξέα

wt% ή % w/w: ποσοστό βάρους επί τοις εκατό ή επί τοις εκατό βάρος κατά βάρος

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά τα τελευταία 3,6 δισεκατομμύρια χρόνια, η φύση περνάει από μια διαδικασία δοκιμής και λάθους για να βελτιώσει τους ζωντανούς οργανισμούς, τους μηχανισμούς της και τα υλικά στον πλανήτη Γη. Ο άνθρωπος αναζητά στη φύση απαντήσεις για απλά και σύνθετα προβλήματα για να καθοδηγηθείτε στην καινοτομία του μέλλοντος μέσα από τη φύση του παρελθόντος. Η ανωτερότητα της φύσης και η συγγένεια της με τον άνθρωπο έδωσε κίνητρο να λυθούν πολλά από τα προβλήματα της μηχανικής του σήμερα, όπως η αντίσταση του αέρα και η αξιοποίηση της ηλιακής ενέργειας.

Η συγκεκριμένη διπλωματική έχει ως αντικείμενο την εξέλιξη και τις νέες εναλλακτικές μεθόδους βακτηριακής παραγωγής βιοπλαστικού PHA από απόβλητα τροφίμων, χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς της φύσης και τους κυτταρικούς μηχανισμούς τους, για μια πιο βιώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον λύση.

Η πλαστική συσκευασία είναι ένας πολύ δυναμικός κλάδος της βιομηχανίας, ο οποίος συνεχώς εξελίσσεται χωρίς όμως να σταματάει να φουσκώνει τις χωματερές. Καθώς τα πλαστικά υλικά με βάση το πετρέλαιο αυξάνονται, έπεται υψηλός κίνδυνος για το περιβάλλον και το θαλάσσιο οικοσύστημα. Η παραγωγή πλαστικών απορριμμάτων σε όλο τον κόσμο οδηγεί σε παγκόσμια ρύπανση, κάνοντας αναπόφευκτη την ανάγκη μιας πιο εναλλακτικής λύσης. Η ανακύκλωση ως λύση από μόνη της δεν είναι ολοκληρωμένη, γι' αυτό και τα πλαστικά με βιολογική βάση κερδίζουν το ενδιαφέρον πολλών επιστημών.

Από την άλλη, η συσκευασία αποτελεί το “μοντέρνο ρούχο” για ένα προϊόν, ώστε να μπορεί να βρίσκεται στην επικαιρότητα και να αυξάνει τα οικονομικά οφέλη μιας επιχείρησης. Επομένως, επενδύσεις και έρευνες προσπαθούν να βελτιώνουν τα

υπάρχοντα υλικά και να φέρουν νέα υλικά και τεχνολογικές μεθόδους που θα αποτελούν το μέλλον και θα έχουν μικρότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Παράλληλα, θετικός παράγοντας της περιβαλλοντικής ρύπανσης είναι η βιομηχανία τροφίμων, είτε λόγω των αποβλήτων που δημιουργούνται κατά την παραγωγή και επεξεργασία των προϊόντων είτε λόγω των υπέρμετρων απορριμμάτων που φτάνουν στις χωματερές, στη προσπάθεια ικανοποίησης της φυσικής ανάγκης για τροφή.

Καθώς σε κάποιες εφαρμογές, όπως τη συσκευασία τροφίμων, δεν γίνεται να αντικατασταθεί πλήρως το πλαστικό με άλλα υλικά, όπως το βαμβάκι ή το χαρτί, η χρήση βιοπλαστικών θα πρέπει να είναι το μέλλον. Το βιοπλαστικό, προερχόμενο από ανανεώσιμες πηγές και φθηνά υποστρώματα, όπως το άμυλο, έχει αρχίσει και κερδίζει την αγορά με το γεγονός ότι αντικαθιστά τα πλαστικά με βάση το πετρέλαιο, είναι φιλικότερο προς το περιβάλλον, έχει μικρότερο αποτύπωμα άνθρακα και είναι βιοδιασπώμενο. Σύμφωνα με μελέτες που πραγματοποιήθηκαν, η παραγωγή βιοπλαστικών από μικροοργανισμούς είναι μια νέα ευκαιρία και πολλά υποσχόμενη λύση, διότι δημιουργεί ένα κυκλικό σύστημα με μειωμένα απόβλητα και οικονομικότερα υποστρώματα.

Ο στόχος αυτής της βιβλιογραφικής ανασκόπησης ήταν να προσφέρει μια πλήρη άποψη της τελευταίας τεχνολογίας σχετικά με την εκμετάλλευση των απόβλητων της βιομηχανίας τροφίμων και την ταυτόχρονη δημιουργία βιολογικών υλικών συσκευασίας, αξιοποιώντας ζωντανές μηχανές που έχουν εξελίξει καλά προσαρμοσμένα συστήματα κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου μέσω της φυσικής εξέλιξης.

Το αισιόδοξο σενάριο που αναπαράγει αυτή η διπλωματική είναι ότι όλα τα πειράματα που αναφέρονται έχουν δώσει θετικό αποτέλεσμα. Από την άλλη όμως, αν και

υπάρχουν εταιρίες που παράγουν ήδη βιοπολυμερή από ανανεώσιμες πηγές, η παραγωγή αυτών από απόβλητα περιορίζεται σε πειραματικό επίπεδο.

ΒΙΟΜΙΜΗΤΙΚΗ

Ορισμός

Η βιομιμητική είναι η αποκωδικοποίηση των μοντέλων, συστημάτων και στοιχείων της φύσης με σκοπό την επίλυση ανθρώπινων προβλημάτων σε διάφορους τομείς. Ο όρος βιομιμητική προέρχεται από την Αρχαία Ελληνική γλώσσα βίος και μίμηση (από το μιμείσθαι) (Wikipedia, 2022).

Η βιονική ή βιολογικά εμπνευσμένη μηχανική είναι ο τομέας που εστιάζει στην εφαρμογή των βιολογικών μεθόδων και συστημάτων που εμπνέονται από τη φύση για τη μελέτη και τον σχεδιασμό συστημάτων μηχανικής (Wikipedia, 2022).

ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑ

Τα μικρόβια στη ζωή μας

Οι μικροοργανισμοί είναι μικροί ζωντανοί οργανισμοί που δεν φαίνονται με γυμνό μάτι. Γενικά, υπάρχει η τάση σύνδεσης της λέξης ‘‘μικρόβιο’’ με αρνητικές έννοιες, για παράδειγμα αλλοιωμένα τρόφιμα ή δηλητηριάσεις. Ωστόσο, η πλειονότητα αυτών αποτελεί εξαιρετικά σημαντικούς συντελεστές διατήρησης της ισορροπίας των χημικών στοιχείων του περιβάλλοντος, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τους υπόλοιπους ζωντανούς οργανισμούς. Οι μικροοργανισμοί του γλυκού και θαλασσινού νερού αποτελούν πυλώνα στην τροφική αλυσίδα των ωκεανών, των λιμνών και των θαλασσών. Τα μικρόβια εδάφους αποσυνθέτουν την νεκρή οργανική ύλη και μετασχηματίζουν το άζωτο της ατμόσφαιρας σε οργανικές ενώσεις, συμβάλλοντας στην ανακύκλωση των χημικών στοιχείων του εδάφους, νερού και αέρα. Κάποια, έχουν πρωταγωνιστικό ρόλο στη φωτοσύνθεση, η οποία αποτελεί τη σημαντικότερη διεργασία που παράγει οξυγόνο και δίνει ζωή. Άλλα, αποτελώντας φυσιολογική μικροχλωρίδα του γαστρεντερικού συστήματος στον άνθρωπο και τα ζώα, συμβάλλουν στο μεταβολισμό και την απορρόφηση των θρεπτικών συστατικών της τροφής (Tortora, 2006).

Μικροβιακή Οικολογία

Το 1880 δυο μικροβιολόγοι ο Martinus Beijerinck και ο Sergei Winogradsky ήταν οι πρώτοι που απέδειξαν ότι τα βακτήρια βοηθούν στην ανακύκλωση των ζωτικών χημικών στοιχείων μεταξύ εδάφους και ατμόσφαιρας. Η μικροβιακή οικολογία μελετά τη σχέση μεταξύ μικροοργανισμών και περιβάλλοντος (Tortora, 2006).

Η ικανότητα των μικροοργανισμών να λειτουργούν ως μηχανές και να μετατρέπουν κάποιες ουσίες σε άλλες ενώσεις, έχει οδηγήσει σε διάφορες υπάρχουσες εφαρμογές βιοαποκατάστασης με διαχείριση βιομηχανικών αποβλήτων, καθαρισμού υγρών αστικών αποβλήτων και νερών και διάσπαση τοξικών ουσιών σε λιγότερο τοξικά παράγωγα.

Μικροοργανισμοί

Το 1978 ο Carl Woese κατέταξε του μικροοργανισμούς σε ομάδες, επινοώντας ένα σύστημα ταξινόμησης βάση κυτταρικής οργάνωσης. Οι 3 κύριες μεγάλες ομάδες είναι τα:

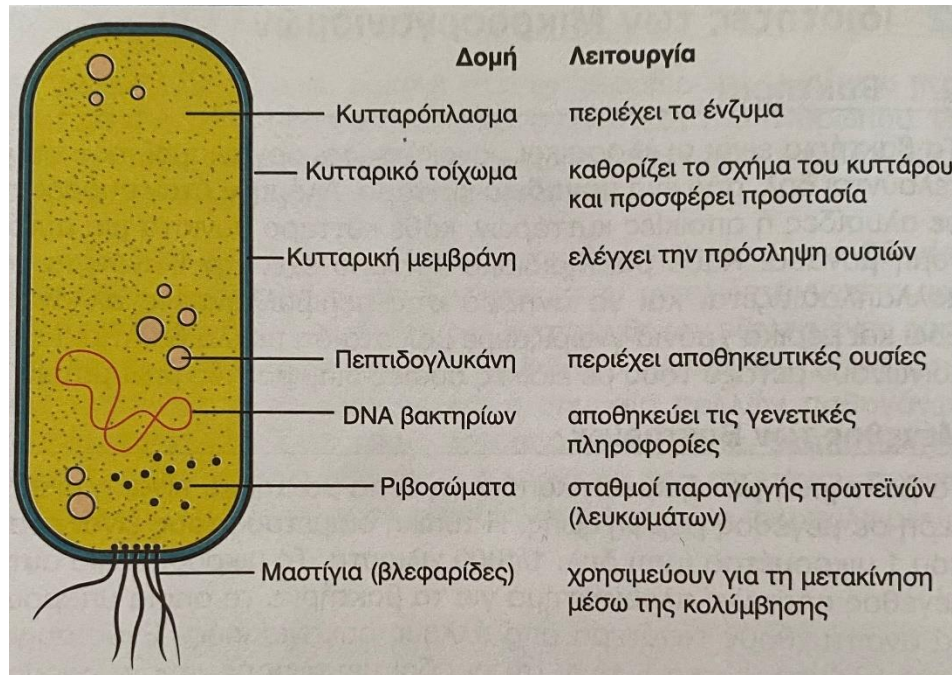
- Βακτήρια
- Αρχαία
- Ευκαρυωτικά, τα οποία χωρίζονται περαιτέρω σε
 - i. Πρώτιστα (βλεννομύκητες, πρωτόζωα, φύκη)
 - ii. Μύκητες (ζύμες, μούχλες, μανιτάρια)
 - iii. Φυτά (π.χ. βρύα)
 - iv. Ζώα (σπόγγοι, σκώληκες, έντομα, σπονδυλωτά)

Τα βακτήρια και τα αρχαία είναι προκαρυωτικοί οργανισμοί. Είναι παρόμοια άλλα έχουν διαφορετική χημική σύνθεση. Η διαφορά των προκαρυωτικών κυττάρων και των ευκαρυωτικών είναι ότι τα δεύτερα έχουν μεγαλύτερη και πιο σύνθετη δομή (Tortora, 2006).

Η εργασία αυτή θα εστιάσει στους προκαρυωτικούς οργανισμούς! Μέχρι στιγμής, όλες οι εφαρμογές που σχετίζονται με σύνθεση PHA, συνδέεται με βακτήρια και αρχαία.

Προκαρυωτικά Βακτήρια

Με λίγα λόγια, τα βακτήρια είναι οι μικρότεροι και απλούστερα δομημένοι μικροοργανισμοί, καθώς αποτελούνται από ένα κύτταρο και γι' αυτό χαρακτηρίζονται και μονοκύτταροι οργανισμοί. Ακόμη και όταν ζουν σε κοινότητες κάθε κύτταρο αποτελεί μια αυτόνομη μονάδα (Keweloh, 2011). Τα χιλιάδες είδη βακτηρίων διακρίνονται ανάλογα με την μορφολογία, τη χημική σύνθεση, τις θρεπτικές απαιτήσεις, τις βιομηχανικές δραστηριότητες και την πηγή ενέργειας (Tortora, 2006). Η τυπική διάμετρος τους είναι 1μm. Η μικρή τους διάμετρος δίνει το πλεονέκτημα να αναπτύσσονται ταχύτερα από άλλους οργανισμούς και ένας άλλος σημαντικός λόγος είναι ότι οι απαιτούμενες θρεπτικές ουσίες για τις ποικίλες λειτουργίες του μεταβολισμού, διέρχονται πάρα πολύ γρήγορα μέσα στο κύτταρο. Τα κύτταρα περικλείονται από μια κυτταρική μεμβράνη που αποτελεί φραγμός για τη διαφυγή ουσιών, ενώ παράλληλα ρυθμίζει την ανταλλαγή ουσιών με το περιβάλλον. Αυτή η μεμβράνη περιβάλλεται και προστατεύεται από ένα κυτταρικό τοίχωμα που δίνει το τελικό σχήμα του κυττάρου. Οι ουσίες από τις οποίες αποτελείται το κυτταρικό τοίχωμα έχουν επιστημονικό ενδιαφέρον, καθώς διάφορα αντιβιοτικά έχουν βασιστεί σε αυτές, όπως η πενικιλίνη. Ωστόσο, **στο κυτταρόπλασμα υπάρχουν αποθηκευτικές ουσίες που λειτουργούν ως αποθέματα ενέργειας**, ενώ παράλληλα ελεύθερο σε αυτό υπάρχουν οι γενετικές πληροφορίες του DNA. Στους υπόλοιπους οργανισμούς, οι γενετικές πληροφορίες και τα γονίδια βρίσκονται έγκλειστα σε ειδικές κυτταρικές δομές, τους πυρήνες (Keweloh, 2011).



Εικόνα 1 Απεικόνιση βακτηριακής κυτταρικής δομής.

(Raheem, 2012)

ΠΛΑΣΤΙΚΟ

Ορισμός

Ο όρος πλαστικό σημαίνει οτιδήποτε έχει την ικανότητα να πλάθεται και να μορφοποιείται σε οποιοδήποτε άλλο σχήμα. Τα πλαστικά είναι πολυμερή, δηλαδή οργανικές ενώσεις (που περιέχουν άνθρακα), οι οποίες σχηματίζονται από την επανάληψη μιας ή περισσότερων μονάδων, δημιουργώντας μια συνεχόμενη αλυσίδα. Οι επαναλαμβανόμενες μονάδες ονομάζονται μονομερή και ανάλογα με τη φύση, τη διάταξη και την αλληλεξάρτησή τους, τα πολυμερή διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη χημική σύνθεση, τη δομή και τις φυσικές ιδιότητες (Μπλούκα, 2004).

Η χρήση πλαστικών ως υλικά συσκευασίας έχουν τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

- Ευκολία μορφοποίησης
- Χαμηλή πυκνότητα
- Ισχυρή θερμοσυγκόλληση
- Απουσία θραυσμάτων / μυτερών άκρων
- Επικάλυψη με μέταλλα
- Αδρανής συμπεριφορά έναντι αρωματικών ουσιών
- Ανθεκτικό στις διάφορες συνθήκες περιβάλλοντος (εύρος θερμοκρασιών)
- Ικανότητα χρωματισμού και εκτύπωσης
- Μηχανικές ιδιότητες (συρρίκνωση, διόγκωση)
- Χρήση όλης της πρώτης ύλης
- Χαμηλό κατασκευαστικό κόστος
- Οπτικές ιδιότητες (Μπλούκα, 2004).

Τα πλαστικά υλικά αποτελούνται από οργανικά μόρια που μπορούν να μορφοποιηθούν σε μια ποικιλία χρήσιμων προϊόντων. Είναι ρευστά, καλουπωτά και μπορούν να

ενοποιούν διαδικασίες παραγωγής, όπου μια συσκευασία σχηματίζεται, γεμίζει και σφραγίζεται στην ίδια γραμμή παραγωγής. Το κύριο μειονέκτημα των πλαστικών είναι η μεταβλητή διαπερατότητά τους στο φως, τα αέρια, τους ατμούς και τα μόρια χαμηλού μοριακού βάρους (Raheem, 2012).

Abbreviation	Full form
PE	Polyethylene
PP	Polypropylene
PET or PETE	Polyethylene terephthalate
PEN	Polyethylene naphthalene dicarboxylate
PC	Polycarbonate
EVA	Ethylene vinyl acetate
PA	Polyamide
PVC	Polyvinylchloride
PVdC	Polyvinylidene chloride
PS	Polystyrene
SB	Styrene butadiene
ABS	Acrylonitrile butadiene styrene
EVOH	Ethylene vinyl alcohol
TPX	Polymethyl pentene
HNP	High nitrile polymers
PVA	Polyvinyl alcohol
HMT	Hexamethylene-tetramine

Εικόνα 2 Συντομογραφία κοινά χρησιμοποιούμενων πλαστικών.

(Raheem, 2012)

Παραγωγή Πλαστικών

Η χρήση ορυκτών καυσίμων για τη παραγωγή πλαστικών κατέχει περίπου το 7% του παγκόσμιου πετρελαίου και του φυσικού αερίου (Raheem, 2012). Στα επόμενα χρόνια, αυτοί οι πόροι αναμφισβήτητα θα εξαντληθούν και η κορύφωση της παγκόσμιας παραγωγής πετρελαίου θα συμβεί τις επερχόμενες δεκαετίες. Η βιομηχανία πλαστικών έχει αρχίσει ήδη να αντιμετωπίζει ζητήματα που σχετίζονται με τη χρήση μη ανανεώσιμων πρώτων υλών για την πλειονότητα των προϊόντων της και υπάρχει άμεση ανάγκη να αναπτυχθούν νέες παραγωγικές οδοί για τη σύνθεση πολυμερών αξιοποιώντας ανανεώσιμες πηγές.

Τα πλαστικά είναι ενώσεις που βασίζονται σε πολυμερή και πολλές άλλες χημικές ουσίες όπως πρόσθετα, σταθεροποιητές, χρωστικές ουσίες και βοηθήματα επεξεργασίας. Εάν, τα πρόσθετα και οι χρωστικές έχουν τη δυνατότητα να προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές, μπορεί ένα πολυμερές να αποτελείται από περίπου 100% βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις (Siracusa, 2008).

Φυσικά & Συνθετικά

Τα πολυμερή διακρίνονται σε συνθετικά και φυσικά. Τα συνθετικά πολυμερή αποτελούνται από μονομερή, τα οποία είναι υποπροϊόντα της βιομηχανίας άνθρακα και πετρελαίου. Αυτό το είδος πολυμερών είναι ο κύριος όγκος πλαστικών που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος σήμερα. Αντίθετα, τα φυσικά απαντώνται στη φύση και σε αυτά συγκαταλέγονται η κυτταρίνη, το άμυλο, οι πρωτεΐνες και το καουτσούκ (Μπλούκα, 2004).

Θερμοπλαστικά & Θερμοστατικά

Επιπλέον, τα πολυμερή ανάλογα τη συμπεριφορά τους κατά τη θέρμανση μπορούν να διακριθούν σε:

ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΑ

Χαρακτηρίζονται εκείνα, τα οποία μαλακώνουν κάθε φορά που θερμαίνονται και ύστερα από ψύξη σκληραίνουν. Ωστόσο, η θέρμανση δεν θα πρέπει να προκαλεί χημική αποσύνθεση (Μπλούκα, 2004).

ΘΕΡΜΟΣΤΑΤΙΚΑ

Είναι τα πολυμερή, τα οποία μαλακώνουν και γίνονται ρευστά μόνο όταν θερμανθούν για πρώτη φορά και μετά την ψύξη τους σκληραίνουν. Δεν μαλακώνουν με εκ νέου θέρμανση και στη περίπτωση που αλλοιωθεί η χημική δομή, λαμβάνει χώρα μη αντιστρεπτή χημική διεργασία και κατά συνέπεια η καταστροφή τους (Μπλούκα, 2004).

Ιδιότητες πλαστικών συσκευασιών

ΘΕΡΜΙΚΕΣ	ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ	ΦΡΑΓΜΑΤΟΣ	ΟΠΤΙΚΕΣ
Θερμική χωρητικότητα	Αντοχή στο σχίσσιμο	Διάχυση	Στιλπνότητα
Θερμική αγωγιμότητα	Αντοχή στον εφελκυσμό	Διαλυτότητα	Θαμπάδα
Ενθαλπία σύντηξης ¹	Μέγιστη επιμήκυνση	Διαπερατότητα	Διαφάνεια
Θερμοκρασία κρυσταλλικής τήξης T _m	Συντελεστής ελαστικότητας		
Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T _g	Αντοχή στη συμπίεση		

Πίνακας 1 Ιδιότητες πλαστικών πολυμερών.

(Kanekar, 2015)

ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα πλαστικά χαρακτηρίζονται από υψηλή θερμοχωρητικότητα και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα (Kanekar, 2015). Η θερμοκρασία κρυσταλλικής τήξης είναι όταν το πολυμερές ψύχεται σε μια θερμοκρασία για να στερεοποιηθεί σε μια κρυσταλλική δομή (Μπλούκα, 2004). Η ενθαλπία σύντηξης καθορίζει την κρυσταλλικότητα μιας

¹ Αλλαγή κατάστασης από στερεό σε υγρό με παροχή ενέργειας, συνήθως θερμότητας.
https://en.wikipedia.org/wiki/Enthalpy_of_fusion

συσκευασίας, η οποία με τη σειρά της καθορίζει το φράγμα αερίου και τη μηχανική αντοχή της. Υψηλή ενθαλπία σύντηξης συνεπάγεται καλύτερο φράγμα αερίου και αυξημένη μηχανική αντοχή. Επίσης, ένα υψηλό σημείο τήξης συνεπάγει μεγαλύτερο μεγέθους κρυστάλλου, το οποίο με τη σειρά του αυξάνει το φράγμα και την αντοχή σε εφελκυσμό, αλλά απαιτεί υψηλότερη ενέργεια κατά την επεξεργασία του πολυμερούς (Kanekar, 2015).

Όταν τα πολυμερή δεν στερεοποιηθούν στην T_m , παραμένουν ρευστά με υψηλό ιξώδες, όπως το γυαλί, και όταν πέσει η θερμοκρασία γίνονται μαλακότερα και ελαστικότερα. Η θερμοκρασία κατά την οποία τα πολυμερή συμπεριφέρονται με άμορφο τρόπο είναι η T_g (Μπλούκα, 2004).

ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Διάφορα χαρακτηριστικά των πολυμερών, όπως το μοριακό βάρος και η κρυσταλλικότητα επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες (Kanekar, 2015). Όταν ένα πλαστικό παραμορφώνεται από την επίδραση εξωτερικής δύναμης, τότε μπορούν να μετρηθούν τα παραπάνω μεγέθη για την μέτρηση της παραμόρφωσης και τον χαρακτηρισμό των μηχανικών ιδιοτήτων κάθε είδους. Ο συντελεστής ελαστικότητας εκφράζει την τάση για την πρόκληση παραμόρφωσης και θεωρείται μέτρο ακαμψίας, η αντοχή σε εφελκυσμό καθορίζει την τάση που απαιτείται για τη θραύση από επιμήκυνση, η αντοχή στη συμπίεση ορίζει τη δύναμη από συμπίεση ή σύνθλιψη (Μπλούκα, 2004) και η αντοχή σε σχίσιμο καθορίζει την ενέργεια για την εκκίνηση του σχισίματος. Ένα πολυμερές θα πρέπει να έχει υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, σχίσιμο, κρούση και διάρρηξη (Kanekar, 2015).

ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η διαφάνεια δίνει αισθητική αξία στη συσκευασία και επιτρέπει την αναγνώριση του συσκευασμένου προϊόντος. Βέβαια, υπάρχουν προϊόντα ευαίσθητα στο φως, τα οποία για λόγους διάρκειας ζωής δεν απαιτούν διαφάνεια (Kanekar, 2015).

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΡΑΓΜΟΥ

Οι ιδιότητες αυτές αναφέρονται στην ικανότητα ενός πολυμερούς να αποτρέπει την είσοδο ανεπιθύμητου αερίου ή ατμού. Χαρακτηρίζεται από τις μορφολογικές του ιδιότητες όπως η κρυσταλλικότητα κ.λπ. Για παράδειγμα, η κρυσταλλικότητα αυξάνει τις ιδιότητες φραγμού προς την υγρασία, το φως και το λίπος, αλλά η αύξηση της κρυσταλλικότητας δεν πρέπει να οδηγεί σε αυξανόμενη διοχέτευση (Kanekar, 2015).

Οι ιδιότητες φραγμού ενός υλικού συσκευασίας όταν εκφραστούν ως προς τη διαπερατότητα παρέχει ένα μέτρο της μάζας αερίου ή ατμού που μεταφέρεται ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας μέσω μιας κινητήριας δύναμης. Στην περίπτωση διάχυσης, η μεταφορά μάζας, μέσω μιας κινητήριας δύναμης, είναι μια διαφορά στη συγκέντρωση ή στις μερικές πιέσεις (Singh, 2009).

Περισσότερες πληροφορίες αναφέρονται στη ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ.

ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Ορισμός

Η συσκευασία τροφίμων ορίζεται ως το σύνολο των δραστηριοτήτων σχεδιασμού, κατασκευής και τοποθέτησης του προϊόντος σε κατάλληλο περιέκτη, ο οποίος:

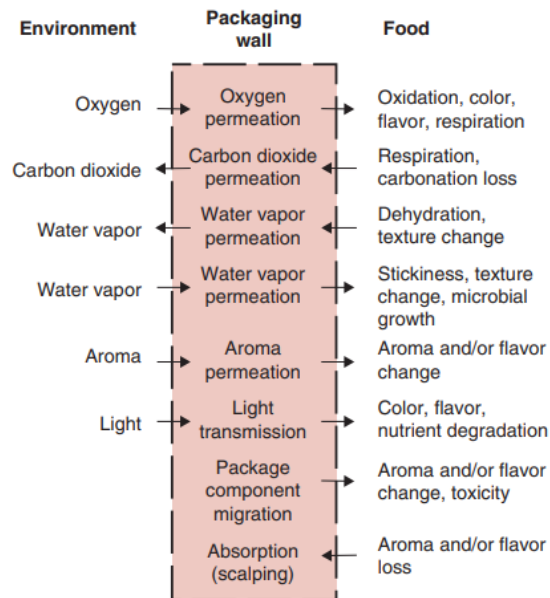
- αποτρέπει τη νοθεία και ενημερώνει τον καταναλωτή,
- προστατεύει από εξωτερικούς παράγοντες και δεν αλληλοεπιδρά μαζί του,
- προωθεί τη μεγιστοποίηση κέρδους,
- διευκολύνει την διανομή,
- προσφέρει ευκολία στον καταναλωτή και συμβάλλει στη μικρότερη επιβάρυνση του περιβάλλοντος (Μπλούκα, 2004).

Προστασία

Η προστασία τίθεται ως προς μια ποικιλία παραγόντων που μπορούν να αλλοιώσουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος από τη στιγμή που συσκευάζεται μέχρι τη στιγμή της κατανάλωσης του (Singh, 2009).

Μια σημαντική παράμετρος για την επιλογή συσκευασίας προοριζόμενη για τρόφιμα είναι η ιδιότητα φραγμού του υλικού συσκευασίας, επειδή συμβάλλει στην εκτίμηση και στην πρόβλεψη της διάρκειας ζωής σε όλα τα στάδια, από τη προμήθεια πρώτων υλών έως τη παραγωγή, μεταφορά και κατανάλωση. Το κύριο κριτήριο για την παράταση διάρκειας ζωής είναι το επιλεγμένο υλικό να εξισορροπεί τη διαπερατότητα του οξυγόνου, του διοξειδίου του άνθρακα και των υδρατμών. Η αξιολόγηση του κύκλου ζωής ενός υλικού λαμβάνει υπόψη τη συνολική επίδραση με το περιβάλλον (Siracusa, 2008). Η διαπερατότητα των πολυμερών στο διοξείδιο του άνθρακα, στο οξυγόνο, στο άζωτο, στους υδρατμούς και σε αρώματα δημιουργεί προκλήσεις και

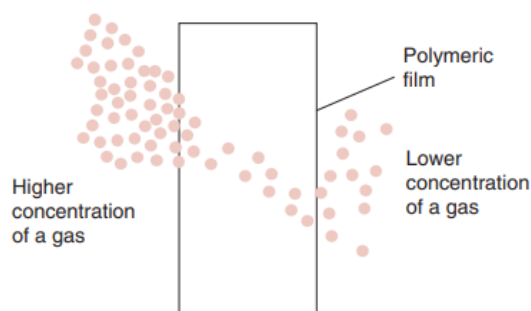
ευκαιρίες για το σχεδιασμό υλικών συσκευασίας με συγκεκριμένες απαιτήσεις τροφίμων (Singh, 2009).



Εικόνα 3 Απεικόνιση των παραγόντων και πως αυτοί μπορούν να αλλοιώσουν ποιοτικά ένα τρόφιμο.

(Singh, 2009)

Η διαπερατότητα οξυγόνου και η μετάδοση υδρατμών είναι δύο από τις πιο σημαντικές παραμέτρους για τις ιδιότητες φραγμού στη συσκευασία τροφίμων. Έχει αναφερθεί ότι η διαπερατότητα του οξυγόνου μιας ουσίας είναι στενά αλληλένδετη με τη διαπερατότητα και άλλων αερίων, καθιστώντας το ως ένα γενικό μέτρο φραγμού αερίων (Singh, 2009).



Εικόνα 4 Παράδειγμα διαπερατότητας ενός αερίου.

(Singh, 2009)

Αναλύοντας την Εικ.4, τα μόρια ενός αερίου (ή υγρού σε άλλη περίπτωση) διαλύονται όταν έρχονται σε επαφή με το πολυμερές υλικό, όπως φαίνεται στην πλευρά της μεμβράνης που εκτίθεται η μεγαλύτερη συγκέντρωση. Στη συνέχεια, τα μόρια διαχέονται μέσω του πολυμερούς κινούμενα προς την πλευρά της μεμβράνης που εκτίθεται η χαμηλότερη συγκέντρωση. Η κίνηση των μορίων εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα των πόρων του υλικού. Τέλος, τα απορροφημένα μόρια απελευθερώνονται και εξατμίζονται από την επιφάνεια της μεμβράνης (Singh, 2009).

ΡΥΘΜΟΣ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (OTR)

Η ιδιότητα φραγμού οξυγόνου μιας συσκευασίας ενός φρέσκου προϊόντος, π.χ. φρούτα, σαλάτες, έτοιμα γεύματα προς κατανάλωση, όταν η πίεση οξυγόνου μέσα σε αυτή πέφτει σε σημείο επιβράδυνσης της οξείδωσης, παρατείνεται η διάρκεια ζωής. Το φράγμα οξυγόνου μετράτε με τους συντελεστές διαπερατότητας οξυγόνου (OPC) που υποδεικνύουν την ποσότητα οξυγόνου που διαπερνά ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου ενός υλικό συσκευασίας (Siracusa, 2008).

ΡΥΘΜΟΣ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΥΔΡΑΤΜΩΝ (WVTR)

Η ιδιότητα φραγμού υδρατμών για τη διατήρηση ενός προϊόντος, του οποίου η φυσική ή χημική φθορά σχετίζεται με την παρουσία υγρασίας. Το φράγμα υδρατμών υπολογίζεται με τους συντελεστές διαπερατότητας υδρατμών (WVPC) που υποδεικνύουν την ποσότητα υδρατμών που διαπερνά ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου ενός υλικό συσκευασίας. Για φρέσκα προϊόντα η αφυδάτωση αποφεύγεται, ενώ

για προϊόντα αρτοποιείου ή delicatessen είναι σημαντικό να αποτρέπεται η διείσδυση νερού (Siracusa, 2008).

ΡΥΘΜΟΣ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ (CO₂TR)

Όπως οι ιδιότητες φραγμού οξυγόνου και υδρατμών, έτσι και η ιδιότητα φραγμού CO₂ ποσοτικοποιείται αντίστοιχα με τους συντελεστές διαπερατότητας διοξειδίου του άνθρακα (CO₂PC), οι οποίοι υποδηλώνουν την ποσότητα CO₂ που διαπερνά ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου ενός υλικού συσκευασίας (Siracusa, 2008).

Επικοινωνία προϊόντος

Η συσκευασία ενός τρόφιμου αξιοποιείται για την κοινοποίηση πληροφοριών και την ενημέρωση των καταναλωτών σχετικά με το προϊόν. Η ετικέτα περιλαμβάνει νομικά απαιτούμενες πληροφορίες για τα συστατικά, την κυκλοφορία του προϊόντος (Singh, 2009) και ορισμένες φορές και για το τρόπο χρήσης.

Ευκολία προϊόντος

Μια ποικιλία καινοτομιών έχουν ενσωματωθεί σε συσκευασίες τροφίμων σε μια προσπάθεια να αυξηθεί η ευκολία χρήσης. Αυτά τα σχέδια περιλαμβάνουν το άνοιγμα των συσκευασιών, τη διανομή, την επανασφράγιση και την τελική προετοιμασία ενός προϊόντος πριν από την κατανάλωση του. Η ευκολία θα συνεχίσει να εξελίσσεται στο μέλλον (Singh, 2009).

ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ

Ορισμοί

Παρακάτω κατηγοριοποιούνται οι ορισμοί των πολυμερών με βάση την βιοαποικοδομησιμότητα, αν και οι διαφορές είναι πολύ μικρές:

ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟ

Είναι ένα πολυμερές ή πλαστικό που αποσυντίθενται με μια σειρά διεργασιών, είτε μέσω φυσικής ή χημικής αποσύνθεσης είτε με βιοαποικοδόμηση από βιολογικούς μηχανισμούς. Επομένως, αυτό το είδος πολυμερούς είναι αποικοδομήσιμο, αλλά όχι βιοαποικοδομήσιμο (Niaounakis, 2015). Η αβιοτική υδρόλυση είναι η πιο σημαντική αντίδραση για την έναρξη της περιβαλλοντικής αποικοδόμησης των συνθετικών πολυμερών (Guo-Qiang Chen, 2009).

ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟ

Είναι ένας όρος που τονίζει τη λειτουργικότητα ενός πολυμερούς και αναφέρεται σε εκείνα τα πολυμερή που θα αποικοδομηθούν από μικροοργανισμούς, παράγοντας άλλες ουσίες, σε συγκεκριμένη χρονική περίοδο και περιβάλλον. Η διαφορά με τα αποικοδομήσιμα είναι ότι τα βιοαποικοδομήσιμα όταν αποσυντεθούν παράγουν (Niaounakis, 2015) μέσω φωτοσύνθεσης, οξείδωσης ή/και υδρόλυσης (Ahmed, 2020) διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, νερό και ανόργανες ενώσεις ή βιομάζα (Niaounakis, 2015).

ΒΙΟΒΑΣΙΣΜΕΝΟ

Είναι ένας όρος που εστιάζει στη πρώτη ύλη του πολυμερούς, η οποία προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές. Ανανεώσιμες ορίζονται οι πρώτες ύλες, όπου με φυσικές διεργασίες ο ρυθμός αναπλήρωσης είναι μεγαλύτερος ή ίσος του ρυθμού κατανάλωσης. Βιοβασισμένα υλικά ορίζονται αυτά που αποτελούνται εξ ολοκλήρου ή εν μέρει από ανανεώσιμα υλικά, συμπεριλαμβανομένων της φυτικής, ζωικής ή θαλάσσιας μάζας. Βέβαια ένα βιοβασισμένο πολυμερές δεν είναι απαραίτητα βιοαποικοδομήσιμο. Αυτό εξαρτάται από την πρώτη ύλη, τη χημική δομή, τη διαδικασία παραγωγής και το τέλος του υλικού (Niaounakis, 2015).

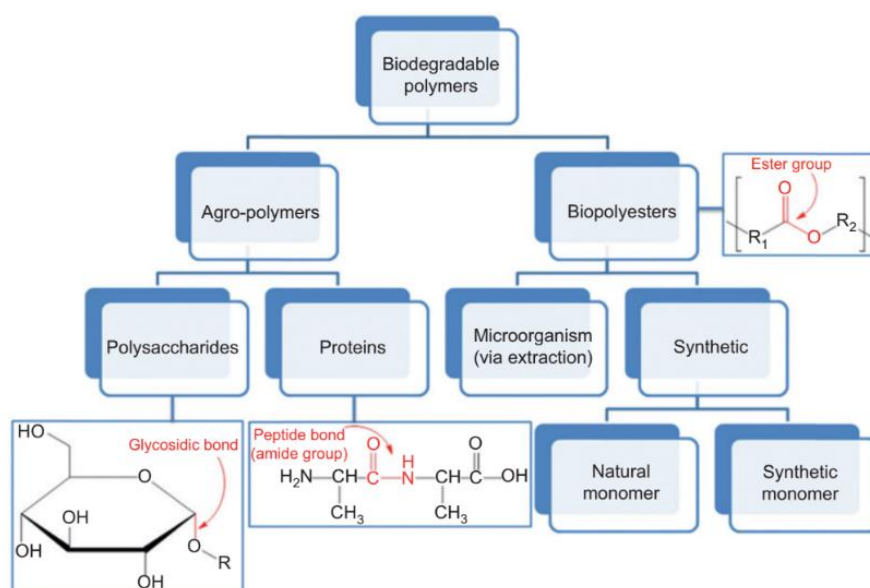
Παρακάτω απεικονίζονται όλες οι κατηγορίες βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών. Φαίνεται ότι υπάρχουν ποικίλες λύσεις για μια καλύτερη εναλλακτική έναντι των ορυκτών πλαστικών. Ωστόσο, η παρούσα διπλωματική εστιάζει στα βιοπολυμερή από μικροοργανισμούς.

Σχετικά με τις θερμικές ιδιότητες, υπάρχουν εναλλακτικές λύσεις βιολογικής βάσης τόσο για άκαμπτα όσο και για εύκαμπτα πολυμερή. Συμπερασματικά, οι θερμικές ιδιότητες μιας βιο-συσκευασίας δεν αποτελούν σοβαρό περιορισμό για την αντικατάσταση των συμβατικών πλαστικών με βάση τα ορυκτά (Kanekar, 2015).

Από την άλλη όσο αφορά τις μηχανικές ιδιότητες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την αρχιτεκτονική του πολυμερούς και από τη διαδικασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή, για παράδειγμα με χύτευση ή εξώθηση (Kanekar, 2015).

Επιπλέον, όπως τα συμβατικά έτσι και τα βιο-βασιζόμενα πολυμερή τους έχουν σταθερή αναλογία οξυγόνου προς διαπερατότητα διοξείδιο του άνθρακα. Ωστόσο,

έχουν περιορισμούς στις εφαρμογές λόγω της μικρής ικανότητας τους ως φραγμός υδρατμών. Παρόλα αυτά οι ιδιότητες φραγμού των βιοπολυμερών μπορούν να βελτιωθούν με διάφορους τρόπους, για παράδειγμα μίγματα βιοπολυμερών με διαφορετικές ιδιότητες ή χημική/φυσική τροποποίηση μεμονωμένων βιοπολυμερών (Kanekar, 2015).



Εικόνα 5 Κατηγοριοποίηση βιοδιασπώμενων πολυμερών και αλλαγή της χημικής δομής τους πολυμερούς ανάλογα την κατηγορία και την προέλευση.

(Shimpi, 2018)

Κατηγορίες βιοπολυμερών

ΜΗ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τα πλαστικά όπως PE, PP και PVC μπορούν να κατασκευαστούν και από ανανεώσιμες πηγές και το PET μπορεί να είναι μερικώς βιολογικής βάσης. Αυτή η κατηγορία έχει παραγωγική οδό και ιδιότητες πανομοιότυπες με εκείνες των συμβατών πλαστικών, αλλά η διαφορά μεταξύ τους είναι ότι το CO₂ που απελευθερώνεται κατά την αποτέφρωση είχε δεσμευτεί κατά την ανάπτυξη του υλικού και δεν απελευθερώνεται επιπλέον στην ατμόσφαιρα και χαρακτηρίζονται ως διαρκή (b.

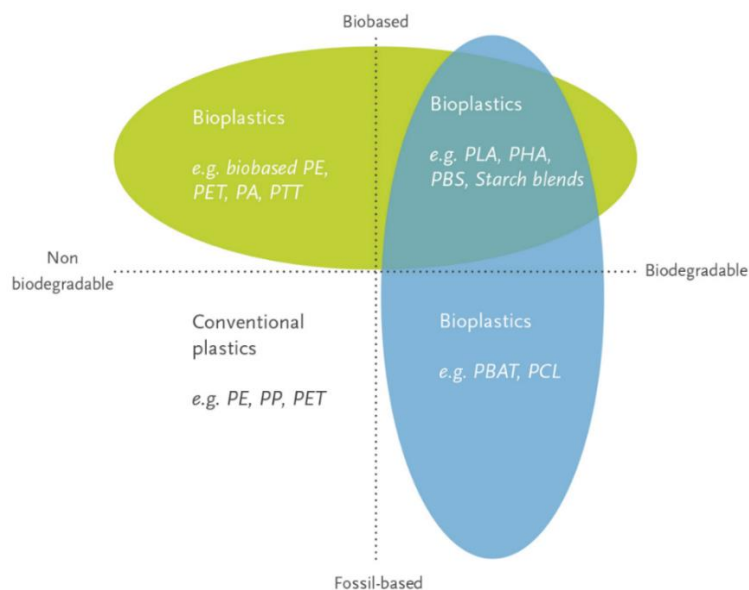
EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021). Επιπλέον, μπορούν να υποστούν και μηχανική ανακύκλωση (a.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021), η οποία αναλύεται στην υποενότητα Μέθοδοι Ανακύκλωσης.

ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ

Αυτή η ομάδα περιλαμβάνει βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή και πιο συγκεκριμένα το πολυγαλακτικό (PLA) και το πολυδροξυαλκανοϊκό (PHA), το οποίο και απασχολεί την συγκεκριμένη διπλωματική. Προς το παρόν χρησιμοποιούνται προϊόντα μικρής διάρκειας, αλλά λόγω δυνατότητας εισαγωγής νέων μονομερών βιολογικής βάσης, όπως από παράγωγα λιπαρών οξέων κλπ., αυτός ο τομέας βιοπλαστικών βρίσκεται στο επίκεντρο των βιομηχανιών για την παραγωγή νέων καινοτόμων προϊόντων (b. EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021). Περιπτώσεις μονομερών από παράγωγα λιπαρών οξέων θα συζητηθούν παρακάτω.

ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟ ΟΡΥΚΤΑ

Αποτελούν μια σχετικά μικρή ομάδα και αναφέρονται σε σύνθετα μείγματα βιοπολυμερών και ορυκτών. Ο συνδυασμός αυτός βελτιώνει την απόδοση των μηχανικών ιδιοτήτων τους και τον βιοδιασπώμενο χαρακτήρα τους. Αυτή η κατηγορία βιοδιασπώμενων πλαστικών κατασκευάζονται με παρόμοιες διαδικασίες παραγωγής όπως των πετροχημικών, ένα παράδειγμα είναι το PBAT (τερεφθαλικό αδιπικό πολυβουτυλένιο). Ωστόσο, μερικώς βιολογικές εκδόσεις αυτών των υλικών θα είναι διαθέσιμες περαιτέρω στο εγγύς μέλλον (b. EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021).



Εικόνα 6 Κατηγοριοποίηση των βιο και μη πολυμερών.

(b. EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021)

Μέθοδοι Ανακύκλωσης

Η διαδικασία της ανακύκλωσης περιλαμβάνει τη συλλογή αχρείαστων υλικών και τη μετατροπή τους σε νέα προϊόντα με επιβεβλημένο σχεδιασμό και εμφάνιση (Kanekar, 2015). Τα θερμοπλαστικά πολυμερή είναι όλα ανακυκλώσιμα και μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν για την παραγωγή νέων προϊόντων (Raheem, 2012).

ΦΥΣΙΚΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ

Στη φυσική ανακύκλωση λαμβάνει χώρα αλλαγή μεγέθους, σχήματος και εμφάνισης του υλικού (Kanekar, 2015).

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ

Η θερμική ανακύκλωση πραγματοποιείται υπό τη παρουσία θερμότητας, μέσω της οποίας διασπάται η δομή του πολυμερούς για τη λήψη ενός νέο πολυμερές υλικού (Kanekar, 2015).

ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ

Στη μηχανική ανακύκλωση, τα πλαστικά υλικά μετά τη συλλογή τους, τεμαχίζονται και χωρίζονται σε διαφορετικά ρεύματα ανακύκλωσης βάση πυκνότητας πλαστικού. Στη συνέχεια, το υλικό είτε παίρνει την μορφή κόκκων και προμηθεύεται σε διάφορες βιομηχανίες είτε τήκεται για να μορφοποιηθεί απευθείας σε καλούπια (Μπλούκα, 2004). Όπως συμβαίνει στα συμβατικά πλαστικά, έτσι και στα βιοπλαστικά πρέπει όταν ανακυκλώνονται, να ρέουν σε ξεχωριστά ρεύματα για κάθε τύπο υλικού (π.χ. PE). Το πλεονέκτημα της μηχανικής ανακύκλωσης είναι ότι ένα πολυμερές με βιολογική βάση (π.χ. βιο-PE) μπορεί να ακολουθήσει το ίδιο ρεύμα με τον αντίστοιχο τύπο συνθετικής μορφής του (π.χ. PE) (e.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021).

ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ

Σε αυτό το είδος ανακύκλωσης χρησιμοποιούνται χημικές διεργασίες που μετατρέπουν το πλαστικό σε πρωτογενή χημικά προϊόντα, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκ νέου για την παραγωγή πλαστικών ή άλλων εφαρμογών (Μπλούκα, 2004).

ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο UNI EN 13432 (2002), ένα προϊόν για να οριστεί κομποστοποιήσιμο πρέπει να είναι βιοαποικοδομήσιμο (Siracusa, 2008).

Η κομποστοποίηση είναι μια διαδικασία κατά την οποία τα πλαστικά αναμιγνύονται με βιολογικά απόβλητα. Με αυτόν τον τρόπο, τα βιολογικά απόβλητα δεν ακολουθούν ρεύματα ανακύκλωσης ή χώρους υγειονομικής ταφής, ενώ ταυτόχρονα δημιουργείται ένα πολύτιμο κομπόστ. Η διαδικασία βιοαποικοδόμησης υπό συνθήκες παρουσίας οξυγόνου σε χρονικό διάστημα 6-12 εβδομάδων ονομάζεται κομποστοποίηση. Η κομποστοποίηση βιομηχανικών προϊόντων πραγματοποιείται συνήθως σε βιομηχανικές μονάδες κομποστοποίησης με ελεγχόμενες συνθήκες και οι μικροοργανισμοί, όπως τα βακτήρια ή οι μύκητες, μπορούν να μεταβολίσουν τα λιπασματοποιήσιμα πολυμερή ως πηγή τροφής. Η ταχύτητα βιοαποδόμησης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, που πρέπει να κυμαίνεται στους 50-70°C, την υγρασία, τον αριθμό και το είδος του μικροοργανισμού. Τα τελικά προϊόντα που προκύπτουν από αυτή την διαδικασία είναι νερό, διοξείδιο του άνθρακα CO₂ και λίγη βιομάζα (e.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021). Η υποβάθμιση είναι γρήγορη μόνο εάν υπάρχουν και οι τρεις απαιτήσεις. Η θερμότητα ή το φως είναι τα κύρια αίτια απώλειας των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών. Στη συνέχεια, οι μικροοργανισμοί ξεκινούν τη βιοαφομοίωση δημιουργώντας βιομάζα και CO₂ και τελικά σχηματίζουν κομπόστ (Siracusa, 2008).

Σύγκριση ανακύκλωσης-κομποστοποίησης

Εδώ να σημειωθεί ότι για τα βιοπολυμερή υλικά η ικανότητα κομποστοποίησης είναι ζωτικής σημασίας, καθώς κατά την ανακύκλωση τα υλικά συσκευασίας συχνά μολύνονται από τρόφιμα και βιολογικές ουσίες. Συνεπώς, η ανακύκλωση μπορεί να μην

είναι εφικτή, δημιουργώντας τόνους στις χωματερές, σε αντίθεση με τη κομποστοποίηση που επιτρέπει τη διάθεση συσκευασιών στο έδαφος (Siracusa, 2008). Υπάρχουν αρκετές πιθανότητες, χημικοί ρύπαντες να παραμείνουν στα ανακυκλωμένα πλαστικά και να περάσουν στα τρόφιμα, ενώ απαιτείται και κόστος συλλογής, διαχωρισμού, επεξεργασίας και μεταφοράς (Raheem, 2012) και είναι ενεργειακά δαπανηρή (Siracusa, 2008).



Εικόνα 7 Κύκλος ζωής βιοπλαστικών.

(e.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021)

Τάσεις αγοράς & προβλέψεις για του μέλλοντος

Το 2021, δηλώθηκε ότι τα βιοπλαστικά αντιπροσωπεύουν λιγότερο από το 1% των 367 εκατομμυρίων τόνων πλαστικού που παράγονται ετησίως. Παρόλα αυτά σύμφωνα με τα πιο πρόσφατα δεδομένα αγοράς, η παγκόσμια παραγωγή βιοπλαστικών πρόκειται να αυξηθεί από περίπου 2,42 εκατομμύρια τόνους που υπολογίστηκε το 2021 σε περίπου 7,59 το 2026. Αυτή η εξέλιξη οφείλεται στην αυξανόμενη ζήτηση σε συνδυασμό με την εμφάνιση πιο εξελιγμένων εφαρμογών, μεθόδων και προϊόντων. Σε

αυτό το σημείο, η μερίδα βιοπλαστικού ενδέχεται να φτάσει το 2% της συνολικής ποσότητας πλαστικού που παράγεται ετησίως (c.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021).

Η συσκευασία αποτελεί το μεγαλύτερο κομμάτι της αγοράς βιοπλαστικών και καταλαμβάνει το 48% με 1,15 εκατ. τόνους. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετοί τομείς για την αξιοποίησή τους, για παράδειγμα προϊόντα εστίασης, ηλεκτρονικά είδη ευρύ φάσματος, αυτοκίνητα, γεωργικά/κηπουρικά και πολλά άλλα (c.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021).

Από γεωγραφικής άποψης, η Ασία καταλαμβάνει την πρώτη θέση με το 50% τη συνολικής παραγωγικής ικανότητας βιοπλαστικών να της ανήκει, ενώ η Ευρώπη κατέχει μόνο το $\frac{1}{4}$ (c.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021).

Επιπλέον, η γη που χρησιμοποιείται για την καλλιέργεια της ανανεώσιμης πρώτης ύλης για την παραγωγή βιοπλαστικών εκτιμήθηκε το 2018 ότι αντιπροσωπεύει λιγότερο από το 0,02% της παγκόσμιας γεωργικής έκτασης, καθιστώντας τα βιοπλαστικά μη ανταγωνίσιμα απέναντι στα τρόφιμα και τις ζωοτροφές (d.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018).

ΒΙΟΑΠΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τάσεις του 2018 προέβλεπαν την αύξηση παραγωγής βιοπλαστικών από περίπου 2,1 εκατομμύρια τόνους σε 2,6 το 2023 (d.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018), όμως οι νεότερες τάσεις του 2021 προβλέπουν τις διπλάσιες για την ίδια χρονιά (c.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021). Τα καινοτόμα βιοπολυμερή όπως το PLA (πολυγαλακτικό οξύ) και τα PHAs (πολυυδροξυαλκανοϊκά) είναι αυτά που οδηγούν αυτήν την ανάπτυξη. Τα PHA βρίσκεται εδώ και καιρό σε ανάπτυξη, ενώ εισέρχονται στην αγορά σε μεγάλη

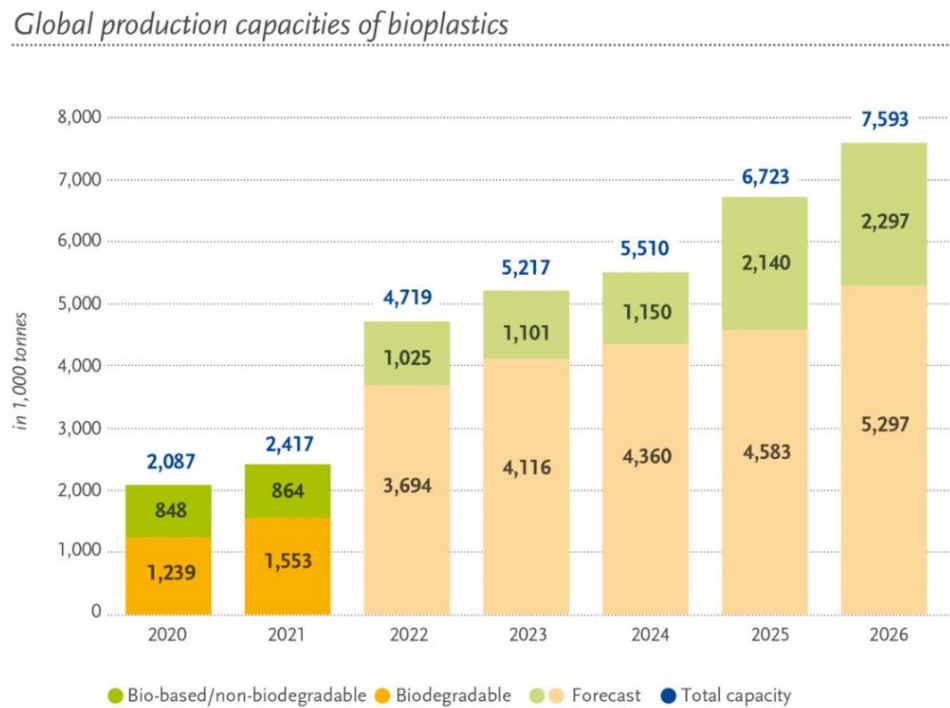
εμπορική κλίμακα λόγω ότι αυτοί οι πολυεστέρες είναι βιολογικής βάσης, βιοαποικοδομήσιμοι και διαθέτουν ένα ευρύ φάσμα φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων (d.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018).

Επί του παρόντος, τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά συμπεριλαμβανομένων των PHA αντιπροσωπεύουν πάνω από το 64%, δηλαδή περισσότερο από 1,5 εκατομμύριο τόνους της παγκόσμιας παραγωγής βιοπλαστικών. Ωστόσο, η παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων πλαστικών αναμένεται να αυξηθεί σχεδόν στα 5,3 εκατομμύρια μέχρι το 2026 λόγω της ισχυρής εμφάνισης και άλλων πολυμερών, όπως το PBS (ηλεκτρικό πολυβουτυλένιο) κι άλλα (c.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021).

ΜΗ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τα μη βιοδιασπώμενα βιοπλαστικά αποτελούν συνολικά το υπόλοιπο 36%, δηλαδή περίπου 865 χιλιάδες τόνοι, της συνολικής παγκόσμιας παραγωγικής ικανότητας βιοπλαστικών. Σε αυτή την ποσότητα περιλαμβάνονται το βιο-PE (πολυαιθυλένιο), βιο-PET (τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο), καθώς και το βιο-PA (πολυαμίδια) (c.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021). Όμως, οι προθέσεις για αύξηση της παραγωγής του PET βιολογικής βάσης δεν έχουν πραγματοποιηθεί με τον ρυθμό που προβλεπόταν τα προηγούμενα χρόνια (d.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018), γι' αυτό οι παραγωγικές του ικανότητες συνεχίζουν να μειώνονται και η εστίαση έχει μετατοπιστεί στην ανάπτυξη του PEF (φουρανοϊκού πολυαιθυλενίου) που αναμένεται να έρθει το 2023 (c.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021). Το PEF είναι συγκρίσιμο με το PET, αλλά η υπάρχει η διαφορά ότι είναι πλήρως βιολογικό και έχει ανώτερες ιδιότητες φραγμού και θερμότητας. Επίσης το 2023, το βιο-PP (πολυπροπυλένιο) αναμένεται να εισέλθει στην

αγορά σε εμπορική κλίμακα με ισχυρό δυναμικό ανάπτυξης (d.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018)



Γράφημα 1 Έρευνα αγοράς του 2021.

(c.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021)

ΠΟΛΥΥΔΡΟΞΥΑΛΚΑΝΟΪΚΑ (PHA)

Με βάση τη χημεία, τα πολυυδροξυαλκανοϊκά είναι μονάδες πολυεστέρων και σήμερα πάνω από 150 διαφορετικά είδη έχουν εντοπιστεί σαν βακτηριακά συστατικά. Λόγω της μεγάλης ποικιλίας, άρα και των διαφορετικών φυσικών ιδιοτήτων, καθίστανται αρκετά ελκυστική εναλλακτική των συμβατικών πετρελαιοχημικών πλαστικών. Επίσης, λόγω ότι μπορούν να υποστούν επεξεργασία με τις κλασσικές μεθόδους, μπορούν να ληφθούν υπόψη για τη χρήση καταναλωτικών προϊόντων όπως είναι τα τρόφιμα (Niaounakis, 2015).

Τα πολυ-3-υδροξυαλκανοϊκά ή PHA είναι οι ενδοκυττάρια μορφές αποθήκευσης άνθρακα και ενέργειας σε ορισμένα βακτήρια. Τα PHA συντίθεται φυσικά από βακτήρια εδάφους και κατά την αποικοδόμησή τους μπορούν να διασπαστούν από του ίδιου τύπου βακτήρια στο έδαφος, να γίνουν κομπόστ ή έρθουν σε επαφή με θαλάσσια μάζα (Niaounakis, 2015). Αυτά τα πολυμερή παράγονται φυσικά όταν τα βακτηρία τρέφονται με γλυκόζη και λιπίδια (Kanekar, 2015).

Κατά τη βιοαποικοδόμηση τους, τα βακτήρια αρχίζουν να αναπτύσσονται επάνω στο πολυμερές και με ενζυματικές δράσεις το διασπούν σε μονομερή, δηλαδή σε μικρότερες και απλούστερες χημικά μονάδες. Στη συνέχεια, τα μονομερή λειτουργούν ως πηγές άνθρακα για να την ανάπτυξη αυτών των μικροοργανισμών (Niaounakis, 2015). Το PHA αποικοδομείται σε 5 - 6 εβδομάδες, παράγοντας διοξείδιο του άνθρακα και νερό σε αερόβιες συνθήκες και μεθάνιο σε αναερόβιο περιβάλλον, στο οποίο η αποικοδόμηση είναι και ταχύτερη (Siracusa, 2008).

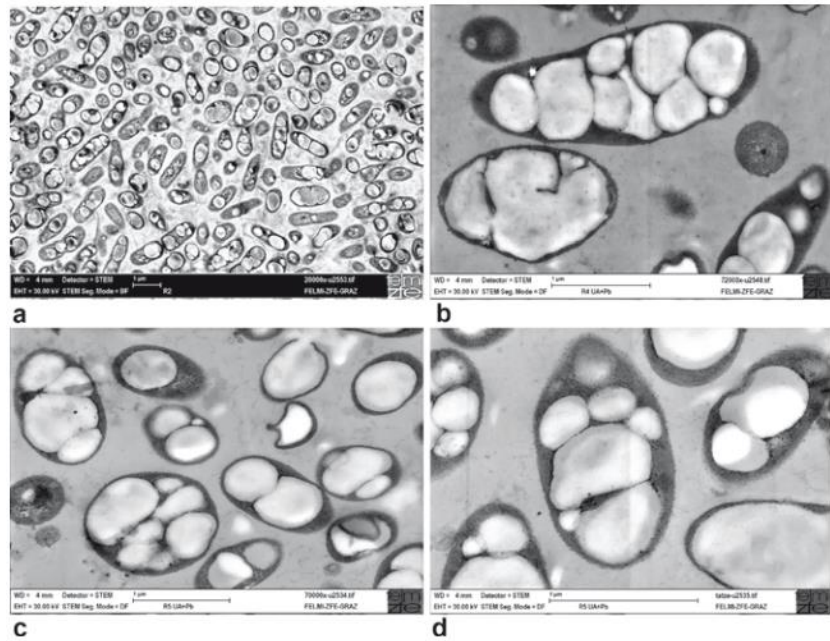
Βιοχημική σύνθεση

Τα PHA εμφανίζουν μεγάλη ποικιλομορφία και αυτό γιατί τα ένζυμα πολυμερισμού, δηλαδή οι συνθάσες PHA που τα παραγάγουν, έχουν ένα ευρύ φάσμα υποστρωμάτων και συνθέτουν διαφορετικά είδη μονομερών. Τα μονομερή μπορούν να συντεθούν από διαφορετικές μεταβολικές οδούς ανάλογα με:

- το είδος μικροοργανισμού,
- την πηγή άνθρακα και
- τα ένζυμα σύνθεσης.

Τα PHA παράγονται μέσω μιας σειράς ενζυματικών αντιδράσεων τόσο σε φυσικά βακτήρια όσο και σε βιοτεχνολογικά ανασυνδυασμένα βακτηριακά στελέχη. Στη περίπτωση των φυσικών μικροβίων, το παραγόμενο PHA συσσωρεύεται με τη μορφή κόκκων εντός των κυττάρων. Οι ανασυνδυασμένοι, μη γηγενείς οργανισμοί εκφράζουν γονίδια για τη παραγωγή PHA και τον σχηματισμό σωμάτων που το εγκλωβίζουν. Βέβαια, η μεταβολική ρύθμιση των μη γηγενών είναι διαφορετική από αυτή των φυσικών (Velázquez-Sánchez, 2020).

Ενώ, η γνώση περί μεταβολικής και βιοχημικής βιοσύνθεσης αυτών των πολυμερών έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη βιοαντιδραστήρων παραγωγής υψηλού επιπέδου και σε στρατηγικές σύνθεσης τροποποιημένων βιοπολυμερών, η γνώση σχετικά με τα ρυθμιστικά γονίδια που ελέγχουν το μεταβολισμό των PHA είναι σπάνια. Η διερεύνηση αυτού του πεδίου θα δώσει καλύτερη κατανόηση των εμπλεκόμενων γενετικών συστημάτων, ενώ παράλληλα θα μπορούσε να χρησιμεύσει ως βάση για νέες στρατηγικές για την τροποποίηση στελεχών με στόχο την αύξηση παραγωγής PHA ή τη προσαρμογή της χημικής δομής αυτών των βιοπολυμερών. (Velázquez-Sánchez, 2020).



Εικόνα 8 Παρατήρηση της συσσώρευσης PHA εντός βακτηριακών κυττάρων ως κόκκοι μέσω μικροσκοπίου.

(Guo-Qiang Chen, 2009)

Στη περίπτωση της φυσικής μικροβιακής παραγωγής πολυδροξυαλκανοϊκών, η ικανότητα αυτή των βακτηρίων αποδίδεται προς όφελος της επιβίωσης τους και της αντοχής στο στρες σε μεταβαλλόμενα και ανταγωνιστικά περιβάλλοντα (Guo-Qiang Chen, 2009).

Διατροφική ανισορροπία, PHA ο προστάτης του κυττάρου

Τα PHA παράγονται από πολυάριθμα προκαρυωτικά στελέχη που χρησιμοποιούν ανανεώσιμες πηγές όπως:

- υδατάνθρακες,
- λιπίδια,
- αλκοόλες,
- και οργανικά οξέα.

Η συσσώρευση PHA ευνοείται όταν υπάρχει επαρκή διαθεσιμότητα μιας κατάλληλης πηγής άνθρακα και περιορισμένες συνθήκες παροχής μακροσυστατικών, όπως το άζωτο, τα φωσφορικά και το οξυγόνο ή μικροσυστατικών, όπως το μαγνήσιο, ο σίδηρος, το κάλιο και κ.λπ. (Guo-Qiang Chen, 2009). Η γνώση αυτή είναι ευρέως γνωστή και έχει χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία συνθηκών καλλιέργειας που ευνοούν την υψηλή παραγωγικότητα (Velázquez-Sánchez, 2020). Σε βιομηχανική κλίμακα, η μετάβαση από την ισορροπημένη μικροβιακή ανάπτυξη στη συσσώρευση PHA γίνεται συνήθως με περιορισμό φωσφορικών αλάτων ή αζώτου. Στην ουσία, οι μικροοργανισμοί συνθέτουν και αποθηκεύουν το PHA υπό δυσμενείς συνθήκες σε θρεπτικά συστατικά και μπορούν να το μεταβολίσουν όταν ο άνθρακας ή η πηγή ενέργειας είναι περιορισμένη (Guo-Qiang Chen, 2009). Η ικανότητα παραγωγής ενέργειας μπορεί να τροφοδοτήσει διάφορα μεταβολικά μονοπάτια που καταναλώνουν ενέργεια, τα οποία υπό την απουσία PHA θα επιβραδύνονταν ή θα μπλόκαραν. Επομένως, σε συνθήκες πείνας (Guo-Qiang Chen, 2009) ή ανταγωνιστικού περιβάλλοντος δίνουν στο κύτταρο πλεονέκτημα για επιβίωση (Kadouri, 2005).

Το έδαφος είναι ένα ετερογενές και ασυνεχές περιβάλλον με υψηλή ποικιλομορφία, στο οποίο οι συνθήκες μεταβάλλονται συνεχώς. Τα περιβαλλοντικά βακτήρια αντιμετωπίζουν διάφορες πιέσεις, όπως περιορισμένη διαθεσιμότητα θρεπτικών ουσιών και βλαβερούς φυσικούς, χημικούς ή βιολογικούς παράγοντες, που κυμαίνονται στο χρόνο και στο χώρο. Οπότε, για να αντιμετωπίσουν αυτό το μεταβαλλόμενο περιβάλλον, τα βακτήρια του εδάφους έχουν δημιουργήσει διάφορες στρατηγικές επιβίωσης, όπου μια από αυτές συζητείται ότι είναι η συσσώρευση και η αποδόμηση του PHA (Kadouri, 2005).

Η αποικοδόμηση του PHA μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε ενδοκυτταρικά είτε εξωκυτταρικά. Εντός του κυττάρου υπάρχουν ενδοκυτταρικές αποπολυμεράσες² PHA που συμβάλλουν στο κύκλο PHA και αποικοδομούν τους ενδοκυτταρικούς κόκκους, προκειμένου το εκάστοτε στέλεχος να εκμεταλλευτεί και να κινητοποιήσει το PHA σε απουσία εξωγενούς πηγής άνθρακα ή πηγής ενέργειας. Αντίθετα, οι εξωκυτταρικές αποπολυμεράσες PHA εκκρίνονται από πολλά βακτήρια σε διάφορα περιβάλλοντα, υπό αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες και μπορούν να χρησιμοποιήσουν το PHA που αφήνεται στο περιβάλλον μετά τη λύση των κυττάρων, στα οποία ήταν συσσωρευμένο. Όμως, στη δεύτερη περίπτωση δεν είναι απαραίτητο αυτοί οι οργανισμοί να συνθέτουν PHA (Kadouri, 2005).

Συνεπώς, υπάρχει ένα ρυθμισμένος κύκλος με κεντρική σημασία τόσο για την ισορροπημένη χρήση της διαθέσιμης ενέργειας όσο και για την ισορροπημένη κατανομή του άνθρακα όταν επικρατεί υψηλός λόγος άνθρακας (C):αζώτου (N). Αυτός ο μηχανισμός ελέγχει τη σύνθεση ή την αποικοδόμηση του PHA με στόχο τη διατήρηση μιας αποτελεσματικής επιβίωσης (Kadouri, 2005).

²Ένζυμα που διασπούν μια ένωση σε απλούστερες μονάδες.

<i>Acidovorax</i>	<i>Erwinia</i>	<i>Oscillatoria</i> ^a
<i>Acinetobacter</i>	<i>Escherichia</i> (rec.) ^a	<i>Paracoccus</i>
<i>Actinobacillus</i>	<i>Ferrobacillus</i>	<i>Paucispirillum</i>
<i>Actinomycetes</i>	<i>Gamphosphaeria</i>	<i>Pedomicrobium</i>
<i>Aeromonas</i>	<i>Gloeocapsa</i> ^a	<i>Photobacterium</i>
<i>Alcaligenes</i> ^{a,b}	<i>Gloeotheca</i> ^a	<i>Protomonas</i>
<i>Allochromatium</i>	<i>Haemophilus</i>	<i>Pseudomonas</i> ^{a,b}
<i>Anabaena</i> ^b	<i>Halobacterium</i> ^{a,c}	<i>Ralstonia</i> ^{a,b}
<i>Aphanothece</i> ^a	<i>Haloarcula</i> ^{a,b,c}	<i>Rhizobium</i> ^{a,b}
<i>Aquaspirillum</i>	<i>Haloferax</i> ^{a,b,c}	<i>Rhodobacter</i>
<i>Asticcaulus</i>	<i>Halomonas</i> ^a	<i>Rhodococcus</i> ^b
<i>Azomonas</i>	<i>Haloquadratum</i> ^c	<i>Rhodopseudomonas</i>
<i>Azospirillum</i>	<i>Haloterrigena</i> ^c	<i>Rhodospirillum</i> ^b
<i>Azotobacter</i> ^{a,b}	<i>Hydrogenophaga</i> ^{a,b}	<i>Rubrivivax</i>
<i>Bacillus</i> ^{a,b}	<i>Hyphomicrobium</i>	<i>Saccharophagus</i>
<i>Beggiatoa</i>	<i>Klebsiella</i> (rec.) [!]	<i>Shinorhizobium</i>
<i>Beijerinckia</i> ^b	<i>Lamprocystis</i>	<i>Sphaerotilus</i> ^a
<i>Beneckea</i>	<i>Lampropedia</i>	<i>Spirillum</i>
<i>Brachymonas</i>	<i>Leptothrix</i>	<i>Spirulina</i> ^a
<i>Bradyrhizobium</i>	<i>Methanomonas</i>	<i>Staphylococcus</i>
<i>Burkholderia</i> ^a	<i>Methylobacterium</i> ^b	<i>Stella</i>
<i>Caryophanon</i>	<i>Methylosinus</i>	<i>Streptomyces</i>
<i>Caulobacter</i>	<i>Methylocystis</i>	<i>Synechococcus</i> ^a
<i>Chloroflexus</i>	<i>Methylomonas</i>	<i>Syntrophomonas</i>
<i>Chlorogloea</i> ^a	<i>Methylovibrio</i>	<i>Thiobacillus</i>
<i>Chromatium</i>	<i>Micrococcus</i>	<i>Thiococcus</i>
<i>Chromobacterium</i>	<i>Microcoleus</i>	<i>Thiocystis</i>
<i>Clostridium</i>	<i>Microcystis</i>	<i>Thiodictyon</i>
<i>Comamonas</i> ^{a,b}	<i>Microlunatus</i> ^b	<i>Thiopedia</i>
<i>Corynebacterium</i> ^b	<i>Moraxella</i>	<i>Thiosphaera</i>
<i>Cupriavidus</i> ^{a,b}	<i>Mycoplana</i> ^a	<i>Variovorax</i> ^{a,b}
<i>Cyanobacterium</i> ^b	<i>Nitrobacter</i>	<i>Vibrio</i>
<i>Deffluviococcus</i> ^b	<i>Nitrococcus</i>	<i>Wautersia</i> ^{a,b} (today <i>Cupriavidus</i>)
<i>Derxia</i> ^b	<i>Nocardia</i> ^{a,b}	<i>Xanthobacter</i>
<i>Delftia</i> ^{a,b}	<i>Nostoc</i>	<i>Zoogloea</i> ^a
<i>Ectothiorhodospira</i>	<i>Oceanospirillum</i>	

Εικόνα 9 Προκαρυωτικοί μικροοργανισμοί με ικανότητα συσσώρευσης PHA.

(Guo-Qiang Chen, 2009)

Ιδιότητες

Αυτό το είδος μονομερών κατέχει ένα ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε σχέση με άλλα βιοπολυμερή, καθώς διαθέτει τις παρακάτω αναγραφόμενες εξαιρετικές ιδιότητες :

- πολύ εύκαμπτο συντελεστή ελαστικότητας,
- επιμήκυνση στη θραύση,
- αντοχή στον εφελκυσμό (Velázquez-Sánchez, 2020),
- δυνατότητα εκτύπωσης και βαφής,
- φραγμό σε γεύσεις και οσμές,
- αντοχή στο λίπος και στα λάδια και
- θερμοσυγκολλησιμότητα (Kanekar, 2015),

λόγω των πιο μεταβλητών:

- θερμοκρασιών κρυσταλλικής τήξης,
- θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης γυαλιού,
- και θερμοκρασιών θερμικής αποικοδόμησης (Velázquez-Sánchez, 2020).

Οι φυσικές ιδιότητες των πολυδροξυαλκανοϊκών βασίζονται στον αριθμό ατόμων άνθρακα σε κάθε μονομερές μεμονωμένα και στη δομή αυτών των μονομερών μετά την σύνδεσή τους σε μια πολυμερή αλυσίδα που διεκπεραιώνεται από τα βακτηριακά ένζυμα. Η αλυσίδα μπορεί να απαρτίζεται είτε από ίδιου είδους μονομερή (ομοπολυμερή) είτε διαφορετικού (συμπολυμερή). Επιπλέον μπορούν να χωριστούν σε τρεις κύριες κατηγορίες βάση το μήκος της αλυσίδας:

- i. PHA βραχείας αλυσίδας (SCL), μονομερή με μήκος αλυσίδας 3-5 μονάδων άνθρακα,
- ii. PHA μεσαίου μήκους αλυσίδας (MCL), μονομερή με μήκος αλυσίδας 6-14 μονάδων άνθρακα,
- iii. και PHA μακράς αλυσίδας (LCL), μονομερή με μήκος αλυσίδας πάνω από 14 μονάδες άνθρακα (Velázquez-Sánchez, 2020)

Εδώ να σημειωθεί ότι τα πολυμερή που αποτελούνται αποκλειστικά από μονάδες SCL έχουν γενικά θερμοπλαστικές ιδιότητες, σε αντίθεση με εκείνα από MCL, τα οποία έχουν θερμοστατικές ιδιότητες (Velázquez-Sánchez, 2020). Ωστόσο, οι συνθήκες μπορούν να χωρίζονται και αυτές σε κατηγορίες με βάση το μήκος αλυσίδας. Για παράδειγμα ένζυμα που έχουν απομονωθεί από το *Ralstonia eutropha* έχουν ειδικότητα υποστρώματος προς τα μονομερή SCL PHA (Velázquez-Sánchez, 2020).

X	R (Radical)	Monomer Name	Monomer Add.	Polymer Name	Polymer Add.
1	H	3-hydroxypropionate	3HP	Poly-(3-hydroxypropionate)	3PHP
	CH ₃ -	3-hydroxybutyrate	3HB	Poly-(3-hydroxybutyrate)	3PHB
	CH ₃ -CH ₂ -	3-hydroxyvalerate	3HV	Poly-(3-hydroxyvalerate)	3PHV
	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	3-hydroxycaproate	3HC	Poly-(3-hydroxyhexanoate)	3PHC
	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₂ -	3-hydroxyheptanoate	3HH	Poly-(3-hydroxyheptanoate)	3PHH
	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ -	3-hydroxyoctanoate	3HO	Poly-(3-hydroxyoctanoate)	3PHO
	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₂ -	3-hydroxynonanoate	3HN	Poly-(3-hydroxynonanoate)	3PHN
	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₂ -	3-hydroxydecanoate	3HD	Poly-(3-hydroxydecanoate)	3PHD
	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₂ -	3-hydroxyundecanoate	3HUD	Poly-(3-hydroxyundecanoate)	3PHUD
CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH ₂ -	3-hydroxydodecanoate	3HDD	Poly-(3-hydroxydodecanoate)	3PHDD	
2	H	4-hydroxybutyrate	4HB	Poly-(4-hydroxybutyrate)	4PHB
3	H	5-hydroxyvalerate	5HV	Poly-(5-hydroxyvalerate)	5PHB

Εικόνα 10 Τύποι PHA.

(Miu, 2022)

Εφαρμογές

Ο κύριος πρωταγωνιστής της παρούσας εργασίας, τα PHA, έχουν αξιοποιηθεί από τη παραγωγή βιοπλαστικών, βιοϋλικών για εμφυτεύματα, φαρμάκων, βιοκαυσίμων έως και για τη βελτίωση του μεταβολισμού των μικροοργανισμών και πολλών άλλων. Στο τομέα των τροφίμων έχουν βρει εφαρμογή στα κύπελλα ποτών, σε πακέτα και μαχαιροπίνουνα φαγητού, καλαμάκια, δοχεία, φιλμ συσκευασίας και σακούλες.

Αυτά τα είδη θα έρθουν σε επαφή με υγρά, όξινα και λιπαρά τρόφιμα που διανέμονται ή διατηρούνται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Οι οπτικές, φυσικές και μηχανικές τους ιδιότητες μπορούν να προσαρμοστούν μέσω της αρχιτεκτονικής των μονομερών, ανάλογα με τη διαδικασία παραγωγής και την πηγή άνθρακα (Kanekar, 2015).

Παρακάτω απεικονίζονται εταιρίες που έχουν αναπτύξει βιοπλαστικά με ανανεώσιμη πηγή το άμυλο, τα οποία και χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές, για παράδειγμα μαχαιροπούρινα και δίσκοι φαγητού.

Trade name	Company	Country
Mater-Bi [®] , Biocool [®]	Novamont	Italy
Solanyl [®]	Rodenburg Biopolymers	Netherlands
Ecofram [®]	National Starch	USA
Vegeplast [®]	Végémat	France
Biolice [®]	Limagrain	France
Biotech [®]	Biotech	Germany
Bioplast [®]	Biotec	England
Plantic [®]	Plantic Technologies	Australia

Εικόνα 11 Διάφορες εταιρίες ανά τον κόσμο που χρησιμοποιούν διάφορες πηγές αμύλου για την παραγωγή βιοπλαστικού.

(Vroman, 2009)

Σχετικά με τα βιοπλαστικά από απόβλητα, στα πλαίσια του ΕΕ προγράμματος χρηματοδότησης Horizon 2020 με αντικείμενο την έρευνα και την καινοτομία για την περίοδο του 2014-2020, διάφορες εταιρίες έχουν κάνει τα πρώτα βήματα στο χώρο των βιοπλαστικών από απόβλητα. Το πρόγραμμα αυτό ανανεώθηκε για το 2027 (European Commission- Research and innovation., 2014). Το Horizon αντιμετωπίζει την κλιματική αλλαγή, συμβάλλει στην επίτευξη των Στόχων Βιώσιμης Ανάπτυξης του ΟΗΕ και ενισχύει την ανταγωνιστικότητα και την ανάπτυξη της ΕΕ (European Commission - Research and Innovation., 2021).

NAFIGATE

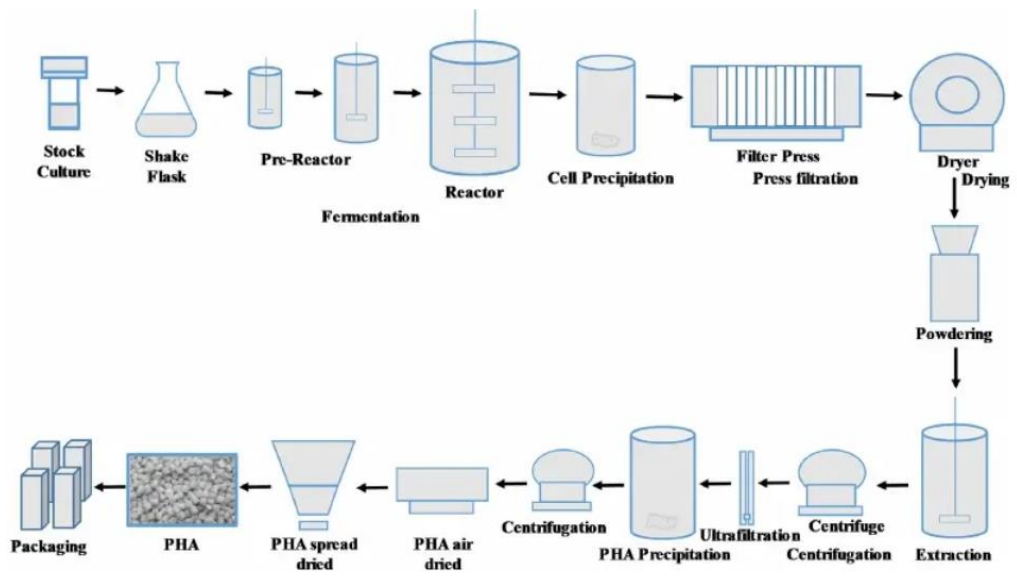
Έχει αναπτύξει τη βιοτεχνολογία Hydral, η οποία χρησιμοποιεί το βακτήριο *Cupriavidus necator* για τη μετατροπή PHA από χρησιμοποιούμενα μαγειρικά έλαια. Η συγκεκριμένη εταιρία διαθέτει ήδη καλλυντικά με PHA στην αγορά, τα Naturetics, και το 2026 σκοπεύει να ξεκινήσει την παραγωγή βιώσιμων συσκευασιών και την χρήση αποβλήτων ζυθοποιίας (NAFIGATE CORPORATION., 2012).

BIO-BEAN

Παρέχει υπηρεσίες συλλογής καφέ σε όλο το Ηνωμένο Βασίλειο και είναι το πρώτο εργοστάσιο βιομηχανικής κλίμακας ανακύκλωσης καφέ σε όλο τον κόσμο. Έχουν αναπτύξει το Inticaf, που είναι μια βιώσιμη πρώτη ύλη και αντικαθιστά τα παρθένα ή συνθετικά υλικά και μπορεί να χρησιμοποιηθεί από βιοπλαστικά μέχρι και στην αυτοκινητοβιομηχανία. Στην αγορά διαθέτουν το πρώτο προϊόν καφέ, το Coffee Logs, και γευστικά συστατικά για τη βιομηχανία ποτών και τροφίμων από ανακυκλωμένο καφέ. Συνεργαζόμενοι με υποδομές logistics και διαχείρισης απορριμάτων, λαμβάνουν κατακάθια καφέ από επιχειρήσεις καφέ έως και εστιατόρια, γραφεία, πανεπιστήμια και εργοστάσια στιγμιαίου καφέ (bio-bean, 2013).

WaysTUP!

Είναι μια συμβουλευτική εταιρία που στοχεύει στη δημιουργία νέων αλυσίδων αξίας χρησιμοποιώντας αστικά απόβλητα για την παραγωγή προϊόντων υψηλότερης αξίας. Η WaysTUP! συνδέει την NAFIGATE και την BIO-BEAN, οι οποίες εκτελούν προσπάθειες για την μετατροπή αποβλήτων σε PHA από έναν γενετικά τροποποιημένο στέλεχος *Candidas* (WaysTUP!, n.d.).



Γράφημα 2 Γενική απεικόνιση γραμμής παραγωγής PHA.

(Kumar, 2020)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

Σήμερα, τα εμπορικά διαθέσιμα ΡΗΑ παράγονται βιομηχανικά, χρησιμοποιώντας καθαρές μικροβιακές καλλιέργειες με φυσικά ή ανασυνδυασμένα στελέχη και ακριβά υποστρώματα. Η σημαντική διαφορά κόστους μεταξύ των ΡΗΑ και των πλαστικών που προέρχονται από πετροχημικά αποτελεί σημαντικό εμπόδιο στην αντικατάσταση των τελευταίων από τα βιοπολυμερή.

Η τιμή των ΡΗΑ εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το κόστος του υποστρώματος, το οποίο αντιπροσωπεύει σχεδόν το 40% του συνολικού κόστους παραγωγής. Την τελευταία δεκαετία, μια ποικιλία υποστρωμάτων (πηγές άνθρακα) ανανεώσιμων πηγών, για παράδειγμα το άμυλο, ο ορός γάλακτος και η μελάσα έχουν δοκιμαστεί για παραγωγή ΡΗΑ από καθαρές καλλιέργειες. Παρόλα αυτά, το κόστος παραγωγής ΡΗΑ παραμένει υψηλό, λόγω του κόστους επένδυσης και λειτουργίας (Tamang, 2019).

Ωστόσο, στα πλαίσια ανάπτυξης πιο αποδοτικών διαδικασιών έχουν δημοσιευτεί λίγα έργα για τη χρήση μικτών καλλιεργειών. Οι μικτές καλλιέργειες είναι μικροβιακοί πληθυσμοί άγνωστης σύστασης, οι οποίοι επιλέγονται βάση συνθηκών λειτουργίας και δεν απαιτούν αποστείρωση του εξοπλισμού, εξοικονομώντας ενέργεια και κόστος εξοπλισμού. (Tamang, 2019).

Ανασταλτικά συστατικά

Τα ρεύματα αποβλήτων ως υποστρώματα σύνθεσης βιοπολυμερών μπορούν να περιέχουν πρόσθετες ουσίες και θρεπτικά συστατικά για τα βακτήρια, φαινόμενο που τα καθιστούν πλεονάζοντα σε άμεση σύγκριση με τα καθαρά και ακριβά υποστρώματα. Από την άλλη όμως, τέτοια σύνθετα απόβλητα μπορεί να περιέχουν μη αξιοποιήσιμα

συστατικά έως και ενώσεις που έχουν ανασταλτικές επιδράσεις για την ανάπτυξη και την παραγωγική ικανότητα των μικροβίων (Tamang, 2019).

Πτητικά λιπαρά οξέα

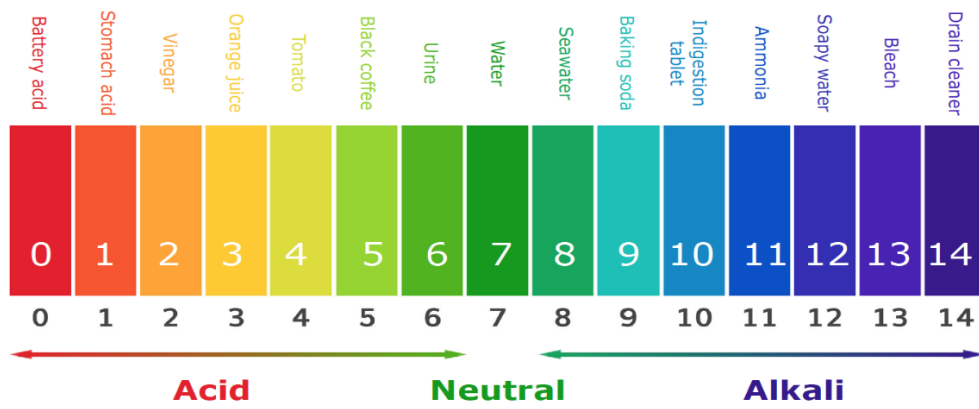
Πολλά βακτήρια είναι ικανά να παράγουν PHA καταναλώνοντας λιπαρά οξέα (Ntaïkou, 2009). Τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFA)³ είναι τα κύρια υποστρώματα για την παραγωγή PHA. Η χρήση των λυμάτων ως υπόστρωμα απαιτεί μια προεπεξεργασία, κατά την οποία οι σύνθετες οργανικές ενώσεις μετατρέπονται σε απλά μόρια, τα VFA. Βέβαια, η σύνθεση PHA από υποστρώματα πλούσια σε υδατάνθρακες απαιτεί εξίσου ένα προηγούμενο στάδιο αναερόβιας ζύμωσης για την μετατροπή των σακχάρων σε VFA (Tamang, 2019). Σε αυτή τη διπλωματική υπάρχουν περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται μόνο υδατάνθρακες και όχι απαραίτητα VFA. Η αναφορά αυτή γίνεται για να τονισθεί ότι έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για να βρεθεί η βέλτιστη λύση που θα ταιριάζει ανά είδος βιομηχανίας τροφίμων.

Βαθμός οξύτητας (pH) & Θερμοκρασία

Οι βιοχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν εντός των μικροοργανισμών είναι αρκετά ευαίσθητες στη οξύτητα. Σε πάρα πολύ χαμηλό ή υψηλό pH, τα ένζυμα αναστέλλονται και δεν είναι αποτελεσματικά στις λειτουργίες του. Το κάθε μικρόβιο απαιτεί διαφορετικό pH ανάπτυξης (Tortora, 2006), αλλά τα περισσότερα αναπτύσσονται

³ Τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs) είναι λιπαρά οξέα μικρής αλυσίδας που παράγονται κατά τη διαδικασία αναερόβιας ζύμωσης/επεξεργασίας.
[https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527803293.ch10#:~:text=Volatile%20fatty%20acids%20\(%20VFA%20s,biomasses%20with%20low%20lignin%20content](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527803293.ch10#:~:text=Volatile%20fatty%20acids%20(%20VFA%20s,biomasses%20with%20low%20lignin%20content)

μεταξύ 5-8. Υπάρχουν βέβαια και εκείνοι που αντέχουν σε χαμηλότερο. Η βέλτιστη θερμοκρασία για τα βακτήρια είναι 10-30°C (Keweloh, 2011).



Εικόνα 12 Κλίμακα pH

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η εκπόνηση της διπλωματικής πραγματοποιήθηκε, διερευνώντας στην βιβλιογραφία αναφορές σχετικά με την βακτηριακή συσσώρευση PHA από απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων ή απορρίμματα εστίασης/οικιακής χρήσης. Κατά την αναζήτηση χρησιμοποιήθηκαν λέξεις-φράσεις κλειδιά, όπως παραγωγή βιοπλαστικού, σύνθεση PHA από βακτήρια και λιπίδια, απόβλητα τροφίμων και παραγωγή PHB κλπ. Η επιλογή της βιβλιογραφίας έγινε, διότι υπάρχει αρκετό αξιόλογο υλικό στη ψηφιακή εγκυκλοπαίδεια και επειδή το τμήμα του μεταπτυχιακού προγράμματος δεν διαθέτει βιοαντιδραστήρες.

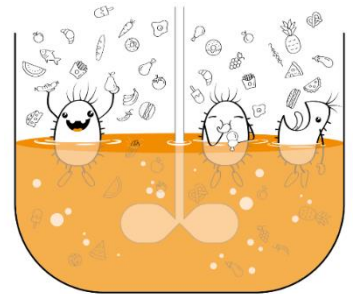
ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Παρακάτω παρουσιάζονται, ανά κλάδο τροφίμων, μελέτες σε πειραματικό επίπεδο που αποδεικνύουν τη πιθανή εκμετάλλευση διάφορων στελεχών με πανομοιότυπες παραμέτρους καλλιέργειας ως εναλλακτικές στρατηγικές αξιοποίησης αποβλήτων, με παράλληλο κέρδος την παραγωγή μιας πιο οικολογικής λύσης του σχεδόν αναντικατάστατου πλαστικού. Αξιοποιούνται φυσικά και ανασυνδυασμένα στελέχη και μικτές καλλιέργειες, χρησιμοποιώντας διάφορα είδη υποστρωμάτων κάθε φορά. Η επιλογή μιας σταθερής καλλιέργειας με υψηλή ικανότητα παραγωγής και αποθήκευσης PHA, καθώς και των παραμέτρων που την υποστηρίζουν είναι εξαιρετικής σημασίας για την αποτελεσματικότητα αυτών των διαδικασιών.

Μέθοδοι καλλιέργειας

ΚΑΤΑ ΠΑΡΤΙΔΑ

Σε μια διαδικασία παρτίδας, όλα τα θρεπτικά συστατικά παρέχονται μόνο στην αρχή της καλλιέργειας. Κατά τη διάρκεια ολόκληρης της διαδικασίας, δεν προστίθενται θρεπτικά συστατικά παρά οξυγόνο και οξέα. Είναι μια ασυνεχής διαδικασία που διαρκεί μέχρι να εξαντληθούν τα θρεπτικά συστατικά.

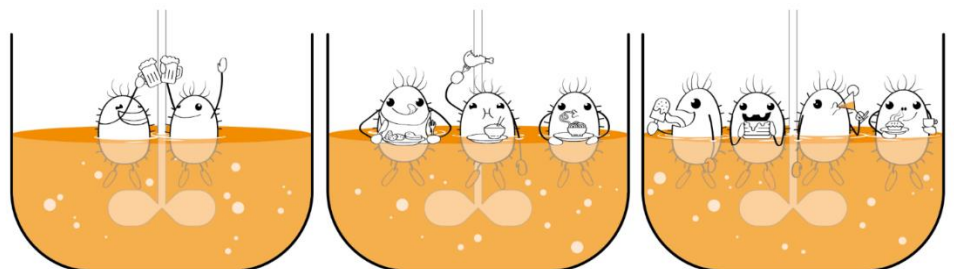


Είναι κατάλληλη για γρήγορα πειράματα, όπως ο χαρακτηρισμός των στελεχών. Όμως, οι αποδόσεις προϊόντων είναι περιορισμένες, γιατί τα θρεπτικά συστατικά περιορίζονται, οπότε οι μικροοργανισμοί δεν βρίσκονται στη φάση ανάπτυξης για μεγάλο διάστημα (Allman, 2020).

ΣΥΝΕΧΩΣ ΤΡΟΦΟΔΟΤΟΥΜΕΝΗ

Μια λύση για να μην είναι τα θρεπτικά συστατικά ο περιοριστικός παράγοντας μια διαδικασίας είναι η μέθοδος της συνεχούς παροχής τους κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας.

Αυτό
ονομάζεται
διαδικασία
συνεχούς



τροφοδοσίας παρτίδας και είναι μια ημι-συνεχής διαδικασία.

Το πλεονέκτημα της είναι η επίτευξη μέγιστης παραγωγικότητας. Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες ανάπτυξης, τα κύτταρα συνεχώς αυξάνονται, ενώ προστίθενται θρεπτικά συστατικά όταν πληρούνται συγκεκριμένες συνθήκες ή όποτε ένα συστατικό εξαντλείται. Βέβαια, μπορεί να αυξηθεί ο χρόνος επεξεργασίας και δυνητικά να προκαλέσει συσσώρευση τοξικών παραπροϊόντων. Επιπλέον μπορεί να σχηματιστούν πυκνές κοινότητες κυττάρων με δυσκολία διαχείρισης (Allman, 2020).

Ελαιοτριβεία

ΦΟΙΝΙΚΕΛΑΙΟ

Οι βιομηχανίες φοινικέλαιου είναι ένας άλλος τομέας που αντιμετωπίζει τεράστιες προκλήσεις προκειμένου να συμμορφωθεί με τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς.

Η Μαλαισία αντιπροσωπεύει προς το παρόν το 41% της παγκόσμιας παραγωγής φοινικέλαιου και η μισή της ποσότητα καταλήγει ως απόβλητα ελαιοτριβείων φοινικέλαιου (Mumtaza, 2010).

Στη μελέτη των (Mumtaza, 2010) καλλιεργήθηκε ο *Comamonas* sp. EB 172 για την παραγωγή βιοπολυμερών από απόβλητα φοινικέλαιου μονάδας παραγωγής στη Μαλαισία. Η κύρια οργανική ένωση κατανάλωσης ήταν το βουτυρικό. Η καλλιέργεια εκτελέστηκε σε βιοαντιδραστήρα με περιορισμένο ποσοστό αζώτου, η οποία συνέβαλλε σε ταχεία συσσώρευση και μέγιστη περιεκτικότητα PHB 85,81 wt% .

Παράμετροι	
Ph	7,5
Πτητικά λιπαρά οξέα	βουτυρικό, προπιονικό και οξικό
Στέλεχος	<i>Comamonas</i> sp. EB 172

Πίνακας 2 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από λύματα ελαιοτριβείου με φοινικέλαιο.

(Mumtaza, 2010)

ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ

Τα λύματα ελαιοτριβείων είναι τα υγρά απόβλητα που παράγονται κατά την εξόρυξη του ελαιόλαδου. Η ετήσια παραγωγή παγκοσμίως εκτιμάται ότι είναι πάνω από 30 εκατομμύρια τόνους και το 95% παράγεται στις μεσογειακές χώρες. Τα λύματα αυτά αποτελούν τεράστιο περιβαλλοντικό πρόβλημα λόγω των μεγάλων ποσοτήτων και της χημική τους ιδιαιτερότητάς. Τα χημικά χαρακτηριστικά αναφέρονται στην αργή βιοδιάσπαση και την παρουσία ανασταλτικών ενώσεων, όπως οι πολυφαινόλες⁴ που αναστέλλουν την ανάπτυξη των βακτηρίων. Ωστόσο, τα χημικά χαρακτηριστικά ποικίλλουν ανάλογα το είδος της ελιάς, της συνθήκες καλλιέργειας των δέντρων κι άλλα (Ntaikou, 2009).

- 1) Στην έρευνα των (Ntaikou, 2009) διερευνήθηκε η χρήση λυμάτων ελαιοτριβείου για παραγωγή βιοπολυμερών. Η παραγωγή PHA έφτασε το 8,94% του βάρους της ξηρής βιομάζας με μη ευνοϊκές συνθήκες και περιορισμό αζώτου. Οι μη βέλτιστες συνθήκες αναφέρονταν σε διακύμανση της περιεκτικότητας λιπαρών οξέων κατά τη τροφοδοσία και στο σχηματισμό βιοφίλμ⁵ στο πυθμένα του βιοαντιδραστήρα που αναπτυσσόταν τα βακτήρια.

Παράμετροι	
pH	7-7,5
Πτητικά λιπαρά οξέα	βουτυρικό, προπιονικό και οξικό οξύ
Στέλεχος	Pseudomonas sp.

Πίνακας 3 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από λύματα ελαιοτριβείου (Α).

(Ntaikou, 2009)

⁴ Οι πολυφαινόλες έχουν ισχυρή αντιοξειδωτική δράση, καταστρέφοντας τις κυτταρικές μεμβράνες των βακτηρίων και εν τέλει να καταλήγουν σε θάνατο. (Keweloh, 2011)

⁵ Κοινότητες μικροοργανισμών που κολλάνε μεταξύ τους. <https://en.wikipedia.org/wiki/Biofilm>

2) Οι (Kourmentza, 2014) μελέτησαν λύματα ελαιοτριβείου ελαιόλαδου ως πηγή άνθρακα. Το αντικείμενο αυτής της μελέτης ήταν να συγκριθούν οι ικανότητες των στελεχών ως προς την ικανότητα σύνθεσης PHA υπό τον περιορισμό αζώτου και αζώτου/οξυγόνου. Η συγκέντρωση PHA κυμαινόταν από 0,6-11,5 wt%. Υπό περιορισμό αζώτου κάποια στελέχη έδιναν περισσότερα παράγωγα (HB), ενώ κάποια άλλα υπό τον διπλό περιορισμό έτειναν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (HV) και λίγες (HH).

Παράμετροι	
pH	7
Πτητικά λιπαρά οξέα	βουτυρικό, προπιονικό και οξικό οξύ
Στέλεχος	Pseudomonas sp.

Πίνακας 4 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από λύματα ελαιοτριβείου (B).

(Kourmentza, 2014)

ΣΥΖΗΤΗΣΗ: Διαπιστώνεται ότι στα παραπάνω πειράματα με λύματα ελαιόλαδου, η συγκέντρωση PHA είναι αρκετά χαμηλή παρά τον περιορισμό αζώτου, ο οποίος ευνόησε τη συσσώρευση στην μελέτη με λύματα από φοινικέλαιο. Συμπερασματικά, εδώ λαμβάνουν χώρα οι ανασταλτικές ουσίες που περιέχει φυσικά το ελαιόλαδο. Βέβαια και στις τρεις υπάρχει προτίμηση στο βουτυρικό.

Βιομηχανία ψαριών & οστρακοειδών-μαλακίων

1) Οι (Palmeiro-Sánchez, 2021) χρησιμοποίησαν λύματα κονσερβοποίησης τόνου από μια Ισπανική κονσερβοποιία ψαριών αμέσως μετά το μαγείρεμα του τόνου. Τα λύματα ζυμώθηκαν σε αντιδραστήρα από μικτή καλλιέργεια και σύγκριναν την συγκέντρωση PHA για μια μόνο σταθερή παρτίδα και μια συνεχώς

τροφοδοτούμενη υπό την παρουσία άλατος. Τα PHA χαρακτηρίστηκαν σε μονομερή βουτυρικού και βαλερικού, όμως λόγω της υψηλής αλατότητας η συσσώρευση βουτυρικού προωθήθηκε έναντι του βαλερικού. Η μέγιστη παρατηρούμενη περιεκτικότητα ήταν 8,35 wt% PHA για τη συνεχώς τροφοδοτούμενη παρτίδα και 5,7 wt% για τη σταθερή. Η τιμή της δεύτερης μπορεί να είναι μικρότερη αλλά έχει καλύτερη παραγωγικότητα παρόλο που υπήρξε μόνο ένας κύκλος ανάπτυξης. Το αλάτι είναι γνωστό ότι επηρεάζει αρνητικά τη μικροβιακή ανάπτυξη. Επομένως, στην περίπτωση της συνεχώς τροφοδοτούμενης παρτίδας είναι λογικό να υπήρχε μικρότερη παραγωγικότητα, εφόσον η αλατότητα ανανεωνόταν συνεχώς.

Παράμετροι	
pH	7,5
Αλατότητα	Υψηλή
Πτητικά λιπαρά οξέα	οξικό, προπιονικό, βουτυρικό και βαλερικό οξύ
Μικτή καλλιέργεια	Απροσδιόριστη

Πίνακας 5 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από λύματα κονσερβοποίησης τόνου.

(Palmeiro-Sánchez, 2021)

- 2) Οι (Pedrouso, 2020) αξιολόγησαν λύματα μαγειρεμένων μυδιών σε συνθήκες χαμηλού pH και υψηλών αλάτων σε αντιδραστήρα με συνεχώς τροφοδοτούμενη παρτίδα. Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα πειράματα της παρούσας διπλωματικής, η μελέτη αυτή εκπληρώθηκε στις πιο όξινες συνθήκες. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκε και ένα σύνθετο μείγμα μιμούμενο αυτό των λυμάτων χωρίς όμως άζωτο για να συγκριθεί η παρουσία αζώτου, η βέλτιστη τιμή pH και τα στελέχη που έχουν την ικανότητα συσσώρευσης πάρα την αλατότητα. Το PHA αποδόθηκε σε μονομερή κυρίως βουτυρικού 90% και βαλερικού 10%. Στη περίπτωση των λυμάτων η συσσώρευση έφτασε έως και 25 wt%, ενώ στην περίπτωση του μίγματος αυξήθηκε σε 40,9 wt%. Παρά το όξινο pH, κατά την

κατανάλωση των λυμάτων το pH αυξανόταν και μειωνόταν από 7,9 σε 4,6 στην αρχή του κύκλου τροφοδοσίας της καλλιέργειας. Επίσης, η παρατεταμένη παρουσία αζώτου στα λύματα φάνηκε ότι προωθεί την ανάπτυξη βιομάζας (του κυττάρου) και όχι την παραγωγή PHA.

Παράμετροι	
pH	4-8
Αλατότητα	Υψηλή
Πτητικά λιπαρά οξέα	οξικό, προπιονικό, βουτυρικό και βαλερικό οξύ
Μικτή καλλιέργεια	στελέχη των φυλών Bacteroidetes και Proteobacteria

Πίνακας 6 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από λύματα μαγειρεμένων μυδιών.

(Pedrouso, 2020)

ΣΥΖΗΤΗΣΗ: Συγκρίνοντας τις δυο βιβλιογραφίες, η 2^η έχει το διπλό και παραπάνω ποσοστό συσσώρευσης (1^η=8,35 & 2^η= 25), φαινόμενο που οφείλεται στο ότι οι μικροοργανισμοί στη 2^η έχουν καλύτερη αντοχή στην αλατότητα, όποτε οι δυσμενείς συνθήκες επιδράσανε θετικά και όχι ανασταλτικά. Πάραυτα και στις δυο παρατηρήθηκε ότι το άλας ευνοεί το βουτυρικού οξύ.

Ζυθοποιία

Οι (Tamang, 2019) μεταχειρίστηκαν λύματα ζυθοποιίας από εγκατάστασης μεγάλης κλίμακας σε αντιδραστήρα. Χρησιμοποίησαν λύματα υπό συνθήκες οξυγόνου, τα οποία στη συνέχεια υπέστησαν επεξεργασία υπό αναερόβιες συνθήκες, με σκοπό να εξεταστούν διάφοροι μέθοδοι και να βρεθεί η βέλτιστη στρατηγική αξιοποίησης τέτοιου είδους λυμάτων ως υπόστρωμα για παραγωγή PHA. Συνήθως τα λύματα στις ζυθοποιίες στην αρχή υφίστανται μια προεπεξεργασία με συνακόλουθη παραγωγή VFA

και μετά ακολουθεί αναερόβια μεταχείριση, όπου τα VFA μετατρέπονται σε μεθάνιο. Αν και κατά την αναερόβια επεξεργασία η συγκέντρωση των λιπαρών οξέων μειώθηκε, η μέγιστη συσσώρευση PHA από την εμπλουτισμένη μικτή καλλιέργεια ήταν πολύ κοντά για τα αερόβια και αναερόβια λύματα με 44,8 wt% και 43,7 wt%, αντίστοιχα. Ωστόσο και στις δυο περιπτώσεις αποδόθηκε πολυδροξυβουτυρικό (PHB) και πολυδροξυβαλερικό (PHV), με μεγαλύτερη αναλογία στο πρώτο.

Παράμετροι	
pH	7,5
Πτητικά λιπαρά οξέα	βουτυρικό, προπιονικό και οξικό οξύ
Μικτή καλλιέργεια	Απροσδιόριστη

Πίνακας 7 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από λύματα ζυθοποιίας.

(Tamang, 2019)

ΣΥΖΗΤΗΣΗ: Εδώ να σημειωθεί ότι η συγκεκριμένη βιβλιογραφία είναι η μόνη που επεξεργάστηκε λύματα υπό συνθήκες απουσίας οξυγόνου. Όπως αναφέρθηκε και στην υποενότητα Κομποστοποίηση, σε συνθήκες παρουσίας οξυγόνου τα μικρόβια παράγουν οργανικές ενώσεις (VFA), ενώ υπό απουσία μειώνεται η ποσότητα τους προς εκμετάλλευση. Κατά συνέπεια είναι λογικά τα προκύπτοντα ποσοστά.

Βιομηχανία ζάχαρης

Η μελάσα είναι ένα ιξώδες⁶ υπόλειμμα που παράγεται κατά τη διαδικασία κρυστάλλωσης ζάχαρης στη βιομηχανία παραγωγής ζάχαρης. Είναι μια ευρέως διαθέσιμη ροή αποβλήτων λόγω της σταθερά αναπτυσσόμενης παγκόσμιας βιομηχανίας

⁶ Το ιξώδες ενός ρευστού είναι το μέτρο της αντίστασης που αυτό προβάλλει κατά τη ροή του. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%99%CE%BE%CF%8E%CE%B4%CE%B5%CF%82>

ζάχαρης (Dalsasso, 2019; Zhang, 2022). Η μελάσα έχει πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα, τα ολικά σάκχαρα αποτελούν το 54% του βάρους της και αποτελείται κυρίως από σακχαρόζη (Torres, 2007) με λίγη γλυκόζη και φρουκτόζη. Επιπρόσθετα, η μελάσα έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως φθηνή πηγή άνθρακα στη διαδικασία ζύμωσης για παραγωγή βιοκαυσίμων και βιοπολυμερών (Zhang, 2022).

Οι (Dalsasso, 2019) σύγκριναν μελάσα και μελάσα με βινάση⁷ μέσω δοκιμών σε βιοαντιδραστήρα για να εξετάσουν την παραγωγικότητα και την συσσώρευση πολυδροξυβουτυρικού (PHB). Χρησιμοποίησαν το *Cupriavidus necator* DSM 545, ένα μεταλλαγμένο στέλεχος του DSM 529, το οποίο μπορεί και συσσωρεύει φυσικά PHB και ενώ ήταν ικανό να καταναλώνει φρουκτόζη και λιπαρά οξέα, με την αυθόρμητη μετάλλαξη απέκτησε την ικανότητα να μεταβολίζει και τη γλυκόζη. Η συσσώρευση PHB ήταν παρόμοια και στις δύο περιπτώσεις φθάνοντας στο μέγιστο 58 wt%, όμως η παραγωγικότητα PHB ήταν ανώτερη στο μείγμα βινάσης και μελάσας λόγω παρουσίας λιπαρών οξέων στην βινάση. Ο ρυθμός κατανάλωσης γαλακτικού οξέος ήταν ταχύτερος του οξικού. Οι αρχικές συγκεντρώσεις γλυκόζης και φρουκτόζης ήταν κοντά, αλλά με το πέρασ της καλλιέργειας παρατηρείται προτίμηση στη γλυκόζη έναντι της φρουκτόζης. Τέλος η μελάσα περιέχει άζωτο που ευνοεί την αύξηση της παραγωγικότητας και της απόδοσης, αλλά επειδή κατά την ανάπτυξη περιορίζεται, προκαλεί τη συσσώρευση PHB.

Παράμετροι	
pH	7
Πτητικά λιπαρά οξέα (μόνο στο μείγμα μελάσα-βινάση)	γαλακτικό και οξικό οξύ
Σάκχαρα	γλυκόζη και φρουκτόζη

⁷ Η βινάση είναι υποπροϊόν ζάχαρης ή αιθανόλης. Η ζάχαρη, η μελάσα ή ο χυμός ζαχαροκάλαμου(πριν επεξεργαστούν) μπορούν να υποστούν ζύμωση σε αιθανόλη και άλλα προϊόντα. Το υπόλοιπο που μένει μετά την αφαίρεση του επιθυμητού προϊόντος ονομάζεται βινάση. <https://en.wikipedia.org/wiki/Vinasse>

Στέλεχος	Cupriavidus necator DSM 545
----------	-----------------------------

Πίνακας 8 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από μελάσα και θινάση.

(Dalsasso, 2019)

ΣΥΖΗΤΗΣΗ: Τα μονομερή PHA αποδόθηκαν σε πολύ 3-υδροξυβουτυρικού (PHB) και τα οργανικά οξέα μαζί με τα σάκχαρα συμβάλλουν σε καλύτερη παραγωγικότητα σε σχέση με τη χρήση σακχάρων ως μοναδική πηγή άνθρακα. Επιπλέον, το μεταλλαγμένο γονίδιο κατανάλωσης γλυκόζης απέδωσε καρπούς, υποστηρίζοντας τα σενάρια για στελέχη με ειδικά ρυθμιστικά γονίδια με υψηλή παραγωγικότητα.

Βιομηχανία κρέατος

Οι (Koller, 2015) επεξηγούν τη βιοτεχνολογική μετατροπή της ζωικής ακατέργαστης γλυκερόλης ή γλυκερίνης από απόβλητά σφαγείων και βιομηχανίας επεξεργασίας ζωοτροφών προς PHB. Η καλλιέργεια του στέλεχους *Cupriavidus necator* DSM 545 πραγματοποιήθηκε σε συνεχή τροφοδοτούμενη παρτίδα με ξαφνικό περιορισμό αζώτου που απέδωσε μέγιστη συσσώρευση 65 wt%.

Παράμετροι	
pH	-
Πτητικά λιπαρά οξέα	βουτυρικό οξύ
Στέλεχος	<i>Cupriavidus necator</i> DSM 545

Πίνακας 9 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από σφαγεία και βιομηχανία επεξεργασίας κρέατος.

(Koller, 2015)

ΣΥΖΗΤΗΣΗ: Το PHA σε μορφή πολύ 3-υδροξυβουτυρικού απέδωσε πάνω από το 50% για μια περίπλοκη από άποψη χημικής σύστασης και μικροβιακού φορτίου ροή αποβλήτων.

Απόβλητα εστίασης ή Οικιακά

Τα τελευταία χρόνια, ο καφές έχει μεγάλη τάση ανάπτυξης και επένδυσης στην Ελλάδα λόγω της υψηλής κατανάλωσης, φαινόμενο που έχει καταλήξει στο γεγονός να υπάρχει ένα μαγαζί καφέ σε κάθε γωνιά. Επομένως, η συλλογή απορριμμάτων καφέ μπορεί να γίνει όχι μόνο από εργοστάσια επεξεργασίας καφέ, αλλά από καφεκοπτεία και αλυσίδες γρήγορου φαγητού, καφετέριες, εστιατόρια κλπ.

Η παρασκευή 1 kg διαλυτού καφέ παράγει περίπου 0,91–1,2 kg απόβλητα ή κατακάθια καφέ. Η ποσότητα που διατίθεται μόνο από εργοστάσια καφέ των χωρών της ΕΕ, αντιπροσωπεύει περισσότερο από 330.000 τόνους (Obruca, 2014).

- 1) Οι (Obruca, 2014) εκχύλισαν κατακάθια καφέ από μια αυτόματη μηχανή καφέ για να χρησιμοποιήσουν έλαιο του καφέ ως υπόστρωμα για τη συσσώρευση πολύ 3-υδροξυβουτυρικού (PHB). Το πείραμα πραγματοποιήθηκε με συνεχώς τροφοδοτούμενη καλλιέργεια σε βιοαντιδραστήρα με περιορισμένο άζωτο και η απόδοση έφτασε έως 89,1wt% PHB. Επιπλέον το έλαιο καφέ συγκρίθηκε με τηγανισμένο κραμβέλαιο, τηγανισμένο σογιέλαιο από αρτοποιία, τηγανισμένο ηλιέλαιο από εστιατόριο και ακατέργαστο κραμβέλαιο από εταιρία ελαίων. Είναι ενδιαφέρον ότι η παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων στο λάδι είναι μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά την παραγωγή PHB. Επίσης, παρατηρείται ότι όσο υψηλότερη είναι η τιμή pH (όσο πιο βασικό και κοντά στο 7) των ελαίων, τόσο υψηλότερες είναι οι αποδόσεις PHB που λαμβάνονται.

Παράμετροι	
pH	3-7
⁸ Ακόρεστα λιπαρά οξέα	λινολεϊκό και ελαϊκό οξύ
Πτητικά λιπαρά οξέα	παλμιτικό οξύ
Στελέχη	Cupriavidus necator H16

Πίνακας 10 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από κατακάθια καφέ.

	CDW (g/l)	PHB content (wt%)	PHB (g/l)	Acid value
Waste frying rapeseed oil	10.8±0.2	67.9±1.9	7.3±0.2	3.0
Waste frying palm oil	11.9±0.6	58.0±0.7	6.9±0.4	3.4
Waste frying sunflower oil	10.8±1.7	52.4±3.5	5.7±1.0	2.7
Crude rapeseed oil	13.4±0.2	61.8±1.9	8.3±0.3	5.4
Spent coffee ground oil	14.2±0.5	70.3±0.8	10.0±0.3	7.1

Εικόνα 13 Σύγκριση χρησιμοποιημένων ελαίων, ακατέργαστου κραμβέλαιου και έλαιο καφέ ως προς την απόδοση σε PHB.

(Obruca, 2014)

Τα απόβλητα φυτικών ελαίων θεωρούνται ως φθηνά και εξαιρετικά υποκατάστατα υποστρώματα άνθρακα για την παραγωγή PHA.

- 2) Οι (Loan, 2022) εκμεταλλεύτηκαν απορρίμματα μαγειρεμένου σογιέλαιου από ένα εστιατόριο σε μια πόλη του Βιετνάμ για την παραγωγή πολυδροξυβουτυρικού (PHB). Η κύρια σύνθεση του σογιέλαιου σε ελεύθερα λιπαρά οξέα παρατηρείται στον παρακάτω πίνακα. Οι συγγραφείς εξέτασαν την παραγωγικότητα σε καλλιέργειες κατά παρτίδα και μέσω συνεχώς τροφοδοτούμενης παρτίδας. Η μέγιστη τιμή περιεκτικότητας σε PHB παρατηρήθηκε στα 68,6wt% και 80,2wt%, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα που

⁸ Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα αποτελούν φυσικά συστατικά ορισμένων τροφίμων, παραδείγματος χάριν στα ψάρια, στο ελαιόλαδο, στους ξηρούς καρπούς, στο αβοκάντο και άλλα, και δεν απαιτούν ζύμωση όπως τα VFA (Belitz, 2009).

ελήφθησαν από τη παρτίδα συνεχόμενης τροφοδοσίας ήταν πιο βέλτιστα σε σύγκριση με εκείνα που ελήφθησαν από τις μονές παρτίδες.

Παράμετροι	
ρΗ	7
Ακόρεστα λιπαρά οξέα	λινολεϊκό, ελαϊκό και λινολενικό οξύ
Πτητικά λιπαρά οξέα	παλμιτικό και στεατικό οξύ
Στέλεχος	Cupriavidus necator H16

Πίνακας 11 Παράμετροι μελέτης παραγωγής ΡΗΑ από τηγανισμένο σογιέλαιο.

(Loan, 2022)

ΣΥΖΗΤΗΣΗ: Στις παραπάνω έρευνες το ΡΗΑ αποδόθηκε σε ΡΗΒ μονομερή, αν και παρατηρούνται διαφορετικά είδη οργανικών οξέων, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες έρευνες. Επίσης, ακόμη και στη 1^η που υπάρχει μεταβλητότητα στο ρΗ, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι όσο η τιμή πλησιάζει στο 7, όπως συμβαίνει και σχεδόν σε όλες τις έρευνες αυτής της διπλωματικής, τόσο μεγαλύτερη η απόδοση βιοπολυμερούς. Παράλληλα, και οι δυο μελέτες είχαν απόδοση μεγαλύτερη του 50% φαινόμενο που μπορεί να ενισχύεται από τα ακόρεστα λιπαρά οξέα.

Γαλακτοβιομηχανία

Στις βιομηχανίες γάλακτος, ο ορός γάλακτος και τυριού αποτελεί απόβλητο και μια φθινή πρώτη ύλη, καθώς είναι πλεονάζον υλικό σε πολλές περιοχές του κόσμου. Οι ποσότητες ορού γάλακτος που παράγονται παγκοσμίως ποικίλλουν από $1,15 \times 10^8$ έως $1,40 \times 10^8$ τόνους ετησίως (Guo-Qiang Chen, 2009). Στην Ε.Ε. παράγονται ετησίως σχεδόν 6 εκατομμύρια τόνοι τυριού, οι οποίοι αντιστοιχούν σε περίπου 40 εκατομμύρια τόνους ορού γάλακτος (Pais, 2013).

Ο κύριος υδατάνθρακας του ορού γάλακτος, η λακτόζη⁹, μπορεί να χρησιμεύσει ως θρεπτική ουσία για την ανάπτυξη και το σχηματισμό ΡΗΑ. Η αξιοποίηση του ορού γάλακτος συνδυάζει ένα οικονομικό πλεονέκτημα με την οικολογική ενίσχυση, μετατρέποντας ένα ρύπο σε πολύτιμο προϊόν. Η βιοτεχνολογική παραγωγή ΡΗΑ πραγματοποιείται από ένα περιορισμένο αριθμό μικροοργανισμών που μετατρέπουν τη λακτόζη απευθείας σε ΡΗΑ. Εάν κάποιοι μικροοργανισμοί έχουν περιορισμένη δραστηριότητα της β-γαλακτοσιδάσης,¹⁰ η λακτόζη μπορεί να διασπαστεί ενζυμικά ή χημικά στις απλούστερες μονάδες της γλυκόζης και την γαλακτόζη, οι οποίες μπορούν να μεταποιηθούν από πολύ μεγαλύτερο αριθμό οργανισμών. Επομένως, η επιλογή της αξιοποίησης εξαρτάται κυρίως από το στέλεχος παραγωγής (Guo-Qiang Chen, 2009).

- 1) Οι (Ahn, 2000) σύγκριναν ανασυνδυασμένα στελέχη *Escherichia coli*, που φιλοξενούσαν τα γονίδια βιοσύνθεσης ΡΗΑ από το στέλεχος *Alcaligenes latus*, ως προς την ικανότητά τους να παράγουν ΡΗΒ από ορό γάλακτος. Η σκόνη ορού γάλακτος προερχόταν από την Κορεάτικη SamIk Co. στη Σεούλ. Αυτό που ξεχώρισε ήταν το *E. coli* CGSC 4401, το οποίο στην συνέχεια εξετάστηκε περαιτέρω σε βιοαντιδραστήρα με διάλυμα ορού γάλακτος. Η συνεχώς τροφοδοτούμενη παρτίδα του *E. coli* CGSC 4401 απέδωσε μέγιστη περιεκτικότητα σε ΡΗΒ 57,9 wt%.

Παράμετροι	
ρΗ	7
Σάκχαρα	λακτόζη (γλυκόζη και γαλακτόζη)
Στέλεχος	<i>Escherichia coli</i> CGSC 4401, CGSC 3121, CGSC 2507, DSM 499 και KCTC 2223

Πίνακας 12 Παράμετροι μελέτης παραγωγής ΡΗΑ από ορό γάλακτος (Α).

⁹ Η λακτόζη είναι ένας δισακχαρίτης που αποτελείται από δυο μονοσακχαρίτες την γλυκόζη και γαλακτόζη (Καμινारीδης.Σ., 2009).

¹⁰ Το ένζυμο που διασπά τη λακτόζη σε πιο απλές μορφές, τη γλυκόζη και γαλακτόζη (Καμινारीδης.Σ., 2009).

(Ahn, 2000)

2) Στη μελέτη (Pais, 2013) έγινε χρήση ορού γάλακτος, από τη Πορτογαλική εταιρία Lactogal ως υπόστρωμα για την παραγωγή ΡΗΑ σε βιοαντιδραστήρα κατά παρτίδες. Στο πείραμα δοκιμάστηκαν αρκετά διαφορετικά δείγματα με σκοπό τη σύγκριση απλών δειγμάτων γλυκόζης-γαλακτόζης με δείγματα ορού γάλακτος. Το μικρόβιο *Haloferax mediterranei* δεν έχει τη δυνατότητα να μεταβολίζει τη λακτόζη και έτσι ο ορός διασπάστηκε σε γλυκόζη και γαλακτόζη πριν την εκτέλεση. Το *H. Mediterranei* ανήκει στα αρχαία και ως στελέχους αποφεύγει την ανάγκη αυστηρής στειρότητας λόγω των υψηλών απαιτήσεων αλατότητας κατά την καλλιέργεια του. Είναι αλόφιλος μικροοργανισμός και δεν παρεμποδίζεται η ανάπτυξή του από την παρουσία άλατος, όπως συμβαίνει και σε άλλες περιπτώσεις. Αυτό μειώνει σημαντικά τις απαιτήσεις στειρότητας μιας μονάδας παραγωγής και κατά συνέπεια το κόστος επένδυσης.

Κατά την εκτέλεση, πρώτα καταναλώθηκε η γλυκόζη και μετά η γαλακτόζη με αντίστοιχες αποδόσεις μονομερών HB και HV. Ο ορός είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή πολυμερούς με μέγιστη περιεκτικότητα κατά βάρος 53 wt%. Η συσσώρευση αυτή ευνοήθηκε από την παρουσία και κατανάλωση συστατικών, όπως το μαγνήσιο και πρωτεϊνών του ορού, οι οποίες περιέχουν άζωτο. Η εργασία ανέδειξε τη σκοπιμότητα χρήσης ορού γάλακτος τυριού για την παραγωγή ενός μείγματος HB και HV ή αλλιώς P(3HB-co-3HV) (Pais, 2013).

Παράμετροι	
pH	7,2
Σάκχαρα	γλυκόζη και γαλακτόζη
Στέλεχος	<i>Haloferax mediterranei</i> ATCC 33500

Πίνακας 13 Παράμετροι μελέτης παραγωγής ΡΗΑ από ορό γάλακτος (B).

(Pais, 2013)

ΣΥΖΗΤΗΣΗ: Στην 1^η βιβλιογραφία παρατηρούμε την προώθηση της συσσώρευσης πολυμερούς από τον περιορισμό οξυγόνου και παράλληλα στην 2^η φαίνεται ότι στα δείγματα ορού, η παραγωγή ευνοείται από την ύπαρξη και κατανάλωση σημαντικών συστατικών (το άζωτο και το μαγνήσιο) για τη συσσώρευση PHA.

Γεωργία

- 1) Στη μελέτη των (Huang, 2016), το πίτουρο ρυζιού και το πίτουρο σιταριού επιλέχθηκαν ως φθηνότερες εναλλακτικές έναντι του αμύλου που είναι πιο ακριβή πηγή άνθρακα για τη παραγωγή PHA. Ο *Haloferax mediterranei* που χρησιμοποιήθηκε σε επαναλαμβανόμενη τροφοδοσία μιας παρτίδας, δεν μπορεί να μεταβολίζει φυσικά το άμυλο και για αυτό χρησιμοποιήθηκε εξωθημένο¹¹ πίτουρο ρυζιού και σίτου. Σε αυτό το πείραμα υπάρχει αναφορά σε υψηλή παρουσία φωσφορικών και θειούχων αλάτων, δημιουργώντας έντονη κατάσταση αλατότητας, στην οποία όμως αυτός ο οργανισμός μπορεί να αναπτυχθεί. Αυτό μειώνει σημαντικά τις απαιτήσεις στειρότητας μιας μονάδας παραγωγής και κατά συνέπεια το κόστος επένδυσης. Ο περιορισμός των φωσφορικών θεωρείται ένα πιθανό ερέθισμα παραγωγής βιοπολυμερούς, το οποίο αποδόθηκε σε πολύ 3-υδροξυβουτυρικό και 3-υδροξυβαλερικό P(3HB-co-3HV), με το εξωθημένο ρύζι και σιτάρι να φτάνουν σε 55,6 και 40,2 wt.%, αντίστοιχα.

¹¹ Το πίτουρο αφαιρείται κατά την άλεση των δημητριακών και δεν έχει θρεπτική αξία, ωστόσο μετά την άλεση ενεργοποιούνται ένζυμα για την αποσύνθεσή του. Μέσω εξώθησης απενεργοποιείται αυτή η διαδικασία. <https://en.engormix.com/feed-machinery/articles/stabilizing-rice-bran-through-t39121.htm>

Παράμετροι	
pH	6,9-7,1
Αλατότητα	Υψηλή
Σάκχαρα	γλυκόζη και άμυλο
Στέλεχος	<i>Haloferax mediterranei</i> ATCC 33500

Πίνακας 14 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από πίτουρο ρυζιού και σιταριού.

(Huang, 2016)

- 2) Ο χυμός σφενδάμου είναι ένα άφθονο φυσικό προϊόν στον Καναδά και τα τελευταία 5 χρόνια, ο Καναδάς αντιπροσωπεύει το 84% της παγκόσμιας παραγωγής. Ο χυμός σφενδάμου χρησιμοποιείται παραδοσιακά για την παραγωγή σιροπιού από τα δέντρα του. Είναι πλούσιος σε σακχαρόζη με ίχνη γλυκόζης και φρουκτόζης, καθιστώντας το μια ιδανική ανανεώσιμη πρώτη ύλη. Στην παρούσα μελέτη, ο χυμός σφενδάμου συγκρίθηκε με απλή σακχαρόζη σε εργαστηριακές φιάλες ως πηγή άνθρακα στο *A.latus* (ATCC 29714) για την παραγωγή πολυδροξυβουτυρικού (PHB). Ο χυμός σφενδάμου συλλέχθηκε από το "Érablière Les Frères Beaulieu" στον Καναδά. Η περιεκτικότητα σε PHB έφτασε το 74,1 και το 77,6 wt% τόσο στη σακχαρόζη όσο και στο σφενδάμι, αντίστοιχα. Ο χυμός απέδωσε μεγαλύτερη συσσώρευση εξαιτίας των επιπλέον σακχάρων που περιέχει. Στη συνέχεια, λόγω των αισιόδοξων αποτελεσμάτων, οι συγγραφείς εξέτασαν περαιτέρω σε αντιδραστήρα τις καλλιέργειες του *A. Latus* με μια παρτίδα, χρησιμοποιώντας μόνο το χυμό. Η παραγωγή PHB χαρακτηρίστηκε από μια απότομη μείωση της συγκέντρωσης αζώτου με ταυτόχρονη κατανάλωση σακχαρόζης. Η περιεκτικότητα σε PHB έφτασε σε μέγιστη απόδοση 77wt% (Yezza, 2007).

Παράμετροι	
Ph	6,5-7
Σάκχαρα σφενδάμου	σουρκόζη και λίγη γλυκόζη και φρουκτόζη
Στέλεχος	<i>Alcaligenes latus</i> - ATCC 29714

(Yezza, 2007)

- 3) Οι (Liu, 2008) ερεύνησαν την περίπτωση αξιοποίησης λυμάτων κονσερβοποιίας ντομάτας από το Woodland στην Καλιφόρνια. Σε βιοαντιδραστήρα μιας παρτίδας χρησιμοποίησαν μικτή μικροβιακή καλλιέργεια για την επεξεργασία αφιλτράριστων λυμάτων. Κατά τον περιορισμό αζώτου, το πείραμα απέδωσε μέγιστη περιεκτικότητα PHB 20 wt%.

Παράμετροι	
pH	Όξινες συνθήκες
Πτητικά λιπαρά οξέα	βουτυρικό οξύ
Μικτή καλλιέργεια	Απροσδιόριστη

Πίνακας 16 Παράμετροι μελέτης παραγωγής PHA από λύματα ντομάτας.

(Liu, 2008)

- 4) Η μελέτη διεξήχθη με σκοπό την απόκτηση του βέλτιστου χρόνου επώασης του *A. lotus* για την παραγωγή PHB από υγρά απόβλητα τυροπήγματος φασολιών σόγιας. Το τυρόπηγμα σόγιας αν και είναι ένα σημαντικό τρόφιμο και έχει κερδίσει την αποδοχή των καταναλωτών λόγω ότι χρησιμοποιείται ως πηγή φυτικής πρωτεΐνης κυρίως για φτωχούς ανθρώπους, κατά την βιομηχανική επεξεργασία αφήνει αρκετά απόβλητα.

Ως πηγή άνθρακα χαμηλού κόστους χρησιμοποιήθηκε η σουκρόζη του φασολιού, η οποία είχε θετική επίδραση στην απόδοση PHB, η οποία απόδοση ραγδαία αυξήθηκε από τη μείωση αζώτου. Τα αποτελέσματα ανέδειξαν βέλτιστη συγκέντρωση PHA 66,56 wt%.

Παράμετροι	
pH	6
Σάκχαρα	σουκρόζη
Στέλεχος	<i>Alcaligenes latus</i>

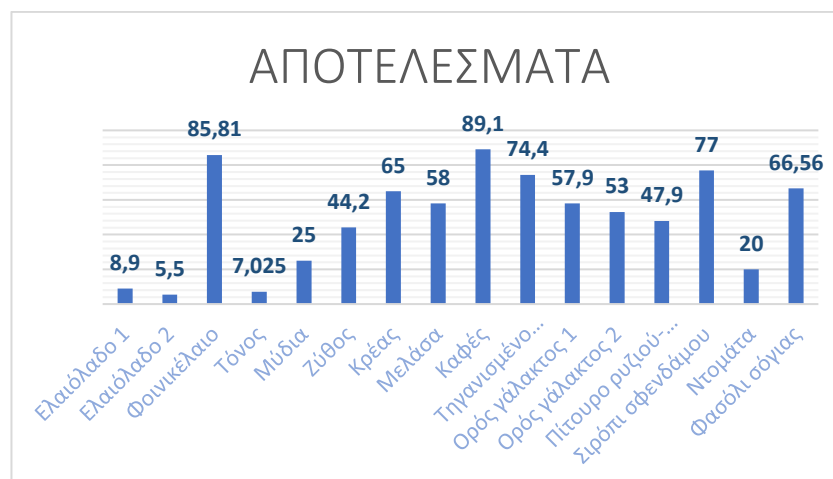
(Kumalaningsih, 2011)

ΣΥΖΗΤΗΣΗ: Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα Διατροφική Ανισορροπία, υπό τον περιορισμό αζώτου ευνοείται η συσσώρευση PHA, επομένως είναι αναμενόμενη η σύνθεση PHB, για τα πειράματα αυτής της υποενότητας. Ωστόσο, 3/4 παραπάνω βιβλιογραφίες, τονίζονται τα σάκχαρα και οι υδατάνθρακες ως πηγές άνθρακα, αποδεικνύοντας 1. το πλεονέκτημα και για άλλα υποστρώματα πέραν των VFA που έχουν πρωταγωνιστικό ρόλο σε αυτή την διπλωματική και 2. ότι το μονομερές HB μπορεί να αποδοθεί με εκμετάλλευση διαφορετικών υποστρωμάτων. Αυτό διευρύνει τις επιλογές της πηγής άνθρακα, δίνοντας πολλές εναλλακτικές για την μελλοντική βελτιστοποίηση της επεξεργασίας PHA.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η βιβλιογραφία που μελετήθηκε με αναφορές από το 2000-2022, ανεξαρτήτου κλάδου, απέδειξε την βακτηριακή βιοσύνθεση ΡΗΑ με συσσώρευση από 0,6-89,1% κατά βάρος των βακτηριακών κυττάρων. Οι παράμετροι, θερμοκρασία και χρόνος, δεν είχαν πρωταγωνιστικό ρόλο, σε αντίθεση με το βαθμό οξύτητας (pH). Όλες οι βιβλιογραφίες εκτέλεσαν δοκιμές και πειράματα στους 30-37°C, ενώ ο χρόνος κυμαινόταν από 1 ημέρα έως και παραπάνω από 1 χρόνο αναλόγως το πείραμα.

Σχετικά με τις μεθόδους καλλιέργειας, η συνεχώς τροφοδοτούμενη έδωσε καλύτερα αποτελέσματα, αλλά αυτό είναι λογικό εφόσον χρησιμοποιείται για μέγιστη παραγωγικότητα. Πρωταγωνιστικό ρόλο είχε ο παράγοντας του περιορισμού αζώτου, καθώς παρατηρήθηκαν και άλλες ακραίες συνθήκες όπως υψηλή αλατότητα. Μέσα από τις διάφορες αναφορές διαπιστώθηκε ότι το βουτυρικό ήταν αυτό που καταναλωνόταν πρώτο παρά τις διαφορετικές συνθήκες, παραμέτρους και το είδος καλλιέργειας. Τα απορρίμματα καφέ απέδωσαν τον υψηλότερο ποσοστό και τα λύματα ελαιόλαδου το χαμηλότερο. Προηγουμένως, αναφέρθηκε ότι το ελαιόλαδο περιέχει ανασταλτικές ουσίες για τα βακτήρια και για αυτό το λόγο οδήγησε στο μικρότερο αποτέλεσμα. Αν και γενικά ο καφές περιέχει παρόμοια συστατικά με το ελαιόλαδο, τα συστατικά του δεύτερου έχουν ισχυρότερη δράση και πιθανόν επηρεάζουν πιο έντονα την ανάπτυξη των κυττάρων. Επιπρόσθετα, το στέλεχος που χρησιμοποιήθηκε και στις δυο μελέτες στην ενότητα ΕΛΑΙΟΛΑΔΟ ήταν ο *Pseudomonas* sp. Άρα αυτό το στέλεχος μπορεί να έχει χαμηλή παραγωγική ικανότητα, αντίθετα με το *Cupriavidus necator* που όχι μόνο στη μελέτη του καφέ, αλλά και στις άλλες βιβλιογραφίες που αναφέρθηκε σημείωσε πάνω από 50% απόδοση.



Γράφημα 3 Αποτελέσματα βιβλιογραφικής ανασκόπησης

Αναφορές	RHA	Περιορισμός	Συνεχώς τροφοδοτούμενη παρτίδα	Κατά παρτίδα	Στέλεχος
Ελαιόλαδο 1	RHB	άζωτο		8,9	<i>Pseudomonas</i> sp.
Ελαιόλαδο 2	RHB	άζωτο-οξυγόνο		5,5*	<i>Pseudomonas</i> sp.
Φοινικέλαιο	RHB	άζωτο	85,81		<i>Comamonas</i> sp. EB 172
Τόνος	RHB	υψηλή αλατότητα	8,35	5,7	Μικτή
Μύδια	RHB	υψηλή αλατότητα + περιορισμός αζώτου	25		Στελέχη των φυλών <i>Bacteroidetes</i> και <i>Proteobacteria</i>
Ζύθος	RHB	οξυγόνο		44,2*	Μικτή
Κρέας	RHB	άζωτο	65		<i>Cupriavidus necator</i> DSM 545
Μελάσα	RHB	άζωτο	58		<i>Cupriavidus necator</i> DSM 545
Καφές	RHB	άζωτο	89,1		<i>Cupriavidus necator</i> H16
Τηγανισμένο σογιέλαιο	RHB	άζωτο-οξυγόνο	80,2	68,6	<i>Cupriavidus necator</i> H16
Ορός γάλακτος 1	RHB	οξυγόνο	57,9		<i>Escherichia coli</i> CGSC 4401, CGSC 3121, CGSC 2507, DSM 499 και KCTC 2223
Ορός γάλακτος 2	RHBV	υψηλή αλατότητα + περιορισμός μαγνησίου-αζώτου		53	<i>Haloferrax mediterranei</i> ATCC 33500
Πίτουρο ρυζιού-σιταριού	RHBV	υψηλή αλατότητα + περιορισμός φωσφορικών αλάτων	47,9*		<i>Haloferrax mediterranei</i> ATCC 33500
Σιρόπι σφενδάμου	RHB	άζωτο		77	<i>Alcaligenes latus</i> - ATCC 29714
Ντομάτα	RHB	άζωτο		20	Μικτή
Φασόλι σόγιας	RHB	άζωτο	66,56		<i>Alcaligenes latus</i>
			59,55	38,87	

Πίνακας 18 Συγκεντρωτικός πίνακας της βιβλιογραφικής ανασκόπησης.

*Οι τιμές έχουν προκύψει από ΜΟ.

Τα RHA έχουν θεωρηθεί ότι είναι πολύ καλοί διάδοχοι των σύνθετων πλαστικών από πετρέλαιο, λόγω των παρόμοιων ιδιοτήτων και της πλήρους βιοαποικοδομησιμότητά

τους. Η επιλογή μιας σταθερής καλλιέργειας με υψηλή ικανότητα αποθήκευσης PHA είναι μείζονος σημασίας για την αποτελεσματικότητα αυτών των διαδικασιών. Προφανώς η απόδοση του PHA δεν επηρεάζεται μόνο από τον αριθμό κυττάρων, αλλά και από τη διαθέσιμη θρεπτική ουσία και τους περιβαλλοντικούς παράγοντες.

Διαπιστώθηκε ότι το βιοδιασπώμενο PHB έχει προσελκύσει μεγάλη ερευνητική προσοχή, καθώς όλα τα είδη αποβλήτων κατάφεραν να το αποδώσουν ακόμη και σε δυσμενής συνθήκες για τα βακτήρια. Αυτό οφείλεται και στο γεγονός ότι από τις οργανικές ενώσεις το βουτυρικό οξύ ήταν το κατά προτίμηση με επακόλουθη απόδοση μονομερών HB. Ωστόσο, το κόστος παραγωγής έχει υποσκάψει την οικονομική βιωσιμότητα της εμπορευματοποίησής του.

SWOT ANALYSIS

Δυνατά σημεία

Οι λόγοι χρήσης βιοπλαστικών συσκευασιών από PHA:

- είναι επεξεργάσιμα με τις κλασικές μεθόδους,
- έχουν εξαιρετικές μηχανικές και χημικές ιδιότητες,
- έχουν καλές ιδιότητες φραγμού σε αέριες και λιπαρές ουσίες,
- μπορούν να εκτυπωθούν,
- μπορούν να θεωρηθούν ως τροφή για τους μικροοργανισμούς,
- είναι εύκολα στην αποθήκευση και τη μεταφορά,
- μπορούν να κομποστοποιηθούν μαζί με τα τρόφιμα,
- λόγω βιοδιάσπασης μειώνουν το αποτύπωμα άνθρακα και απελευθερώνουν μη τοξικές ουσίες για το περιβάλλον.

Ευκαιρίες

Ο συνδυασμός ενός κατάλληλου στελέχους με τις βέλτιστες παραμέτρους για κάθε περίπτωση θα μπορούσε να μειώσει αρκετά τα παραγωγικά κόστη και την ενέργεια και ταυτόχρονα να επιτύχει υψηλή παραγωγικότητα.

Τα βιοπλαστικά με βάση τις ανανεώσιμες πηγές απαιτούν εύφορη γη και λιπάσματα και εξαρτώνται και από τις καιρικές συνθήκες. Εκτός αυτού, αν και η διαθέσιμη καλλιεργήσιμη γη για βιοπλαστικά είναι μικρή, ανεπάντευχα γεγονότα, όπως ο πόλεμος μεταξύ Ρωσίας και Ουκρανίας, έχει δημιουργήσει μεγάλο ανταγωνισμό στην διακίνηση ορισμένων τροφών προς την υπόλοιπη Ευρώπη, ενώ υπάρχει ήδη αυξανόμενη ζήτηση τροφίμων. Κατά συνέπεια, η παραγωγή βιοπλαστικών από απόβλητα μειώνει τον κίνδυνο έλλειψης από φυσικά φαινόμενα και τις ανησυχίες για επισιτιστικά θέματα.

Από την άλλη πλευρά, η χρήση απορριμμάτων τροφίμων θα παράγει βιοπλαστικά προστιθέμενης αξίας, σε χαμηλότερη τιμή από τα ήδη υπάρχοντα βιοπλαστικά. Οι βιομηχανίες θα δημιουργήσουν ένα δικό τους κυκλικό σύστημα, περιορίζοντας τα περιβαλλοντικά ζητήματα που προκύπτουν από την απόρριψη τροφών.

Επιπλέον, η μακρόχρονη βιωσιμότητα εξαρτάται από την κοινωνική υποδοχή και την εξοικείωση του καταναλωτή με προϊόντα υψηλής αξίας από απόβλητα. Σε αυτό ενεργό ρόλο θα αποτελέσει η πλήρης ενημέρωση και γνώση του κόσμου επί αυτού του θέματος.

Αδύναμα σημεία

Βέβαια, το κύριο πρόβλημα της εμπορικής εφαρμογής των ΡΗΑ είναι το υψηλό κόστος παραγωγής τους. Η παρούσα διπλωματική στοχεύει να αναδείξει τη μεγάλη προσπάθεια που έχει καταβληθεί για τη μείωση του κόστους παραγωγής ΡΗΑ με την

αξιοποίηση βακτηριακών στελεχών και απορριμμάτων τροφίμων ως φθηνά υποστρώματα.

Ωστόσο, τα βιοπλαστικά μπορεί να είναι βιοαποδομήσιμα, αλλά απαιτούν βιομηχανική κομποστοποίηση. Εάν δεν διατίθεται το αντίστοιχο σύστημα διαλογής από τις τοπικές αρχές, τα βιοπλαστικά θα χάνουν το πράσινο χαρακτήρα τους καταλήγοντας ως κοινά απορρίμματα στους χώρους υγειονομικής ταφής.

Απειλές

Η διαδικασία παραγωγής τέτοιων βιοπλαστικών είναι απαιτητική και πρέπει να γίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον για να υπάρχει σταθερή ποιότητα και να αποφεύγονται μολύνσεις από άλλα μικρόβια. Τα απόβλητα μπορεί να περιέχουν ποικίλλες ουσίες, όποτε απαιτείται να βρεθεί μια βέλτιστη διαδικασία για κάθε περίπτωση, ώστε να μην σπαταλάτε χρόνο, κόστος και ενέργεια.

Τα βιοπλαστικά από απόβλητα για να κερδίσουν έδαφος πρέπει να ανταγωνίζονται τα πετρελαιοχημικά πλαστικά στο χαμηλό κόστος μαζικής παραγωγής, τη συμβατότητα με τις υπάρχουσες υποδομές, τη διαχείριση απορριμμάτων, την ευαισθητοποίηση των καταναλωτών και τη διαλογή απορριμμάτων σε επίπεδο καταναλωτή.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΒΛΕΪΠΕΙΣ

Ο στόχος της βιωσιμότητας υποστηρίζει “μηδενικό αντίκτυπο στις μελλοντικές γενιές”, για την αντιμετώπιση της ανάκτησης υλικών και ενέργειας. Στην παγκόσμια αγορά κυκλοφορεί ήδη βιοπλαστικό από απλές ανανεώσιμες πηγές και έχει αυξηθεί σχέση με τις παλιές προβλέψεις, ενώ πρόκειται να αυξηθεί ακόμα περισσότερο από περίπου 2,42 εκατομμύρια τόνους που υπολογίστηκε το 2021 σε περίπου 7,59 το 2026. Οι παγκόσμιες ελλείψεις υλικών, πετρελαίου και ενέργειας και οι ανατιμήσεις τιμών θα οδηγήσουν στην αναζήτηση λύσεων μείωσης κόστους των βιοπολυμερών. Η αξιοποίηση αποβλήτων τροφίμων για βιοσύνθεση ΡΗΑ πρέπει να εξεταστεί εκτενέστερα σε πραγματικούς χώρους επεξεργασίας και να εξασφαλίσει ζητήματα ασφάλειας σχετικά με την υγεία και τη ζωή του καταναλωτή. Συνεπώς, είναι σημαντικό να μελετηθεί η αλλαγή που μπορεί να συμβεί στα χαρακτηριστικά των βιοπλαστικών κατά τη διάρκεια της αλληλεπίδρασης με τα τρόφιμα και να δοθούν οι αντίστοιχες εγκρίσεις από τις αρμόδιες αρχές. Ομοίως, θα πρέπει να γίνει τοποθέτηση ανεκτών ορίων στη μη σταθερή ποιότητα, λόγω των μεταβλητών ροών αποβλήτων. Η επιλογή μιας συσκευασίας πρέπει συνδεθεί με τις εξελίξεις στις μελέτες μηχανικής και το τρόπο ζωής των καταναλωτών. Οι προκλήσεις στα στάδια επεξεργασίας θα αντιμετωπιστούν καλύτερα με διεπιστημονική προσέγγιση στο εγγύς μέλλον.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

a. EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021. *Biobased plastics*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/biobased/>

Ahmed, S., 2020. *Advanced Green Materials (Fabrication, Characterization and Applications of Biopolymers and Biocomposites)*. 1 επιμ. India: Woodhead Publishing.

Ahn, W. P. L., 2000. Production of Poly(3-Hydroxybutyrate) by Fed-Batch Culture of Recombinant *Escherichia coli* with a Highly Concentrated Whey Solution. *ASM Journals - Applied and Environmental Microbiology*, 1 8.66(8).

Allman, T., 2020. *The Difference Between Batch, Fed-batch and Continuous Processes*.

[Ηλεκτρονικό]

Available at: [https://www.infors-ht.com/en/blog/the-difference-between-batch-fed-batch-](https://www.infors-ht.com/en/blog/the-difference-between-batch-fed-batch-and-continuous-)
[and-continuous-](https://www.infors-ht.com/en/blog/the-difference-between-batch-fed-batch-and-continuous-)

[processes/#:~:text=Fed%2Dbatch%20processes,achieve%20higher%20product%20quantities%20overall](https://www.infors-ht.com/en/blog/the-difference-between-batch-fed-batch-and-continuous-processes/#:~:text=Fed%2Dbatch%20processes,achieve%20higher%20product%20quantities%20overall)

b. EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021. *Bioplastics*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>

Belitz, H. G. S., 2009. *Food Chemistry*. 4 επιμ. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

bio-bean, 2013. *Renewals*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://www.bio-bean.com/>

c. EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021. *Bioplastics market data*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://www.european-bioplastics.org/market/>

d. EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018. *New market data: The positive trend for the bioplastics industry remains stable*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://www.european-bioplastics.org/new-market-data-the-positive-trend-for-the-bioplastics-industry-remains-stable/>

Dalsasso, R. P. B. F. d. A. G. a. P., 2019. Polyhydroxybutyrate (PHB) production by *Cupriavidus necator* from sugarcane vinasse and molasses as mixed substrate. Στο: J. B. a. J. Zhong, επιμ. *Process Biochemistry*. Gangtok: Thomson Digital, pp. 12-18.

e.EUROPEAN BIOPLASTICS, 2021. *Waste management and recovery options for bioplastics*.

[Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/waste-management/>

European Commission - Research and Innovation., 2021. *Horizon Europe*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: https://research-and-innovation.ec.europa.eu/funding/funding-opportunities/funding-programmes-and-open-calls/horizon-europe_en

European Commission- Research and innovation., 2014. *Horizon 2020*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: https://research-and-innovation.ec.europa.eu/funding/funding-opportunities/funding-programmes-and-open-calls/horizon-2020_en

Guo-Qiang Chen, G., 2009. *Plastics from Bacteria*. Beijing: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Huang, T.-Y. D.-J. H.-Y. a. C., 2016. Production of polyhydroxyalkanoates from inexpensive extruded rice bran and starch by *Haloferax mediterranei*. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 18, 33(8), pp. 701-706.

Kadouri, D., 2005. *Ecological and Agricultural Significance of Bacterial Polyhydroxyalkanoates*.

[Ηλεκτρονικό]

Available at:

https://www.researchgate.net/publication/7756782_Ecological_and_Agricultural_Significance_of_Bacterial_Polyhydroxyalkanoates

Kanekar, P. K. N. S. K. M. a. K., 2015. *BIO-BASED AND BIODEGRADABLE MATERIALS FOR PACKAGING*. USA: Apple Academic Press.

Keweloh, H., 2011. *Mikroorganismen in Lebensmitteln, Theorie und Praxis der Lebensmittelhygiene*. 3 επιμ. Gruiten: Fachbuchverlag Phanneberg GmbH & Co.

Koller, M. B., 2015. *Biomediated Production of Structurally Diverse Poly(hydroxyalkanoates) from Surplus Streams of the Animal Processing Industry*. [Ηλεκτρονικό]

Available at:

https://www.researchgate.net/publication/269661142_Biomediated_Production_of_Structurally_Diverse_Polyhydroxyalkanoates_from_Surplus_Streams_of_the_Animal_Processing_Industry

Kourmentza, C. N. L. K., 2014. Polyhydroxyalkanoates from *Pseudomonas* sp. using synthetic and olive mill wastewater under limiting conditions. *International Journal of Biological Macromolecules*, Τόμος 74, pp. 202-210.

Kumalaningsih, S. H. A., 2011. *Optimization of Polyhydroxyalkanoates (PHA) Production From Liquid Bean Curd Waste by Alcaligenes Latus Bacteria*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <http://nurhidayat.lecture.ub.ac.id/files/2009/03/J.-Agric.-Food.-Tech.-15-63-67-2011.pdf>

Kumar, M. R., 2020. *Bacterial polyhydroxyalkanoates: Opportunities, challenges, and prospects*. [Ηλεκτρονικό]

Available at:

https://www.academia.edu/42803471/Bacterial_polyhydroxyalkanoates_Opportunities_challenges_and_prospects

Liu, H. H. D. C. G. T. a. L., 2008. *Production of Polyhydroxyalkanoate During Treatment of Tomato Cannery Wastewater*. [Ηλεκτρονικό]

Available at:

https://www.researchgate.net/publication/5320063_Production_of_Polyhydroxyalkanoate_During_Treatment_of_Tomato_Cannery_Wastewater

Loan, T. T. H. N. a. T., 2022. *A fermentation process for the production of poly(3-hydroxybutyrate) using waste cooking oil or waste fish oil as inexpensive carbon substrate.*

[Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8762085/>

Miu, D. E. M., 2022. *Polyhydroxyalkanoates (PHAs) as Biomaterials in Tissue Engineering:*

Production, Isolation, Characterization. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8875380/>

Mumtaza, T. Y. N. A.-A. R. N. Y. S. a. H., 2010. Turning waste to wealth-biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates from palm oil mill effluent – a Malaysian perspective. *Journal of Cleaner Production*, 1 6, 18(14), pp. 1349-1484.

NAFIGATE CORPORATION., 2012. *Hydal Biotechnology.* [Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://www.nafigate.com/>

Niaounakis, M., 2015. *Biopolymers: Processing and Products.* Oxford (UK), Waltham(USA):

William Andrew.

Ntaikou, I. K. K. S. a. Z., 2009. Exploitation of olive oil mill wastewater for combined biohydrogen and biopolymers production. *Bioresource Technology*, 100(15), pp. 3724-3730.

Obruca, S. P. B. S. E. a. M., 2014. *Utilization of oil extracted from spent coffee grounds for sustainable production of polyhydroxyalkanoates.* [Ηλεκτρονικό]

Available at:

https://www.researchgate.net/publication/264082307_Utilization_of_oil_extracted_from_spent_coffee_grounds_for_sustainable_production_of_polyhydroxyalkanoates

Pais, J. S. F. a. R., 2013. *Conversion of cheese whey into poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by Haloferax mediterranei*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: https://run.unl.pt/bitstream/10362/12043/1/Pais_2013.pdf

Palmeiro-Sánchez, T. O. C. M.-C., 2021. *Bioconversion of Organic Pollutants in Fish-Canning Wastewater into Volatile Fatty Acids and Polyhydroxyalkanoate*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://www.mdpi.com/1660-4601/18/19/10176/htm>

Pedrouso, A. F.-V. A. V. d. R. a. M.-C., 2020. *Recovery of Polyhydroxyalkanoates from Cooked Mussel Processing Wastewater at High Salinity and Acidic Conditions*. [Ηλεκτρονικό]

Available at: <https://www.mdpi.com/2071-1050/12/24/10386/htm#B6-sustainability-12-10386>

Raheem, D., 2012. *Application of plastics and paper as food packaging materials – An overview*. [Ηλεκτρονικό]

Available at:

https://www.academia.edu/26703586/Application_of_plastics_and_paper_as_food_packaging_materials_An_overview

Shimpi, N. G., 2018. *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications*. Mumbai: Woodhead Publishing.

Singh, P. H., 2009. *Introduction to Food Engineering*. 4 επιμ. London: Elsevier Inc..

Siracusa, V. R. R. a. R. M., 2008. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19(12), pp. 634-643.

Tamang, P. B. K. a. N., 2019. Comparative study of polyhydroxyalkanoates production from acidified and anaerobically treated brewery wastewater using enriched mixed microbial culture. *Journal of Environmental Sciences*, Τόμος 78, pp. 137-146.

- Torres, C., 2007. Strategies for the development of a side stream process for polyhydroxyalkanoate (PHA) production from sugar cane molasses. *Journal of Biotechnology*, 130(4), pp. 411-421.
- Tortora, G. F. C., 2006. *MICROBIOLOGY*. 9 επιμ. San Francisco: PEARSON, Benjamin Cummings.
- Velázquez-Sánchez, C. E. P. a. S., 2020. *The Modification of Regulatory Circuits Involved in the Control of Polyhydroxyalkanoates Metabolism to Improve Their Production*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fbioe.2020.00386/full>
- Vroman, I. T., 2009. *Biodegradable Polymers*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://www.mdpi.com/1996-1944/2/2/307/htm>
[Πρόσβαση 1 4].
- WaysTUP!, χ.χ. *BIOPLASTICS*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://waystup.eu/cases/prague-cze-terni-ita/>
- Wikipedia, 2022. *Biomimetics*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://en.wikipedia.org/wiki/Biomimetics>
- Wikipedia, 2022. *Bionics*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://en.wikipedia.org/wiki/Bionics#Examples>
- Yezza, A. H. L. a. H., 2007. *Production of poly-β-hydroxybutyrate (PHB) by Alcaligeneslatus from maple sap*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: https://www.researchgate.net/publication/6114902_Production_of_poly-ss-hydroxybutyrate_PHB_by_Alcaligenes_latus_from_maple_sap
- Zhang, L. J. T.-H. L.-C. D. a. T., 2022. *A Review on Enhancing Cupriavidus necator Fermentation for Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) Production From Low-Cost Carbon Sources*. [Ηλεκτρονικό]
Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9343952/>

Καμναρίδης, Σ., Μ. Γ., 2009. *ΓΑΛΑΚΤΟΚΟΜΙΑ*. ΑΘΗΝΑ: ΕΜΒΡΥΟ.

Μπλούκα, Ι., 2004. *ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ*. Αθήνα: ΣΤΑΜΟΥΛΗ Α.Ε..