



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ
ΣΧΟΛΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΩΝ, ΕΠΙΧΕΙΡΗΜΑΤΙΚΩΝ & ΔΙΕΘΝΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΒΙΟΟΙΚΟΝΟΜΙΑ, ΚΥΚΛΙΚΗ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ & ΒΙΩΣΙΜΗ
ΑΝΑΠΤΥΞΗ»

ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΕΙΦΟΡΙΑΣ ΒΙΟΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΩΝ
ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΧΥΜΟΠΟΙΗΣΗΣ

Μανάκας Παντελεήμων Απόστολος

Πειραιάς, Δεκέμβριος, 2022



UNIVERSITY OF PIRAEUS
SCHOOL OF ECONOMICS, BUSINESS, AND INTERNATIONAL STUDIES
DEPARTMENT OF ECONOMICS

**MSc. In Bioeconomy, Circular Economy & Sustainable
Development**

**SUSTAINABILITY ASSESSMENT OF
BIOREFINERIES VALORIZING WASTE DERIVED
FROM JUICE INDUSTRIES**

By Manakas Panteleimon Apostolos

Piraeus, December, 2022

Στην οικογένειά μου

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το Πανεπιστήμιο Πειραιά και ιδιαίτερα το Τμήμα Οικονομικής Επιστήμης της Σχολής Οικονομικών, Επιχειρηματικών και Διεθνών Σπουδών για την παροχή των απαραίτητων υποδομών και γνώσεων για την εκπόνηση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας.

Επιπρόσθετα ευχαριστώ την κα. Κωνσταντίνα Κοτταρίδη για την ευκαιρία που μου έδωσε στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Βιο-οικονομία, Κυκλική Οικονομία και Βιώσιμη Ανάπτυξη» και για την προθυμία που επέδειξε σε κάθε ανάγκη που εμφανιζόταν κατά τη διάρκεια φοίτησης μου.

Η συγγραφή της Διπλωματικής Εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς την πολύτιμη βοήθεια του Επίκουρου Καθηγητή κ. Ανέστη Βλυσίδη και την εξίσου σημαντική υποστήριξη του επιβλέποντος Ερευνητή κ. Αθανάσιου Μπαλαφούτη.

Τέλος ευχαριστώ το Θεό, την οικογένεια μου και τους στενούς μου φίλους για την καθοριστική, συνεχή και ευεργετική επιρροή που έχουν στη ζωή μου.

Ανάλυση αειφορίας βιοδιωλιστηρίων αξιοποίησης αποβλήτων βιομηχανίας χυμοποίησης

Σημαντικοί Όροι: αξιοποίηση αποβλήτων, ανάλυση αειφορίας, βιομηχανία χυμοποίησης, βιοδιωλιστήρια, ανάλυση κύκλου ζωής

Περίληψη

Οι όροι κυκλική οικονομία και βιώσιμη ανάπτυξη αποκτούν ολοένα και αυξανόμενο ενδιαφέρον σε πολιτικές και πρακτικές παγκοσμίως. Τη στιγμή που η κοινωνία προσπαθεί να καταπολεμήσει την περιβαλλοντική ρύπανση και την έλλειψη φυσικών πόρων για να πετύχει την ατζέντα των Στόχων Βιώσιμης Ανάπτυξης μέχρι το 2030, σημαντικές ποσότητες αποβλήτων παράγονται από τις βιομηχανίες τροφίμων προκαλώντας σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Μόνο στην ΕΕ, περίπου 30,6 εκ. τόνοι αποβλήτων τροφίμων παράγονται κάθε χρόνο στα στάδια παραγωγής και κατασκευής της εφοδιαστικής αλυσίδας. Οι βιομηχανίες χυμοποίησης μοιράζονται ένα μεγάλο μέρος από αυτό τον όγκο αποβλήτων τα οποία αποτελούνται κυρίως από φλούδες, εσωτερικό ιστό, σπόρους και την πολτώδη μάζα (πούλπα). Τα απόβλητα αυτά είναι πλούσια σε οργανικές ενώσεις όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και λιπίδια. Οι παραδοσιακές τεχνολογίες αξιοποίησής τους που περιορίζονται στη διατροφή των ζώων, την υγειονομική ταφή και την καύση, δεν είναι βιώσιμες λύσεις τόσο περιβαλλοντικά όσο και οικονομικά καθώς αποτυγχάνουν να ανακτήσουν την αξία κάθε κλάσματος των αποβλήτων.

Η ανάπτυξη βιοδιωλιστηρίων ολοκληρωμένων τεχνολογιών αξιοποίησης αποβλήτων μέσω κλασματοποίησης ή/και βιο-μετατροπής οργανικών ροών, μπορεί να οδηγήσει σε ένα φάσμα προϊόντων όπως προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, βιο-υλικά, βιοκαύσιμα, βιοχημικά και βιοπλαστικά. Η παρούσα μελέτη είναι μία μετά-ανάλυση των διαθέσιμων τεχνολογιών διαφορετικής κλίμακας που δίνουν αξία στα απόβλητα των βιομηχανιών χυμοποίησης πορτοκαλιών. Αρχικά, εφαρμόστηκε μια λεπτομερής μεθοδολογία, μέσω ανάλυσης ροής υλικών, για να εκτιμηθεί η ποσότητα αποβλήτων πορτοκαλιών της βιομηχανίας χυμοποίησης στις χώρες της Ε.Ε.. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μία βιβλιογραφική ανασκόπηση όσον

αφορά τις διάφορες τεχνολογίες αξιοποίησης των αποβλήτων αυτών σε διάφορα επίπεδα τεχνολογικής ετοιμότητας και για διαφορετικά τελικά προϊόντα και έγινε επισήμανση των πιο σημαντικών τεχνολογιών.

Τέλος, εφαρμόστηκε μια ανάλυση βιωσιμότητας αξιολογώντας τους κρίσιμότερους περιβαλλοντικούς και οικονομικούς δείκτες καθώς και δείκτες μάζας και ενέργειας για διάφορες τεχνολογίες και σενάρια αξιοποίησης, που βρέθηκαν στην βιβλιογραφία. Συμπερασματικά, οι καινοτόμες και πράσινες τεχνολογίες φαίνεται να υπερέχουν των συμβατικών σε ενεργειακές απαιτήσεις και χρόνο αν όχι και σε απόδοση έναντι των συμβατικών, ενώ έχουν και καλύτερες περιβαλλοντική επιδόσεις. Ακόμα, η πολυπλοκότητα των σεναρίων αξιοποίησης φαίνεται να είναι ανάλογη της περιβαλλοντικής απόδοσης και της κατανάλωσης ενέργειας, και αντιστρόφως ανάλογη του κόστους παραγωγής, ενώ εντοπίζονται και αλληλοαντισταθμίσεις – «trade-offs», μεταξύ των περιβαλλοντικών δεικτών.

Sustainability assessment of biorefineries for waste valorization from juice industries

Keywords: waste valorization, sustainability assessment, juice industry, biorefinery development

Abstract

Circular economy and sustainable development are terms which are increasingly attracting attention among policies and practices driven by nations and communities worldwide. While society is trying to fight environmental pollution and scarcity of natural resources to meet the Sustainable Development Goals by 2030, significant quantities of waste are produced from the food manufacturing industries causing severe environmental problems and loss of potential raw materials. Solely, in the EU, around 30.6 Mt of food waste is generated every year at the processing and manufacturing stage of the food supply chain. Fruit processing industries, primarily consisting of the juice industries, share a large portion of this amount. This waste that mainly contains peels, internal tissue, seeds, and pomace is usually rich in organic compounds such as carbohydrates, proteins and lipids. Their traditional treatment/utilization technologies, limited to animal feeding, landfilling and incineration, are not viable and sustainable solutions both from an environmental and economic point of view as they fail to obtain value from each fraction of this waste.

Biorefinery development via integrated waste valorization technologies through fractionation and/or (bio-)conversion of organic waste streams, can result in a spectrum of products such as high value-added bioactive materials, biofuels, biochemicals and bioplastics. This study is a meta-analysis of the available technologies developed at different scales that give value to waste streams derived from the orange and juice industries. Initially, a detailed methodology is applied via material flow analysis to systematically determine the available waste quantities in the EU countries. A comprehensive sustainability analysis of the available valorization technologies is then implemented by assessing the most critical circularity, environmental and socio-economic indicators. The analysis is conducted both for emerging and incumbent valorization technologies and specific conclusions are deduced highlighting

all favorable valorization routes. Specifically, the incumbent technologies seem to gain advantage in terms of energy consumption and time, and in product yield in some cases, combined with better environmental performance than the conventional ones. In addition, the complexity of the valorization scenarios seems to be proportionate to the environmental performance and energy consumption and inverse proportionate with production cost.

Lastly, useful assumptions made, analyzing trade-offs between indicators, including positive correlation between environmental indicators, among others.

Περιεχόμενα

Περίληψη	ix
Abstract.....	xi
Κατάλογος Πινάκων	xv
Κατάλογος Διαγραμμάτων	xvii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Βιοοικονομία, Κυκλική Οικονομία και Βιώσιμη Ανάπτυξη	1
1.3 Όγκος οργανικών αποβλήτων βιομηχανίας τροφίμων.....	3
1.4 Απόβλητα εσπεριδοειδών στη βιομηχανία χυμοποίησης.....	5
1.5 Τρόποι αξιοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιών.....	9
1.5.1 Παραδοσιακές τεχνικές αξιοποίησης αποβλήτων	10
1.5.2 Αξιοποίηση αποβλήτων μέσω ανάπτυξης βιοδυλιστηρίων	13
1.5.2.1 Θερμοχημική επεξεργασία	15
1.5.2.2 Εκχύλιση προϊόντων υψηλής αξίας.....	16
1.5.2.3 Βιολογική Επεξεργασία Αποβλήτων	23
1.6 Ανάλυση Βιωσιμότητας.....	29
1.7 Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας	35
1.8 Ανακεφαλαίωση	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	36
2.1 Εισαγωγή	36
2.2 Διαδικασία ποσοτικοποίησης αποβλήτων διαδικασίας χυμοποίησης.....	36
2.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για τον χαρακτηρισμό αποβλήτων.....	38
2.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για τεχνολογίες αξιοποίησης αποβλήτων	39
2.5 Βιβλιογραφική ανασκόπηση μελετών βιωσιμότητας	40

2.6 Ανακεφαλαίωση	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ	46
3.1 Εισαγωγή	46
3.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιών	46
3.3 Χαρακτηρισμός των αποβλήτων πορτοκαλιών	49
3.4 Μέθοδοι αξιοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιών	51
3.4.1 Τεχνολογίες εκχύλισης βιοπροϊόντων αξίας	51
3.4.2 Τεχνολογίες βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων	58
3.5 Ανάλυση αειφορίας μεθόδων αξιοποίησης αποβλήτων	63
3.5.1 Αποτελέσματα δεικτών αειφορίας	63
3.5.1.1 Περιβαλλοντικοί Δείκτες	64
3.5.1.2 Οικονομικοί Δείκτες	75
3.5.1.3 Δείκτες Μάζας και Ενέργειας	77
3.5.2 Ανάπτυξη Βιοδυλιστηρίων και Αειφορία	79
3.5.3 Αλληλοαντιστάθμιση – «Trade-off»	83
3.6 Ανακεφαλαίωση	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	88
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	91
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	103

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1 Ποσότητες αποβλήτων τροφίμων ανά στάδιο της εφοδιαστικής αλυσίδας στην Ευρωπαϊκή Ένωση	4
Πίνακας 1.2 Ποσότητες αποβλήτων τροφίμων σε Mt ανά είδος τροφίμων και στάδιο εφοδιαστικής αλυσίδας στην Ευρωπαϊκή Ένωση	5
Πίνακας 2.1 Περιβαλλοντικοί Δείκτες	42
Πίνακας 2.2 Οικονομικοί Δείκτες	43
Πίνακας 2.3 Δείκτες Μάζας	43
Πίνακας 2.4 Δείκτες Ενέργειας	43
Πίνακας 3.1 Χαρακτηρισμός αποβλήτων φλούδας πορτοκαλιού	48
Πίνακας 3.2 Σενάρια αξιοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιών	62

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1 Στάδια AKZ κατά ISO 14040	29
Διάγραμμα 2.1 Διαγραμματική απεικόνιση σκελετού εργασίας	44
Διάγραμμα 3.1 Ποσοτικοποίηση αποβλήτων πορτοκαλιών σε τόνους (t)	45
Διάγραμμα 3.2 Ποσοτικοποίηση αποβλήτων μήλων σε τόνους (t)	46
Διάγραμμα 3.3 Απόδοση τεχνολογιών εκχύλισης πηκτίνης	50
Διάγραμμα 3.4 Απόδοση τεχνολογιών εκχύλισης φαινολικών ενώσεων	51
Διάγραμμα 3.5 Απόδοση τεχνολογιών εκχύλισης αιθερίων ελαίων	53
Διάγραμμα 3.6 Απόδοση τεχνολογιών εκχύλισης λιμονένιου	53
Διάγραμμα 3.7 Απόδοση τεχνολογιών παραγωγής βιοαιθανόλης	55
Διάγραμμα 3.8 Απόδοση τεχνολογιών παραγωγής βιοαερίου	57
Διάγραμμα 3.9 Απόδοση τεχνολογιών παραγωγής βιοχημικών	58
Διάγραμμα 3.10 Συχνότητα περιβαλλοντικών δεικτών σε μελέτες αιεφορίας	59
Διάγραμμα 3.11 Αποτελέσματα του δείκτη «Κλιματική Αλλαγή»	61
Διάγραμμα 3.12 Αποτελέσματα του δείκτη «Σχηματισμός Φωτοχημικού Νέφους»	64
Διάγραμμα 3.13 Αποτελέσματα του δείκτη «Μείωση Στιβάδας Όζοντος»	65

Διάγραμμα 3.14 Αποτελέσματα του δείκτη «Οξίνιση Εδάφους»	66
Διάγραμμα 3.15 Αποτελέσματα του δείκτη «Ευτροφισμός Νερού»	67
Διάγραμμα 3.16 Αποτελέσματα του δείκτη «Κόστος Παραγωγής»	68
Διάγραμμα 3.17 Αποτελέσματα του δείκτη «Κατανάλωση Ενέργειας»	71
Διάγραμμα 3.18 Συσχέτιση «Πολυπλοκότητας» με «Κλιματική Αλλαγή»	73
Διάγραμμα 3.19 Συσχέτιση «Πολυπλοκότητας» με «Κόστος Παραγωγής»	73
Διάγραμμα 3.20 Συσχέτιση «Πολυπλοκότητας» με «Κατανάλωση Ενέργειας»	74
Διάγραμμα 3.21 Συσχέτιση «Κλιματικής Αλλαγής»/«Σχηματισμό Φωτοχημικού Νέφους»	75
Διάγραμμα 3.22 Συσχέτιση «Κλιματικής Αλλαγής»/«Οξίνιση Εδάφους»	75
Διάγραμμα 3.23 Συσχέτιση «Κλιματικής Αλλαγής»/«Ευτροφισμός Νερού»	76
Διάγραμμα 3.24 Συσχέτιση «Σχηματισμός Φωτοχημικού Νέφους»/«Ευτροφισμός Νερού»	76
Διάγραμμα 3.25 Συσχέτιση «Σχηματισμός Φωτοχημικού Νέφους»/«Οξίνιση Εδάφους»	77
Διάγραμμα 3.26 Συσχέτιση «Κλιματική Αλλαγή»/«Κόστος Παραγωγής»	78
Διάγραμμα 3.26 Συσχέτιση «Κλιματική Αλλαγή»/«Κατανάλωση Ενέργειας»	78

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει η προσέγγιση στις κρίσιμες έννοιες της παρούσας εργασίας και μία σύνδεση της μεγάλης εικόνας της βιωσιμότητας με τον σκοπό αυτής που εξυπηρετεί τον παραπάνω όρο. Συγκεκριμένα, θα γίνει αναφορά στις έννοιες της Βιοοικονομίας, Κυκλικής Οικονομίας και Βιώσιμης Ανάπτυξης, στις παραγόμενες ποσότητες αποβλήτων της βιομηχανίας τροφίμων, ενώ στη συνέχεια επεξηγηματικά θα αναφερθεί η περίπτωση των αποβλήτων πορτοκαλιών από τη βιομηχανία χυμοποίησης καθώς και οι τρόποι αξιοποίησης τους. Τέλος θα γίνει αναφορά στο σκοπό της διπλωματικής εργασίας και θα παρουσιαστούν τα επόμενα κεφάλαια αυτής.

1.2 Βιοοικονομία, Κυκλική Οικονομία και Βιώσιμη Ανάπτυξη

Οι όροι Βιοοικονομία, Κυκλική Οικονομία και Βιώσιμη Ανάπτυξη αναφέρονται σε δράσεις, πρακτικές εφαρμογές, μοντέλα και πολιτικές που έχουν εισαχθεί σχετικά πρόσφατα στο λεξιλόγιο μας και έχουν ως κοινό παρονομαστή τη βελτίωση της ζωής στον πλανήτη. Με την αλλαγή του τρόπου ζωής μας και την ανεύρεση νέων ευκαιριών και αναπτυξιακών οδών, επιχειρούμε να αναστρέψουμε μία ήδη δυσχερή κατάσταση.

Πιο συγκεκριμένα, η χρήση του όρου Βιοοικονομία έχει γνωρίσει μεγάλη αύξηση τα τελευταία 20 χρόνια με τις επιστημονικές εργασίες που αναφέρονται σε αυτήν να κορυφώνονται στα μέσα της δεκαετίας του 2000 (Birner, 2018). Παρ' ότι έχουν δοθεί αρκετοί ορισμοί της έννοιας, η ουσία της συνοψίζεται στην παραγωγή ανανεώσιμων βιολογικών πόρων και στην μετατροπή αυτών ή κλασμάτων τους σε τρόφιμα, ζωοτροφές, βιολογικής προέλευσης προϊόντα και βιοενέργεια (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, Έρευνα και Καινοτομία). Έτσι αξιοποιούνται εκατομμύρια τόνοι ανεκμετάλλευτης βιομάζας προς παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Ακόμα, η μεταφορά σε μία οικονομία βασισμένη

στη βιομάζα βοηθάει στην απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα με πολλαπλά οφέλη για το κλίμα και το περιβάλλον. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι η ανάπτυξη της βιοοικονομίας στην ΕΕ δημιουργεί πολλές θέσεις εργασίας με τα στοιχεία να αναφέρουν ότι αναμένεται στο άμεσο μέλλον να απασχολήσει το 8,2% του συνολικού εργατικού δυναμικού της σε έναν κύκλο εργασιών της τάξης των 2,3 τρις ευρώ (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, Σχέδιο Βιοοικονομίας).

Με την πρώτη αναφορά του Boulding «για την ανάγκη του ανθρώπου να ζήσει σε ένα κλειστό οικολογικό σύστημα με συνεχή αναπαραγωγή της ύλης» να καταγράφεται το 1966, η κυκλική οικονομία σχετίζεται με την υιοθέτηση πρακτικών παραγωγής, φιλοσοφίας κλειστού τύπου (closing-the-loop), εντός ενός οικονομικού συστήματος που αποσκοπεί στην αύξηση της αποδοτικότητας των πρώτων υλών βασιζόμενο σε αστικά και βιομηχανικά απόβλητα (Ghisellini et. al., 2016). Αυτό το μοντέλο βρίσκεται σε πλήρη αντίθεση με το σύνηθες γραμμικό οικονομικό μοντέλο, καθώς στην αλυσίδα «παράγω-χρησιμοποιώ-πετάω», στην οποία οι πόροι αφού παραχθούν χρησιμοποιούνται και απορρίπτονται με αποτέλεσμα να μειώνονται, ο τελευταίος κρίκος αντικαθίσταται από το «επαναχρησιμοποιώ».

Η βιώσιμη ανάπτυξη αρχικά ορίστηκε από την Υπουργό Περιβάλλοντος της Νορβηγίας στην αναφορά «Το κοινό μας μέλλον» του συνεδρίου των Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη το 1987, ως «η ανάπτυξη που καλύπτει τις ανάγκες του παρόντος χωρίς να διακινδυνεύει την ικανότητα των επόμενων γενεών να καλύψουν τις δικές τους ανάγκες» (WCED 1987). Έκτοτε ο ορισμός αυτός αμφισβητήθηκε και αναδιατυπώθηκε οκ ολίγες φορές μέχρι την αρχική του θεσμοθέτηση στη Διάσκεψη των Ηνωμένων Εθνών στο Ρίο ντε Τζανέιρο της Βραζιλίας το 1992 και εν τέλη την υιοθέτηση της Ατζέντας 2030 για τη βιώσιμη ανάπτυξη όπου ισχυροποιήθηκε πάνω στους τρεις βασικούς πυλώνες: στο πυλώνα του περιβάλλοντος, της οικονομίας και της κοινωνίας.

Τον Σεπτέμβριο του 2015, 193 κράτη-μέλη του ΟΗΕ θέσπισαν 17 Στόχους Βιώσιμης Ανάπτυξης (ΣΒΑ) και 169 υποστόχους για την εξάλειψη της φτώχειας, την προστασία του πλανήτη, την εξασφάλιση της προάσπισης των ανθρωπίνων δικαιωμάτων και την εγγύηση της ευημερίας για όλους (Εικόνα 1.1). Η Ευρωπαϊκή Ένωση μέσω του Παρατηρητηρίου Βιώσιμης Ανάπτυξης (ΠΒΑ) αλλά και με την ανάπτυξη πληθώρας στρατηγικών και πολιτικών με κυριότερη την Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία, μάχεται για να δώσει το παράδειγμα σε ολόκληρο τον κόσμο της πλήρους συμμόρφωσης και εφαρμογής της Ατζέντας 2030 που συνάδει πλήρως με τις ευρωπαϊκές αξίες και ιδεώδη.



Εικόνα 1.1 Στόχοι Βιώσιμης Ανάπτυξης

Πηγή: <https://ied.eu/blog/sustainable-development-goals/>

1.3 Όγκος οργανικών αποβλήτων βιομηχανίας τροφίμων

Ο 12^{ος} Στόχος Βιώσιμης Ανάπτυξης του ΟΗΕ «Υπεύθυνη Κατανάλωση και Παραγωγή», με τον Υποστόχο του 12.3 για τα απόβλητα τροφίμων, επιβάλλουν «Έως το 2030, μείωση, κατά το ήμισυ, των κατά κεφαλήν παραγόμενων αποβλήτων τροφίμων παγκοσμίως, σε επίπεδο λιανικού εμπορίου και καταναλωτών, καθώς και μείωση των απωλειών τροφίμων σε όλη την αλυσίδα παραγωγής και εφοδιασμού, συμπεριλαμβανομένων των απωλειών έπειτα από τη συγκομιδή» (ΟΗΕ, 2015).

Σύμφωνα με το χρηματοδοτούμενο από την Ευρωπαϊκή Ένωση πρόγραμμα FUSIONS (eu-fusions.org), με τον όρο απόβλητα τροφίμων ορίζονται τα βρώσιμα ή μη βρώσιμα κλάσματα τροφών τα οποία προκύπτουν από όλα τα στάδια της αλυσίδας εφοδιασμού και ανακτώνται ή εναποτίθενται (συμπεριλαμβανομένων: κομποστοποίηση, αναερόβια χώνευση, παραγωγή βιοενέργειας, συμπαραγωγή, καύση, εναπόθεση στην αποχέτευση, στο έδαφος ή στη θάλασσα). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι σύμφωνα με το FUSIONS, απόβλητα προερχόμενα από την αλυσίδα εφοδιασμού που αξιοποιούνται ως ζωοτροφές δεν αξιολογούνται ως απόβλητα.

Σύμφωνα με τους Corado and Sala, (2018), η απώλεια τροφής και παραγωγή αποβλήτων ανά άτομο ανά χρόνο σε παγκόσμια κλίμακα είναι 194-389kg, ενώ σε ευρωπαϊκή κλίμακα

158-298kg. Σε μία αναφορά του FAO (Food And Agriculture Organization of the United Nations) καταγράφεται ότι σχεδόν το ένα τρίτο του φαγητού που παράγεται στον κόσμο για κατανάλωση καταλήγει ως απόβλητο. Αυτό σημαίνει πως παράγονται περίπου 1,3 δισεκατομμύρια τόνοι αποβλήτων τροφίμων ετησίως, έχοντας αποτύπωμα άνθρακα περίπου 3,3 δις ισοδύναμους τόνους CO₂, και φυσικά υπέρογκο κόστος (FAO). Στην ΕΕ παράγονται ετησίως περίπου 88 εκατομμύρια τόνοι βρώσιμων και μη αποβλήτων τροφίμων καθ' όλη τη εφοδιαστική αλυσίδα με το μεγαλύτερο μερίδιο να αντιστοιχεί στην κατανάλωση από τα νοικοκυριά, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.1 (FUSIONS, 2016). Αμέσως μετά, έρχεται το στάδιο της επεξεργασίας τροφίμων, ενώ το μικρότερο ποσοστό καταλαμβάνει το στάδιο της λιανικής και χονδρικής πώλησης. Θα πρέπει να τονισθεί ότι το διάστημα εμπιστοσύνης για αυτή την ανάλυση είναι 95%, το οποίο σημαίνει ότι η συνολική ποσότητα των αποβλήτων τροφίμων μπορεί να είναι από 74 έως 101 εκατομμύρια τόνοι. Το κόστος που σχετίζεται με την παραγωγή αποβλήτων τροφίμων υπολογίζεται σε περίπου 143 δις ευρώ για την ΕΕ28 για το 2012 (FUSIONS, 2016).

Πίνακας 1.1 Ποσότητες αποβλήτων τροφίμων ανά στάδιο της εφοδιαστικής αλυσίδας στην Ευρωπαϊκή Ένωση

Στάδια	Απόβλητα Τροφίμων (εκ. τόνοι) 95% δ.ε.
Πρωτογενής Παραγωγή	9.1±1.5
Επεξεργασία	16.9±12.7
Χονδρική και Λιανική Πώληση	4.6±1.2
Υπηρεσία Τροφίμων	10.5±1.5
Νοικοκυριά	46.5±4.4
Σύνολο Αποβλήτων Τροφίμων	87.6±13.7

Πηγή: www.eu-fusions.org

Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει μια έρευνα των Caldeira et. al., 2019, στην οποία παρουσιάζονται οι ποσότητες διάφορων κατηγοριών τροφίμων για κάθε στάδιο της εφοδιαστικής αλυσίδας στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Όπως λοιπόν φαίνεται στον Πίνακα 1.2, και σε αυτή την έρευνα το μεγαλύτερο ποσοστό αποβλήτων τροφίμων παράγεται στην κατανάλωση των νοικοκυριών, ενώ στην κατηγορία της βιομηχανικής επεξεργασίας που αφορά την παρούσα εργασία, πρώτα σε παραγόμενη ποσότητα αποβλήτων έρχονται τα

προϊόντα ελαιούχων καλλιεργειών (ελαιοκράμβη, ηλιάνθος, σόγια) και ακολουθούν τα φρούτα.

Πίνακας 1.2 Ποσότητες αποβλήτων τροφίμων σε Mt ανά είδος τροφίμων και στάδιο εφοδιαστικής αλυσίδας στην Ευρωπαϊκή Ένωση

Ομάδες Τροφίμων	Απόβλητα Τροφίμων				
	Πρωτογενής Παραγωγή	Επεξεργασία / Βιομηχανοποίηση	Πώληση / Παροχή	Νοικοκυριά	Υπηρεσίες Τροφίμων
Κρέας	0.5	2.9	1.7	7.3	1.7
Ψάρι	0.0	3.1	0.2	0.5	0.3
Γαλακτοκομικά	0.5	1.1	0.4	4.2	0.6
Αυγά	0.3	0.1	0.1	1.1	0.3
Δημητριακά	1.2	2.5	1.7	8.0	2.2
Φρούτα	11.1	6.1	0.8	8.6	1.5
Λαχανικά	13.4	2.6	0.9	12.2	2.2
Πατάτες	1.2	2.1	0.3	4.9	0.8
Ζαχαρότευτλα	3.1	0.0	0.4	1.3	0.3
Ελαιούχες Καλλιέργειες	0.9	10.0	0.1	1.4	0.3
Σύνολο	32.2	30.6	6.7	49.6	10.3

Πηγή: Caldeira et. al., 2019

1.4 Απόβλητα εσπεριδοειδών στη βιομηχανία χυμοποίησης

Κάθε χρόνο παράγονται πάνω από 74 εκατομμύρια τόνοι φρούτων στην Ευρώπη (AGROCYCLE, 2017). Στην κορυφή της λίστας βρίσκονται τα σταφύλια με 24 εκ. τόνους ετησίως, ακολουθούν τα μήλα (12 εκ. τόνοι), τα πορτοκάλια (6 εκ. τόνοι) και τα μανταρίνια με τα ροδάκινα με 3 εκ. τόνους έκαστος. Οι κυριότερες χώρες σε παραγωγή φρούτων είναι η Ισπανία (23 εκ. τόνοι), η Ιταλία (21 εκ. τόνοι), η Γαλλία (9 εκ. τόνοι) και η Ελλάδα με 5 εκ. τόνους (AGROCYCLE, 2017).

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση ετησίως επεξεργάζονται περίπου 57 εκ. τόνοι φρούτων σε βιομηχανίες επεξεργασίας τροφίμων (EUROSTAT, 2017), προς παραγωγή, κρασιού, χυμού, μαρμελάδων και αλοιφών. Από τα παραπάνω φρούτα υπολογίζεται ότι περίπου 17 εκ. τόνοι αποβλήτων παράγονται κάθε χρόνο στην Ευρώπη κατά το στάδιο της βιομηχανοποίησης. Τα

σταφύλια, μαζί με τις ελιές, είναι τα φρούτα με τις μεγαλύτερες ποσότητες αποβλήτων, 6,4 και 4,8 εκ. τόνοι αντίστοιχα. Ακολουθούν τα εσπεριδοειδή με περίπου 2,5 εκ. τόνους αποβλήτων, η ντομάτα με 1,9 εκ. τόνους και τα μήλα με 1 εκ. τόνους αποβλήτων (πούλπα μήλου) (AGROCYCLE, 2017).

Εσπεριδοειδή

Τα εσπεριδοειδή είναι από τα πιο δημοφιλή φρούτα στον κόσμο εξαιτίας της φρεσκάδας τους στη γεύση, της διατροφικής τους αξίας και των πολλαπλών ωφελειών για την υγεία. Κατατάσσονται στην οικογένεια των Ρυτοειδών (Rutaceae) και στο γένος Κίτρος (Citrus), ενώ ευδοκιμούν σε τροπικές, ημιτροπικές και εύκρατες περιοχές. Στα εσπεριδοειδή ανήκουν κατά κύριο λόγο (Stinco et. al., 2016) τα πορτοκάλια (~61%), το γκρέιπφρουτ, τα λεμόνια, τα μανταρίνια, τα λάιμ κ.α.. Με την αποτελεσματική καλλιέργεια και συγκομιδή τους αλλά και με ανεπτυγμένες τεχνολογίες επεξεργασίας, η βιομηχανία εσπεριδοειδών έχει αναπτυχθεί σε πάνω από 140 χώρες στον κόσμο με ετήσια παραγωγή περίπου 146 εκατομμύρια τόνους (Chen et. al., 2019). Το αντίστοιχο ποσό για την Ευρώπη για τη χρονιά 2020 είναι περίπου 11,5 εκατομμύρια τόνοι (EUROSTAT, 2020). Οι χώρες που σύμφωνα με τον FAO (Food and Agricultural Organization), παράγουν περίπου τα 2/3 της παγκόσμιας σοδιάς εσπεριδοειδών είναι η Κίνα, η Αμερική, η Βραζιλία, το Μεξικό, η Ινδία και η Ισπανία.

Τα εσπεριδοειδή ως γνωστόν είναι πλούσια σε βιταμίνη C. Κάποια επίσης από τα επιπλέον χημικά στοιχεία που περιέχονται σε αυτά είναι τα σάκχαρα, οι διαιτητικές ίνες, η βιταμίνη B6, το ασβέστιο, το φώσφορο, το μαγνήσιο, η ριβοφλαβίνη κ.α. (Economos et. al., 1999). Σύμφωνα με τους Lv et. al. (2015), οι δευτερογενείς μεταβολίτες που περιέχουν είναι εκείνοι οι οποίοι τους προσδίδουν τις ευεργετικές ιδιότητες που θα αναφερθούν. Οι δευτερογενείς αυτοί μεταβολίτες είναι τα φλαβονοειδή, οι κουμαρίνες, τα καροτενοειδή, τα αλκαλοειδή, τα λιμονοειδή, τα φαινολικά οξέα και τα αιθέρια έλαια. Με προεξέχοντα τα φλαβονοειδή, τα φρούτα των εσπεριδοειδών εκδηλώνουν αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις, αντικαρκινικές, αντιμικροβιακές και αντιαλλεργικές δράσεις καθώς επίσης προστατεύουν το καρδιαγγειακό, νευρικό και ηπατικό σύστημα (Lv et. al., 2015).

Σύμφωνα με τους Satari and Karimi (2018), περίπου το ένα- τρίτο (1/3) της παραγόμενης ποσότητας εσπεριδοειδών καταλήγει στη βιομηχανία επεξεργασίας τροφίμων κατά κύριο

λόγο για παραγωγή χυμού αλλά και άλλων προϊόντων όπως μαρμελάδες, ζελέδες, αιθέρια έλαια, και αρώματα για αναψυκτικά και ποτά. Από τη διαδικασία χυμοποίησης περίπου το 50 με 60% των φρούτων καταλήγουν ως απόβλητο με τη μορφή φλούδας, κουκουτσιού ή εσωτερικού ιστού (μεμβράνες) (Martin et. al., 2010).

Διαδικασία Χυμοποίησης

Σύμφωνα με τον Zeki Berk (2018), υπάρχουν δύο ειδών «φιλοσοφίες - συστήματα» όσο αφορά στην προμήθεια των φρούτων στα εργοστάσια επεξεργασίας. Στο πρώτο σύστημα όλα σχεδόν τα φρούτα οδηγούνται στην επεξεργασία και κυριαρχεί στις περισσότερες περιοχές παραγωγής εσπεριδοειδών. Στο δεύτερο σύστημα πρωτεύουσα σημασία έχει η εμπορευματοποίηση όσο το δυνατόν περισσότερων φρέσκων φρούτων, με αποτέλεσμα να επεξεργάζονται μόνο εκείνα που δεν μπορούν να πωληθούν λόγω ποιότητας, μικρότερου μεγέθους ή λόγω υπερβάλλουσας παραγωγής.

Τα φρούτα εισέρχονται στο εργοστάσιο χυμοποίησης ανακατεμένα με φύλλα ή άλλες προσμίξεις με αποτέλεσμα να είναι αναγκαίος ο διαχωρισμός τους, ο οποίος επιτυγχάνεται με ειδικά μηχανήματα (Zema et. al., 2018). Στη συνέχεια τα φρούτα πλένονται σε ειδικό μηχάνημα και καθαρίζονται από ενδεχόμενους επίμονους λεκέδες. Ακολουθώντας, ταξινομούνται δια χειρός ή με αυτόματα μηχανήματα και ενδεχομένως πραγματοποιείται ποιοτικός έλεγχος (Zema et. al., 2018).

Σύμφωνα επίσης με τον Zeki Berk (2018) υπάρχουν δύο συστήματα εξαγωγής χυμού. Στο πρώτο σύστημα το φρούτο χωρίζεται στα δύο, ενώ στο δεύτερο ο χυμός εξάγεται από ολόκληρο το φρούτο. Όσον αφορά στην απόκτηση του αιθέριου ελαίου, αυτό στην μεν πρώτη περίπτωση αποκτάται πριν την παραγωγή χυμού, στη δε δεύτερη, αιθέριο έλαιο και χυμός εξάγονται ταυτόχρονα. Μετά το διαχωρισμό του χυμού από τον πολτό, ο οποίος περιέχει περίπου 80% χυμό, εκείνος επιδέχεται κάποιες θερμικές επεξεργασίες (παστερίωση και εξάτμιση) (Kimball, 1999). Η παστερίωση απενεργοποιεί τα φυσικά ένζυμα του χυμού και προστατεύει από μικροβιακή αποικοδόμηση (απώλεια θολότητας, ζύμωση), ενώ η εξάτμιση μειώνει τον όγκο αποθήκευσης και τα κόστη μεταφοράς, παρατείνοντας επίσης τον χρόνο στο ράφι για το προϊόν (Kimball, 1999). Τέλος ο συμπυκνωμένος ή φρέσκος χυμός

αποθηκεύεται σε δεξαμενές μέχρι τη φάση της πώλησης, όπου συσκευάζεται σε πλαστικά ή χάρτινα κουτιά, μπουκάλια ή κονσέρβες (Zema et. al., 2018).

Χαρακτηρισμός Αποβλήτων Χυμοποίησης

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως τα απόβλητα της βιομηχανίας χυμοποίησης εσπεριδοειδών είναι ο φλοιός (peel), που αποτελείται από το εξωκάρπιο (flavedo) και το μεσοκάρπιο (albedo), καθώς και από το ενδοκάρπιο, με τμήματα εσωτερικού ιστού και σπόρους (Εικόνα 1.2) (Boukroufa et. al., 2015). Όσον αφορά στην ποσόστωση των αποβλήτων αυτών, ο φλοιός μοιράζεται το 40 με 55% w/w, ο εσωτερικός ιστός το 30 με 35% w/w, ενώ λιγότερο από 10% ανήκει στους σπόρους (Sharma et. al., 2018).

Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι η φλούδα του πορτοκαλιού (ως του πιο άφθονου εσπεριδοειδούς) αποτελείται από περίπου 80% νερό και 20% ξηρή μάζα. Ακόμα έχει χαμηλό pH (3-4) και πολύ υψηλό οργανικό περιεχόμενο (Ruiz and Flotats, 2014), κάτι το οποίο είναι πολύ σημαντικό για την αξιοποίηση της που θα αναλυθεί στη συνέχεια. Πιο συγκεκριμένα η φλούδα του πορτοκαλιού αποτελείται από λιγνίνη (4,37% ± 2,2%), κυτταρίνη (22,16% ± 15,36%), ημικυτταρίνη (11,31% ± 3,15), ολοκυτταρίνη (33,47% ± 15,09), πηκτίνη (21,74% ± 20,76%), συνολικά σάκχαρα κυρίως γλυκόζη, φρουκτόζη και σουκρόζη (19,9% ± 2%), τέφρα (3,93% ± 3,46%) και πρωτεΐνη (6,49% ± 2,57) (I. de la Torre et. al., 2019, D.A. Zema et. al., 2018, Negro et. al., 2016, Orozco et. al., 2014, Ayala et. al., 2021, Pathak et. al., 2017, Ortiz-Sanchez et. al., 2020, Ioannidou et. al., 2020).

Πορτοκάλι

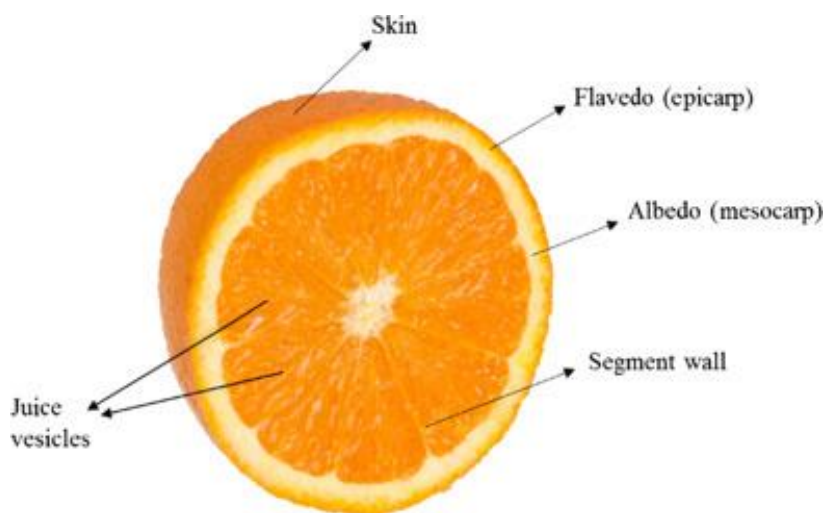
Σύμφωνα με τον FAO, το πορτοκάλι (*Citrus sinensis*) είναι το πιο άφθονο φρούτο στον κόσμο, με την παγκόσμια παραγωγή για το 2019 να ανέρχεται σε περίπου 79 εκατομμύρια τόνους και κύριες χώρες παραγωγής την Βραζιλία (22%), την Κίνα και την Ινδία.

Όσον αφορά στην Ευρώπη, σύμφωνα με τη Eurostat, το 2021 παρήχθησαν περίπου 6,6 εκατομμύρια τόνοι πορτοκαλιών σε μία έκταση περίπου 270.000 ha (εκτάρια) ή αλλιώς 2.700 τετραγωνικά χιλιόμετρα. Πρώτη χώρα παραγωγής ήταν η Ισπανία με 3,5 εκατομμύρια τόνους

παραγωγή και 140.000 ha, ακολουθεί η Ιταλία με περίπου 2 εκατομμύρια τόνους παραγωγή και 80.000 ha, ενώ τρίτη για το έτος 2021 ήταν η Ελλάδα με 850.000 τόνους παραγωγή σε μία έκταση 30.000 εκταρίων.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, περίπου το 70% των παραγόμενων πορτοκαλιών καταλήγουν στη βιομηχανία χυμοποίησης (Pourbafrani et. al., 2013, Marin et. al., 2007), προς παραγωγή φρέσκου, παγωμένου ή συμπυκνωμένου χυμού. Το ίδιο ποσοστό επαληθεύεται και από τη Eurostat, συνυπολογίζοντας στοιχεία από την παραγωγή πορτοκαλιών και τις ποσότητες πώλησης χυμού με ενσωματωμένες τις τιμές εισαγωγών και εξαγωγών εντός και εκτός Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Τέλος, αν λάβουμε υπόψιν ότι κατά τη χυμοποίηση το 50 με 60% καταλήγει ως απόβλητο (Wilkins et. al., 2007a, Zema et. al., 2018, Satari and Karimi 2018, Sharma et. al., 2017), τότε, κάθε χρόνο στην Ευρώπη παράγονται περίπου 2,5 εκ. τόνοι αποβλήτων πορτοκαλιών.



Εικόνα 1.2 Ανατομία πορτοκαλιού

Πηγή: Tutem et. al., 2020

1.5 Τρόποι αξιοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιών

Λόγω της χημικής σύστασης και των ιδιοτήτων της φλούδας του πορτοκαλιού, τα απόβλητα της βιομηχανίας χυμοποίησης που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη το πορτοκάλι, αποκτούν

ιδιαίτερη σημασία. Από την εξαγωγή πηκτίνης, πλούσιων σε ίνες στοιχείων, μικρο και μακρο θρεπτικών ουσιών, μέχρι την παραγωγή οργανικών λιπασμάτων, βιο-καυσίμων, βιο-αιθανόλης και ενζύμων, τα απόβλητα των πορτοκαλιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία τροφίμων, καλλυντικών, φαρμάκων και ενέργειας (Osorio et. al., 2021, Chavan et. al., 2018, Zhu et. al., 2020). Μέσω νέων, καινοτόμων και πράσινων τεχνολογιών αλλά και με την ανάπτυξη βιοδιυλιστηρίων, οι παραδοσιακές, κοστοβόρες και ρυπογόνες τεχνικές διαχείρισης μπορούν να αντικατασταθούν από τεχνολογίες αξιοποίησης αποβλήτων αποτελώντας ένα μέσο οικονομικής άνθισης και προστασίας του περιβάλλοντος.

1.5.1 Παραδοσιακές τεχνικές αξιοποίησης αποβλήτων

Οι παραδοσιακοί τρόποι αξιοποίησης των αποβλήτων της βιομηχανίας χυμοποίησης (υγειονομική ταφή, κομποστοποίηση και παραγωγή ζωοτροφών) παρουσιάζουν αρκετά μειονεκτήματα οικονομικής φύσεως (Yoo et. al., 2011) αλλά και περιβαλλοντικής και ενεργειακής απόδοσης (Wei et. al., 2017).

Υγειονομική Ταφή

Κατά την υγειονομική ταφή τα στερεά απόβλητα απορρίπτονται σε φυσικούς ή τεχνητούς χώρους και στη συνέχεια αποικοδομούνται από μικροοργανισμούς, σε μία διαδικασία πέντε σταδίων: α) Υδρόλυση/αερόβια χώνευση, β) Υδρόλυση και ζύμωση, γ) Οξεογένεση, δ) Μεθανογένεση, ε) Οξειδωση (Otles et. al., 2015).

Η υγειονομική ταφή οργανικών αποβλήτων ωστόσο παρουσιάζει πολλά μειονεκτήματα και για αυτό το λόγο αποθαρρύνεται ως τρόπος απόθεσης στερεών αποβλήτων, λόγω δυσμενών επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον (EU Waste Framework Directive, 2020). Κατά την αποικοδόμηση οργανικών ενώσεων παράγεται μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, αέρια που συμβάλουν αμφότερα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Ακόμα, το νερό της βροχής διαπερνά τα απορρίμματα, δημιουργώντας διασταλλάγματα (leachates) και παρασύροντας οργανική ύλη, βαρέα μέταλλα και άλλους ρυπογόνους

παράγοντες μολύνοντας το έδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα (Ortiz-Sanchez et al., 2020, European Commission, 2020).

Η οδηγία-πλαίσιο της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την υγειονομική ταφή έχει υιοθετήσει δράσεις για τις χώρες μέλη οι οποίες συνοψίζονται στις εξής:

1. Περιορισμός του ποσοστού υγειονομική ταφής των δημοτικών αποβλήτων στο 10% μέχρι το 2035.
2. Περιορισμός στην υγειονομική ταφή όλων των αποβλήτων που μπορούν να ανακυκλωθούν ή να ανακτηθεί ύλη ή ενέργεια από αυτά από το 2030.
3. Εισαγωγή κανόνων υπολογισμού των αποβλήτων κάθε χώρας μέλους και ελέγχου της προόδου και τήρησης των στόχων.
4. Απαίτηση από τη Ευρωπαϊκή Επιτροπή Περιβάλλοντος για σύνταξη εκθέσεων έγκαιρης προειδοποίησης 3 χρόνια πριν από κάθε προθεσμία για τον εντοπισμό ελλείψεων και την ανάληψη περαιτέρω δράσεων.
5. Επιτρέπει στις χώρες μέλη να χρησιμοποιούν οικονομικά και άλλα εργαλεία ώστε να υιοθετείται η ιεραρχία των αποβλήτων (waste hierarchy) (Εικόνα 1.3).



Εικόνα 1.3 Ιεραρχία αποβλήτων
Πηγή: European Commission

Κομποστοποίηση

Η κομποστοποίηση είναι ακόμα ένας παραδοσιακός τρόπος διαχείρισης των αποβλήτων πορτοκαλιών. Σύμφωνα με τους Hoitink and Keener (1993), η κομποστοποίηση είναι μια βιοτεχνολογική μετατροπή της οργανικής ύλης σε προϊόντα (κομπόστ) τα οποία δρουν ως πηγή οργανικής ουσίας και θρεπτικών, αναβαθμίζοντας τη γονιμότητα του εδάφους. Ακόμα, έχει βρεθεί ότι η χρήση του κομπόστ προστατεύει το φυτό από μολύνσεις από διάφορα παθογόνα όπως οι μύκητες (Van Heerden et al., 2002). Επιπλέον οι Siles et al. (2016), έδειξαν ότι η φλούδα του πορτοκαλιού ως απόβλητο είναι ένα πολύ καλό συν-υπόστρωμα για τη διαδικασία της κομποστοποίησης με ταυτόχρονη μείωση κατά 37% των δυσάρεστων οσμών κατά τη διάρκεια αυτής.

Η αερόβια αυτή διαδικασία βασίζεται στην εξώθερμη οξείδωση της οργανικής ύλης από μικροοργανισμούς (Rouf Ahmad Dar et al., 2019), και αποτελείται από δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι εκείνο της αποσύνθεσης και διακρίνεται σε θερμόφιλη, μεσόφιλη και φάση ηρεμίας ανάλογα με τη φύση των μικροοργανισμών και τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Το δεύτερο στάδιο είναι αυτό της ωρίμανσης που οδηγεί στο σχηματισμό του κομπόστ (Bernal et. al., 2017).

Ωστόσο, η κομποστοποίηση αποβλήτων πορτοκαλιών είναι μία διαδικασία που παρουσιάζει μειονεκτήματα. Αυτά σχετίζονται με το χαμηλό pH, την παρουσία αιθέριων ελαίων που εμποδίζουν τη διαδικασία (Ruiz and Flotats et al., 2014), καθώς και με προβλήματα οικονομικής φύσεως και έλλειψης ενδιαφέροντος από την αγορά (Negro et al., 2017).

Ζωοτροφές

Πρόκειται για μία από τις πιο συχνές τεχνικές διαχείρισης οργανικών αποβλήτων. Οι Negro et. al. (2017), δείχνανε ότι η χρήση της φλούδας πορτοκαλιού ως απόβλητο για την παραγωγή ζωοτροφών μπορεί να είναι ένας βιώσιμος περιβαλλοντικά τρόπος αξιοποίησής της, όταν συνδέεται με την αποφυγή εγκατάστασης άλλης καλλιέργειας και τις επιπτώσεις της περαιτέρω χρήσης της γης.

Αν και υπάρχουν ενδείξεις βιωσιμότητας από έρευνες ανάλυσης κύκλου ζωής (LCA) για τη χρήση οργανικών αποβλήτων ως ζωοτροφές (Negro et al., 2017, Teigiserova et al., 2022), αυτή φαίνεται να αποθαρρύνεται από συγκεκριμένους παράγοντες. Αρχικά και κύρια, είναι απαραίτητη η προ-επεξεργασία της φλούδας του πορτοκαλιού θερμικά (αποξηήρανση) ή και χημικά καθώς και ο τεμαχισμός της για καλύτερη μεταφορά και αποθήκευση (Ma and Liu, 2019, Bampidis and Robinson, 2006), με αποτέλεσμα αυτός ο τρόπος αξιοποίησης να είναι αρκετά κοστοβόρος (Negro et al., 2017). Ακόμα, η πικρή γεύση και το χαμηλό pH των αποβλήτων πορτοκαλιού τα καθιστά μη ελκυστική τροφή για μηρυκαστικά και βοοειδή (Feedipedia, 2016, Martin et. al., 2018). Ένας επιπλέον ανασταλτικός παράγοντας είναι η χαμηλή διατροφική αξία των αποξηραμένων αποβλήτων της φλούδας πορτοκαλιού. Παρά την υψηλή ενεργειακή απόδοση λόγω του υψηλού ποσοστού υδατανθράκων, η χαμηλή τιμή πρωτεϊνών και η δυσκολία στη χώνευση, ευθύνονται για τη μη εκτεταμένη χρήση της τεχνικής αυτής (Caparra et al., 2007).

1.5.2 Αξιοποίηση αποβλήτων μέσω ανάπτυξης βιοδιωλιστηρίων

Όπως προαναφέρθηκε η απευθείας χρήση των αποβλήτων πορτοκαλιών από τη βιομηχανία χυμοποίησης μπορεί να είναι η πιο άμεση λύση, ωστόσο παρουσιάζει πολλά μειονεκτήματα που οδηγούν την κοινότητα να στραφεί σε άλλους τρόπους διαχείρισης των αποβλήτων αυτών. Μια φιλόδοξη λύση είναι η ανάπτυξη βιοδιωλιστηρίων, τα οποία με την ταυτόχρονη παραγωγή πολλαπλών προϊόντων αξιοποιούν αρκετά, αν όχι όλα, από τα κλάσματα αυτού του πολύπλοκου αποβλήτου (Siles Lopez et. al., 2010).

Βιοδιωλιστήριο

Ο καλύτερος ορισμός, σύμφωνα με τους Martine et. al. (2010), είναι, ότι το βιοδιωλιστήριο είναι μια εγκατάσταση η οποία ενσωματώνει διαδικασίες μετατροπής βιομάζας και εξοπλισμό για παραγωγή καυσίμων, ενέργειας και χημικών από απόβλητα βιομάζας. Επιπρόσθετα, ένα βιοδιωλιστήριο μπορεί να παράγει καθημερινά προϊόντα (βιοκαύσιμα, χημικά, ενέργεια) μέσα σε ένα πλαίσιο οικονομικής και περιβαλλοντικής βιωσιμότητας

(Arevalo-Galegos et. al., 2017). Η ουσία της ιδέας είναι παρόμοια με εκείνη των διυλιστηρίων πετρελαίου, τα οποία αξιοποιούν όλο τον πρωτογενές υλικό (πετρέλαιο), για την παραγωγή καυσίμων και προϊόντων (Siles Lopez et. al., 2010). Μόνο που στην περίπτωση των βιοδιυλιστηρίων τόσο ή πρώτη ύλη όσο και τα παραγόμενα προϊόντα πρέπει να είναι ανανεώσιμα, βιογενή, βιώσιμα και φιλικά προς το περιβάλλον (Fiorentino et. al., 2017). Τα απόβλητα πορτοκαλιών όχι μόνο πληρούν όλα αυτά τα κριτήρια, αλλά είναι και πλούσια σε συστατικά όπως αιθέρια έλαια, πηκτίνη, διαλυτά σάκχαρα, κυτταρίνη, κ.α. που τα καθιστούν μία πολύ καλή πρώτη ύλη για την αξιοποίησή τους σε εγκαταστάσεις βιοδιυλιστηρίων.

Στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν προταθεί αρκετά σενάρια βιοδιυλιστηρίων αξιοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιών με συμβατικές ή καινοτόμες πράσινες τεχνολογίες (Mamma and Christakopoulos, 2014). Για παράδειγμα, οι Lopez et al. (2010), προτείνουν πρώτα την εξαγωγή αιθέριου ελαίου και μετά την παραγωγή μεθανίου και αιθανόλης με ταυτόχρονη εξαγωγή και άλλων προϊόντων όπως πηκτίνη, βιομηχανικά ένζυμα πρωτεΐνες και άλλα. Το σενάριο που υποστηρίζουν οι Pourbafrani et al. (2010), εστιάζει στην παραγωγή αιθανόλης, βιοαερίου και λιμονένιου, ενώ η εξαγωγή πηκτίνης αποφασίζεται με οικονομικά κριτήρια και κριτήρια κερδοφορίας. Οι Rezzadori et al. (2012), πρότειναν έξι σενάρια αξιοποίησης αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών μίας μεγάλης βιομηχανικής μονάδας, σύμφωνα με τα οποία πιθανές χρήσεις και προϊόντα αυτών είναι, οι ζωοτροφές, το βιο-έλαιο και ο ξυλάνθρακας, τα αιθέρια έλαια και οι διαιτητικές ίνες, η πηκτίνη, τα βιο-χημικά και το λιμονένιο με παραγωγή αιθανόλης και βιοαερίου. Ενδιαφέρον ακόμα παρουσιάζουν οι έρευνες των Balu et al. (2012) και Boukroufa et al. (2015), με τη χρήση μικροκυμάτων ή υπερήχων για την εξαγωγή αιθέριων ελαίων και άλλων προϊόντων, καθώς και η έρευνα του Negro et al. (2017), οι οποίοι προτείνουν την συν-χώνευση των αποβλήτων με κοπριά ή φύκια ως τον καλύτερο τρόπο αξιοποίησής τους.

Οι τεχνικές αξιοποίησης αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες τις θερμοχημικές, τις βιοχημικές και εκείνες που ανακτούν συστατικά υψηλής αξίας (Satari and Karimi, 2018).

1.5.2.1 Θερμοχημική επεξεργασία

Στις τεχνικές θερμικής επεξεργασίας αποβλήτων συμπεριλαμβάνονται η πυρόλυση, η απευθείας καύση και η αεριοποίηση, με τελικό προϊόν την παραγωγή ενέργειας.

Πυρόλυση

Η πυρόλυση ανήκει στην κατηγορία τεχνολογιών που ονομάζονται «απόβλητο σε ενέργεια» (waste-to-energy), με την παραγόμενη ενέργεια να είναι σε μορφή θερμικής ενέργειας, ηλεκτρισμού ή βιοκαυσίμων (Cusenza et al., 2021). Η διαδικασία της πυρόλυσης περιλαμβάνει την θερμική αποσύνθεση οργανικών υλικών σε θερμοκρασία από 400°C έως και 800°C, απουσία οξυγόνου ή σε αδρανή ατμόσφαιρα και η μετατροπή τους σε ένα υγρό προϊόν (βιο-έλαιο), ένα στερεό (βιο-άνθρακα) και μη συμπυκνωμένα αέρια (Cusenza et al., 2021).

Τα προϊόντα της πυρόλυσης έχουν πολλές χρήσεις. Συγκεκριμένα το βιο-έλαιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη σε βιομηχανικούς φούρνους και μπόιλερ προς παραγωγή θερμικής ενέργειας ή να αναβαθμιστεί σε βιοντίζελ, ενώ και ο βιο-άνθρακας μπορεί να καεί προς παραγωγή ενέργειας ή να χρησιμοποιηθεί και ως εδαφοβελτιωτικό. (Roy and Dias, 2017).

Η διεργασία της πυρόλυσης μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε αργή, μέση, γρήγορη και καταλυτική (Kim et al., 2020), με κριτήριο το βαθμό και τη διάρκεια της καύσης (Kung and Zhang et al., 2015). Η αργή πυρόλυση παράγει λιγότερο βιο-έλαιο και περισσότερο βιο-άνθρακα και η γρήγορη περισσότερο βιο-έλαιο και λιγότερο βιο-άνθρακα (Cusenza et al., 2021).

Απευθείας Καύση

Η απευθείας καύση ή αποτέφρωση (incineration) είναι μία πολύ συνήθης τεχνική για την αξιοποίηση αποβλήτων προς παραγωγή ενέργειας, θερμικής ή ηλεκτρικής και ανήκει και αυτή στην κατηγορία «waste-to-energy» που αναφέρθηκε προηγουμένως (Negro et al.,

2017). Μετά από ένα στάδιο αποξήρανσης που μειώνει το ποσοστό υγρασίας σε λιγότερο από 30%, ακολουθεί η καύση της βιομάζας (Ασημομύτης και Βλαχάκη, 2021), ενώ η παραγόμενη θερμότητα πολλές φορές χρησιμοποιείται στο ίδιο το στάδιο αποξήρανσης (Negro et al., 2017).

Ωστόσο η μέθοδος αυτή συνδέεται με μειονεκτήματα που αφορούν στην εκπομπή επιβλαβών για το περιβάλλον αερίων, συμβάλλοντας έτσι στο φαινόμενο του θερμοκηπίου (I. de la Torre et al., 2019). Η βασικότερη αιτία είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία της πρώτης ύλης, που απαιτεί πολλή ενέργεια αλλά και μεγάλο κόστος για τη μείωσή της πριν την καύση (Ruiz and Flotats, 2014).

Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση (gasification) είναι μια θερμοχημική διαδικασία μετατροπής υγρών ή στερεών αποβλήτων πλούσιων σε οργανικές ενώσεις σε προϊόντα αέριας φάσης (syngas), στερεής (κάρβουνο, τέφρα) και υγρής (νερό, πίσσα) (Kamińska Pietrzak & Smoliński, 2013). Η διαδικασία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες και ως μέσο αεριοποίησης χρησιμοποιείται το οξυγόνο ή ο ατμός ή ο αέρας. Η αεριοποίηση μπορεί να είναι ένας περιβαλλοντικά ασφαλής και αποδοτικός τρόπος αξιοποίησης αποβλήτων και ιδίως των αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών λόγω της υψηλής σύστασης πτητικών οργανικών συστατικών (Mazumdar and Srivastava, 2004).

1.5.2.2 Εκχύλιση προϊόντων υψηλής αξίας

Τα απόβλητα της επεξεργασίας πορτοκαλιών στις βιομηχανίες χυμοποίησης και ιδίως η φλούδα τους, περιέχουν πολλά υψηλής αξίας συστατικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία τροφίμων, καλλυντικών, φαρμάκων ή και για οικιακή χρήση (Sharma et al., 2018). Ανάμεσα τους τα πιο σημαντικά είναι τα αιθέρια έλαια και η πηκτίνη σε όρους οικονομικής αξίας (Lopez et al., 2010).

Αιθέρια έλαια

Τα αιθέρια έλαια είναι συμπλέγματα πτητικών στοιχείων, όπως τα τερπένια, τα οποία παράγονται ως δευτερογενείς μεταβολίτες (Hashemi et al., 2017a). Το λιμονένιο είναι το πιο αντιπροσωπευτικό αιθέριο έλαιο των πορτοκαλιών, και βρίσκεται σε ποσοστό 3,8-5,3% των αποβλήτων φλούδας και 90 με 98% μεταξύ των αιθέριων ελαίων που εντοπίζονται σε αυτά (Zema et al., 2018). Παρά τις πολλές ευεργετικές του ιδιότητες, δεν βοηθάει στην παραγωγή βιοαερίου ή αιθανόλης λόγω της ανασταλτικής του δράσης στην ζύμωση (Mamma and Christakopoulos, 2014). Στη βιβλιογραφία καταγράφονται πολλές τεχνικές εξαγωγής ή ανάκτησης αιθέριων ελαίων και μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε συμβατικές και καινοτόμες.

Συμβατικές μέθοδοι εξαγωγής

Στις συμβατικές τεχνικές συγκαταλέγονται η ύδρο-απόσταξη, η άτμο-απόσταξη, η έκρηξη ατμού, η εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες και η ψυχρή έκθλιψη.

Κατά την ψυχρή έκθλιψη, συνθλίβονται οι φλούδες του πορτοκαλιού για την απόκτηση του ελαίου, το οποίο όμως περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις και άλλων συστατικών εκτός από λιμονένιο (Cirimina et al., 2014). Μετά από φυγοκέντριση η απόδοση αιθέριου ελαίου είναι 0.05% επί της ξηρής μάζας (Ferhat et al., 2007).

Η άτμο-απόσταξη είναι μια πολύ συνήθης τεχνική εξαγωγής αιθέριων ελαίων από εσπεριδοειδή. Αποδίδει περίπου το μισό από το σύνολο των αιθέριων ελαίων παρόντων στο υπόστρωμα, εκθέτοντάς το σε ατμό ή βραστό νερό (Zema et al., 2018). Στη συνέχεια το μίγμα υδρατμών/αιθέριου ελαίου ψύχεται και συμπυκνώνεται μέχρι να διαχωριστεί αυτόματα μέσω ενός διαχωριστή. Η άτμο-απόσταξη στις φλούδες του λεμονιού έχει απόδοση 0,21% της μάζας της φλούδας (Ferhat et al., 2007).

Η ύδρο-απόσταξη περιλαμβάνει την εμβάπτιση του υλικού σε νερό θερμοκρασίας 60°C για δύο ώρες με απόδοση περίπου 2% αιθέριου ελαίου ανά γραμμάριο μάζας φλούδας πορτοκαλιού (Sharma and Vashist, 2015), μετά από διαχωρισμό από το νερό.

Η έκρηξη ατμού είναι μια πολύ αποδοτική τεχνική ανακτώντας το 90% του λιμονένιου που βρίσκεται στη φλούδα (Ruiz and Flotats, 2014). Ο ατμός εκρύνει τους σάκους των

αιθέριων ελαίων και απελευθερώνει το λιμονένιο το οποίο βρίσκεται στον ατμό και διαχωρίζεται με συμπύκνωση (Zema et al., 2018). Το πλεονέκτημα της διαδικασίας είναι η χρήση μη οργανικού διαλύτη, στο αντίποδα όμως λόγω υψηλής θερμοκρασίας απαιτεί πολλή ενέργεια (Negro et al., 2016).

Κατά την τεχνική της εκχύλισης στερεού-υγρού, το λιμονένιο εκχυλίζεται με έναν οργανικό διαλύτη που έρχεται σε επαφή με τη φλούδα του πορτοκαλιού (Seader and Henley, 2006). Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν από τους Wikandari et al., 2015, για την απομάκρυνση του λιμονένιου πριν από αναερόβια χώνευση ήταν το εξάνιο, ο διαιθυλαιθέρας, το διχλωρομεθάνιο και το οξικό αιθύλιο.

Όλες αυτές οι συμβατικές μέθοδοι εξαγωγής αιθέριων ελαίων παρουσιάζουν μειονεκτήματα σχετικά με την απόδοση, το χρόνο της διαδικασίας και το κόστος του εξοπλισμού και των υλικών, καθιστώντας άμεση την ανάγκη ανάπτυξης νέων, καινοτόμων και πράσινων τεχνολογιών (Zema et al., 2018).

Καινοτόμες μέθοδοι

Λόγω των αδυναμιών των συμβατικών τεχνικών εξαγωγής αιθέριων ελαίων που προαναφέρθηκαν, η ερευνητική κοινότητα έχει στραφεί προς τον πειραματισμό και χρήση τεχνολογιών, που αυξάνουν την απόδοση, μειώνουν τα λειτουργικά κόστη και τον χρόνο εκτέλεσης. Το σημαντικότερο όλων όμως είναι η υιοθέτηση μίας «πράσινης» φιλοσοφίας με τη χρήση μη τοξικών διαλυτών, και μειώνοντας την απαιτούμενη ενέργεια (Chemat et al., 2012).

Κάποιες από αυτές τις μεθόδους είναι η εκχύλιση με μικροκύματα, η εκχύλιση με υπερήχους, η εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά και η υποβοηθούμενη εκχύλιση με ένζυμα.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν τα μικροκύματα στηρίζονται στη χρήση κυμάτων συχνότητας από 0.3 έως 300GHz και μήκους κύματος 1cm έως 1m (Negro et al., 2016). Η ακτινοβολία αυτή διαπερνά και αλληλοεπιδρά με τα πολικά μόρια. Έτσι υποβοηθούν την εξαγωγή οργανικών ενώσεων θερμαίνοντας την υγρασία στο εσωτερικό των κυττάρων τα οποία διαρρηγνύονται λόγω αύξησης της εσωτερικής πίεσης (Eskilsson and Bjorklund, 2000).

Η επιταχυνόμενη απόσταξη με μικροκύματα (Microwave Accelerated Distillation, MAD) συνδυάζει την τεχνολογία των μικροκυμάτων και της απόσταξης. Όπως αναφέρει η έρευνα των Ferhat et al. (2007), στην οποία συγκρίνεται η μέθοδος αυτή με την ψυχρή έκθλιψη και την υδροαπόσταξη, η υποβοηθούμενη με μικροκύματα επιταχυνόμενη απόσταξη υπερέχει έναντι των συμβατικών μεθόδων στο χρόνο εξαγωγής, στην απόδοση, στην περιβαλλοντική επιβάρυνση και στην καλύτερη ποιότητα και ποσότητα του εκχυλισμένου αιθέριου ελαίου. Η υποβοηθούμενη εξαγωγή με τη χρήση μικροκυμάτων (Microwave Assisted Extraction, MAE) είναι μια διαδικασία κατά την οποία το εκάστοτε υλικό εκτίθεται απευθείας στην ενέργεια των μικροκυμάτων βοηθώντας έτσι στην διάρρηξη του κυτταρικού τοιχώματος απελευθερώνοντας τα συστατικά ενδιαφέροντος (Ferhat et al., 2007). Σύμφωνα με τους Attard et al. (2014), η μέθοδος αυτή οδηγεί σε μεγαλύτερη ποσότητα αιθέριων ελαίων ανώτερης ποιότητας από τη φλούδα του πορτοκαλιού σε σύγκριση με την συμβατική μέθοδο της υδροαπόσταξης. Ακόμα κατά τη μέθοδο της υποβοηθούμενης από μικροκύματα υδροαπόσταξης (Microwave Assisted Hydro-Distillation, MAHD) που ερευνήθηκε από τους Bustamante et al. (2016), σε χρόνο διαδικασίας 20 λεπτών, η απόδοση (1.8 % w/w E.O. ξηρής βάσης) είναι μεγαλύτερη από εκείνη της συμβατικής υδροαπόσταξης.

Μία ακόμη καινοτόμος τεχνική εξαγωγής αιθέριων ελαίων από απόβλητα πορτοκαλιών με ελάχιστη ή και καθόλου χρήση οργανικών διαλυτών είναι η εκχύλιση με υπερήχους (Ultrasound Assisted Extraction, UAE). Στη μέθοδο αυτή γίνεται χρήση υπερήχων συχνότητας μεγαλύτερης των 25 kHz, με αποτέλεσμα τη ρήξη των κυτταρικών τοιχωμάτων και την απελευθέρωση του περιεχομένου μέσω του φαινομένου της σπηλαιώσης (cavitation phenomenon) (Zema et al., 2018, Gavahian et al., 2019). Σύμφωνα με τους Pingret et al. (2014), οι οποίοι εφάρμοσαν τη μέθοδο της υδροαπόσταξης με τη βοήθεια υπερήχων, ο χρόνος της διαδικασίας εξαγωγής αιθέριων ελαίων από τη φλούδα του πορτοκαλιού είναι σημαντικά μικρότερος σε σχέση με τη συμβατική υδροαπόσταξη. Τα ίδια αποτελέσματα όσο αφορά στην ταχύτητα της διαδικασίας εξήχθησαν και από τους Khandare et al. (2021) για το λάιμ, ενώ η ίδια μέθοδος φαίνεται να έχει καλά αποτελέσματα και για την εξαγωγή πολυφαινολών (Boukroufa et al., 2015).

Η εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά (Supercritical Fluid Extraction, SFE), δηλαδή ρευστά που βρίσκονται πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση και ταυτόχρονα σε υγρή και αέρια φάση αναπτύχθηκε από τη δεκαετία του 1970 και είναι μία φιλόδοξη μέθοδος για εξαγωγή αιθέριων ελαίων (Mamma and Christakopoulos, 2014). Ο πιο διαδεδομένος

διαλύτης για τη μέθοδο αυτή είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), η θερμοκρασία και η πίεση του οποίου διατηρούνται πάνω από το κρίσιμο σημείο (73.8 bar, 30.9°C) (Lopresto et al., 2019). Το υπερκρίσιμο CO₂ είναι ένα μη εύφλεκτο, άοσμο, αδρανές και οικονομικά βιώσιμο αέριο, το οποίο λόγω της υψηλής διαχυτότητας και του χαμηλού ιξώδους κατά τη μέθοδο αυτή διεισδύει στο εσωτερικό περιβάλλον των κυττάρων (Okoliea et al., 2019). Οι Xhaxhiu & Wenclawiak (2015) εξέτασαν την εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά στη φλούδα του πορτοκαλιού και σύγκριναν τα αποτελέσματα με την μέθοδο της εκχύλισης με υπερήχους που αναφέρθηκε προηγουμένως. Τα αποτελέσματα έδειξαν καλύτερη απόδοση και μικρότερο χρόνο εξαγωγής αιθέριων ελαίων με τη μέθοδο εκχύλισης με υπερκρίσιμα ρευστά. Η απόδοση λιμονένιου βρίσκεται στη διεθνή βιβλιογραφία μεταξύ 95% και 99% για υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας της μεθόδου (Bo et al., 2014, Yasumoto et al., 2015) καθιστώντας την έτσι ως μία από τις καλύτερες μεθόδους αντικατάστασης των συμβατικών τεχνικών.

Τέλος, μεταξύ αρκετών άλλων καινοτόμων και πράσινων τεχνολογιών αλλά και μελλοντικών πειραματικών μεθόδων αξίζει να αναφερθεί η ενζυματικά υποβοηθούμενη υδροαπόσταξη (Enzyme Assisted Hydrodistillation, EAHD) κατά την οποία ένζυμα διαρρηγνούν το κυτταρικό τοίχωμα και ελευθερώνουν το εσωτερικό περιεχόμενο που εφαρμόστηκε από τους Waheed et al. (2020). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας το ένζυμο Viscozyme L μπόρεσαν να αυξήσουν την απόδοση σε σχέση με συμβατικές μεθόδους, ενώ κατάφεραν να μειώσουν τον απαιτούμενο χρόνο εξάγοντας ωστόσο χαμηλό ποσοστό (66%) λιμονένιου. Άλλα ένζυμα που έχουν χρησιμοποιηθεί με παρόμοια αποτελέσματα είναι οι κυτταρινάσες, ημικυτταρινάσες και ξυλανάσες (Mishra et al., 2005, Chavez-Gonzalez et al., 2016).

Φυσικά αντιοξειδωτικά

Οι φαινολικές ενώσεις είναι πολύ σημαντικές για τα χρώματα, τα αρώματα και τη γεύση των φυτών. Τα απόβλητα των εσπεριδοειδών είναι πλούσια σε βιοενεργά συστατικά όπως τα φαινολικά οξέα και τα φλαβονοειδή (Li et al., 2006). Τα φλαβονοειδή (π.χ. εσπεριδίνη) έχουν συνδεθεί με αντικαρκινικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιαγγειακές δράσεις (Moure et al., 2001).

Εκτός από τις συμβατικές μεθόδους εξαγωγής φαινολικών ενώσεων, κυρίως με διαλύτες (π.χ. αιθανόλη) , οι καινοτόμες πράσινες τεχνικές περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων την εκχύλιση με υπερήχους, την εκχύλιση με παλμικά ηλεκτρικά πεδία, την εκχύλιση με μικροκύματα και την εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά.

Σύμφωνα με τους Luengo et al. (2013), η χρήση παλμικών ηλεκτρικών πεδίων για την εξαγωγή πολυφαινολών, κυρίως φλαβονοειδών, μπορεί να επιτευχθεί, λόγω της ενισχυμένης ικανότητας αποσύνθεσης των κυττάρων, μέσα στα οποία, στα κενοτόπια, περιέχονται οι πολυφαινόλες. Η μέθοδος αυτή προκαλεί την κυτταρική διαπερατότητα λόγω σχηματισμού πόρων, διευκολύνοντας την εκχύλιση πολυφαινολών.

Με τη χρήση της εκχύλισης με υπερήχους και αιθανόλη ως διαλύτη, οι Khan et al. (2010), κατάφεραν να πετύχουν απόδοση ναρινγίνης και εσπεριδίνης 70.3 και 205.2 mg ανά 100 g φλούδας πορτοκαλιού, αντίστοιχα. Ενώ, οι M'hrigi et al. (2015), βελτιστοποίησαν τις συνθήκες για τις μεθόδους εκχύλισης με μικροκύματα, εκχύλισης με υπερήχους, εκχύλισης με υπερκρίσιμα ρευστά και εκχύλιση υψηλής πίεσης και συνέκριναν τα αποτελέσματα με τις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης με διαλύτες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά απέδωσε το χαμηλότερο φαινολικό περιεχόμενο συγκριτικά με τις άλλες μεθόδους ενώ οι εκχυλίσεις με υπερήχους και μικροκύματα απέδωσαν την υψηλότερη τιμή φαινολικού περιεχομένου, με τη δεύτερη να έχει και την μικρότερη χρονική διάρκεια εκχύλισης. Τέλος, η εκχύλιση με υψηλή πίεση φάνηκε να αποδίδει περισσότερο όσον αφορά στην αντιοξειδωτική επίδοση των εκχυλισμάτων.

Πηκτίνη

Η πηκτίνη είναι μαζί με την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη ένα πολύ σημαντικό συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος των δικοτυλήδων φυτών, και ίσως το πιο περίπλοκο μακρομόριο στη φύση καθώς αποτελείται από 17 διαφορετικούς μονοσακχαρίτες (Mamma and Christakopoulos, 2014). Η πηκτίνη από μήλα και εσπεριδοειδή χρησιμοποιείται ευρέως ως συστατικό τροφίμων με την ετήσια παγκόσμια κατανάλωση να ανέρχεται σε 45 εκατομμύρια κιλά (Mamma and Christakopoulos, 2014). Η κύρια χρήση της στη βιομηχανία τροφίμων βασίζεται στις πηκτικές της ιδιότητες για την παρασκευή μαρμελάδων, ζελέδων, συμπυκνωμένων χυμών, ακόμα και ως σταθεροποιητής σε γάλα και γιαούρτι (Willats et al.,

2006). Βασική πηγή της πρώτης ύλης για την παραγωγή πηκτίνης είναι τα απόβλητα της βιομηχανίας χυμοποίησης μήλων και εσπεριδοειδών.

Ανάμεσα στους συμβατικούς τρόπους εκχύλισης της πηκτίνης από τη φλούδα του πορτοκαλιού είναι η υδρόλυση με τη χρήση οξέος, μία διαδικασία που διαρκεί 20 έως 360 λεπτά και στα τελευταία στάδια περιλαμβάνει κατακρήμνιση (precipitation) με αλκοόλη και καθαρισμό (purification) (Yaro 2009). Η απόδοση της διαδικασίας μπορεί να αυξηθεί αυξάνοντας την οξύτητα της υδρόλυσης ή το χρόνο της αντίδρασης, αλλά μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τη βιοδραστικότητα του παραγόμενου προϊόντος (Maxwell et al., 2012).

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται πολλές καινοτόμες μέθοδοι εκχύλισης της πηκτίνης περιορίζοντας τη χρήση επιβλαβών χημικών, ανάμεσα στις οποίες είναι μεταξύ άλλων η εκχύλιση με υπερήχους, η εκχύλιση με μικροκύματα, με υπερκρίσιμα ρευστά και με υψηλή πίεση. Κατά την εκχύλιση πηκτίνης από το γκρέιπφρουτ με παραγόμενη θερμότητα με υπερήχους οι Wang et al. (2015) αναφέρουν μείωση κατά 37% του χρόνου εκχύλισης και κατά 13°C της θερμοκρασίας σε σύγκριση με συμβατικές μεθόδους εκχύλισης. Ακόμα, παρατηρήθηκε ότι η παραγόμενη πηκτίνη είχε χαμηλότερο ιξώδες, μοριακό βάρος και βαθμό εστεροποίησης, ενώ σε παρόμοια αποτελέσματα κινούνται και άλλες έρευνες (Liu et al., 2017), καθιστώντας την συγκεκριμένη μέθοδο ιδανική για εξαγωγή πηκτίνης από απόβλητα εσπεριδοειδών. Επιπλέον, όσο αφορά στη μέθοδο εκχύλισης με τη βοήθεια μικροκυμάτων, οι Boukroufa et al. (2015), έδειξαν ότι με μόλις τρία λεπτά της μεθόδου αυτής παράγεται περισσότερη πηκτίνη από ότι σε 2 ώρες συμβατικής μεθόδου. Μία άλλη έρευνα, των Kratchanova et al. (2004), αναφέρει μία αύξηση περίπου 250% στην απόδοση πηκτίνης με βελτιωμένες λειτουργικές ιδιότητες σε σύγκριση με συμβατικές μεθόδους. Η αυξημένη απόδοση προκαλείται από την διάρρηξη του τοιχώματος και των ιστών αυξάνοντας την αλληλεπίδραση μεταξύ του παράγοντα εξαγωγής και του φυτικού υλικού (Boukroufa et al., 2015). Στη βιβλιογραφία ακόμα υπάρχουν πολλές έρευνες στις οποίες γίνεται μια προσπάθεια βελτιστοποίησης των παραμέτρων της μεθόδου υποβοηθούμενης εκχύλισης με μικροκύματα ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη ισορροπία για την μεγαλύτερη δυνατή απόδοση πηκτίνης. Τέλος, η μέθοδος της εκχύλισης με υψηλή πίεση με χρήση ως πρώτη ύλη την φλούδα του πορτοκαλιού αποδίδει μεγαλύτερη ποσότητα πηκτίνης σε σύγκριση με συμβατικές μεθόδους αλλά και από την προαναφερθείσα μέθοδο με μικροκύματα, και μάλιστα με μικρότερο μοριακό βάρος και βελτιωμένες λειτουργικές ιδιότητες (Guo et al., 2012). Ακόμα αξίζει να αναφερθεί, ότι έχει ερευνηθεί η συνεργασία ενζυματικής εκχύλισης

πηκτικής και εκχύλισης υψηλών πιέσεων στη φλούδα του λάιμ, με τα αποτελέσματα να δείχνουν ότι, η βελτιστοποίηση στην πίεση και τη συγκέντρωση των ενζύμων μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της απόδοσης και του βαθμού εστεροποίησης της πηκτικής (Naghshineh et al., 2013).

1.5.2.3 Βιολογική Επεξεργασία Αποβλήτων

Εκτός των προαναφερθέντων θερμοχημικών και βιοχημικών τεχνολογιών αξιοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιών για την παραγωγή ενέργειας ή προϊόντων υψηλής αξίας, οι τεχνολογίες βιολογικής μετατροπής της βιομάζας κατέχουν εξέχουσα θέση. Το κύριο προϊόν αυτών των διεργασιών, λόγω της πλούσιας σε διαλυτούς και αδιάλυτους υδατάνθρακες βιομάζας των εσπεριδοειδών, είναι η βιοαιθανόλη, το βιοαέριο, τα καρβοξυλικά οξέα και τα βιομηχανικά ένζυμα (De la Torre et al., 2019). Ωστόσο για να καταστεί δυνατή η αξιοποίηση των αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών μέσω ζυμωτικών διεργασιών, λόγω της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και της αντιμικροβιακής δράσης του λιμονένιου, πρέπει να προστεθεί ένα στάδιο προεπεξεργασίας καθώς και ένα στάδιο ενζυμικής υδρόλυσης, (De la Torre et al., 2017, Carlsson et al., 2015).

Προεπεξεργασία

Η προεπεξεργασία είναι ένα απαραίτητο στάδιο για την αύξηση της απόδοσης των παραγόμενων προϊόντων, αυξάνοντας την διαθέσιμη προσβάσιμη επιφάνεια για το νερό και τα ένζυμα, αφαιρώντας εξ'ολοκλήρου ή μερικώς όλα τα βιοπολυμερή (λιγνίνη, πηκτική, ημικυτταρίνη), και αφήνοντας την κυτταρίνη να αλληλοεπιδράσει με ένζυμα ή άλλους καταλύτες και φυσικά το νερό (Maurya et al., 2015). Τα περισσότερα απόβλητα της βιομηχανίας επεξεργασίας τροφίμων αποτελούν λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα. Η απαραίτητη προεπεξεργασία αυτής μπορεί να είναι είτε «φυσική», ή «χημική», ή «βιολογική», ή συνδυασμός αυτών των μεθόδων, και η κύρια λειτουργία που επιτελεί είναι να διασπάσει το λιγνοκυτταρινούχο πλέγμα διευκολύνοντας την ενζυμική υδρόλυση (Carlsson et al., 2015).

Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας της λιγνίνης στα απόβλητα της επεξεργασίας πορτοκαλιών, το στάδιο της υδρόλυσης δεν είναι τόσο προβληματικό και η προεπεξεργασία εστιάζεται κυρίως στην υδροθερμική επεξεργασία. Η υδροθερμική επεξεργασία σαν κύριο σκοπό έχει την αφαίρεση ή τη μείωση της συγκέντρωσης του λιμονένιου και άλλων χημικών που παρεμποδίζουν τις βιολογικές διεργασίες αξιοποίησης των αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών (Safari and Karimi, 2018). Σύμφωνα με τους Ruiz and Flotats (2014), το λιμονένιο βρίσκεται σε ποσοστό από 63,14 έως 96,1% στο αιθέριο έλαιο των πορτοκαλιών. Στη βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα ερευνών που εξετάζουν την κρίσιμη συγκέντρωση λιμονένιου πάνω από την οποία παρεμποδίζονται οι βιολογικές διεργασίες ζύμωσης και αναερόβια χώνευσης. Πιο συγκεκριμένα, οι Li et al. (2010), συμπέραναν ότι για την παραγωγή του σουκινικού (ή ηλεκτρικού) οξέος απαιτείται συγκέντρωση λιμονένιου μικρότερη του 0,5-0,7% w/w ξηρής μάζας φλούδας πορτοκαλιού, ενώ για την παραγωγή οξικού οξέος απαιτείται συγκέντρωση μικρότερη του 5-7% w/w. Οι Ruiz and Flotats (2016), ανέλυσαν την παραγωγή βιοαερίου με αναερόβια χώνευση από απόβλητα επεξεργασίας πορτοκαλιών και βρήκαν ότι η ελάχιστη συγκέντρωση λιμονένιου που αναστέλλει τη διεργασία είναι 0,02% w/w. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι όποια διαδικασία εκχύλισης λιμονένιου χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να αφαιρέσει περίπου το 90% της αρχικής συγκέντρωσης λιμονένιου. Στο ίδιο περίπου συμπέρασμα καταλήγουν οι Martin et al. (2010), καθώς αναφέρουν ότι η αφαίρεση λιμονένιου κατά 70% βοηθάει στη χρήση θερμοφίλων βακτηρίων για την βιομεθανιοποίηση των αποβλήτων της φλούδας πορτοκαλιών. Οι Koutinas et al. (2016), αναφέρουν ότι η ελάχιστη ανασταλτική συγκέντρωση λιμονένιου για αλκοολική ζύμωση με τον μικροοργανισμό *Pichia kudriavzevii* KVMP10 είναι 0,01% v/v. Σημαντικό βάρος στη διεθνή βιβλιογραφία δίνεται και στους τρόπους εκχύλισης αιθέρων ελαίων, όπως αναλύθηκε στην προηγούμενη ενότητα, με κριτήριο την αποτελεσματικότερη αφαίρεση τους για καλύτερη απόδοση στις βιολογικές διεργασίες.

Ενζυμική Υδρόλυση

Ο σκοπός της υδρόλυσης είναι ο αποπολυμερισμός πολυμερών, όπως η κυτταρίνη, σε μονοσακχαρίτες και άλλα μονομερή (De la Torre et al., 2019). Αρχικά, η υδρόλυση μπορεί να γίνει με οξέα (Abd-Alla et al., 2018). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε από τους Oberoi et

al. (2010), με τη χρήση θεικού οξέος (H_2SO_4) για την υδρόλυση της ημικυτταρίνης και την σακχαροποίηση της κυτταρίνης σε γλυκόζη. Μία άλλη μέθοδος υδρόλυσης είναι η ενζυμική υδρόλυση η οποία είναι περισσότερο κοστοβόρα από την υδρόλυση με οξύ και γι' αυτό είναι σημαντικό η προσεκτική επιλογή της συγκέντρωσης των ενζύμων, η ανάκτησή τους και η βελτιστοποίηση των συνθηκών της διεργασίας για την οικονομική βιωσιμότητά της. Η χρήση ενζύμων για την υδρόλυση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας έχει αναδειχθεί σε αρκετά δημοφιλή τρόπο παραγωγής μονομερών σακχάρων για την παραγωγή βιοκαυσίμων και άλλων βιο-προϊόντων (Zhu et al., 2011). Ακόμα, ένα πολύ σημαντικό στοιχείο για την απόδοση της τεχνολογίας αυτής είναι ότι απαιτείται ο συνδυασμός υδρολυτικών ενζύμων για την ολοκληρωτική υδρόλυση της βιομάζας (Satari and Karimi, 2018). Λόγω της συνεργατικής τους δράσης, ο συνδυασμός από κυτταρινάσες και πηκτινάσες έχει αναφερθεί, από τους Grohmann and Baldwin (1992), ως πιο αποδοτικός για την υδρόλυση της φλούδας του πορτοκαλιού, αντί για τη χρήση ενός και μόνο ενζύμου.

Αιθανόλη

Μετά την προεπεξεργασία και την υδρόλυση, η διαδικασία συνεχίζεται με την ζύμωση, όπου τα μονομερή σάκχαρα που προέκυψαν μετατρέπονται βιολογικά σε διάφορα προϊόντα με τη βοήθεια διαφορετικών μικροοργανισμών (Satari and Karimi, 2018). Η ζύμωση των αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών έχει μελετηθεί περισσότερο για την παραγωγή βιοαιθανόλης (De la Torre et al., 2019). Η αιθανόλη είναι ένα αποδοτικό καύσιμο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εμπλουτισμό οκτανίων ή αντικαταστάτης του μολύβδου ως αντικρουστικός παράγοντας (Zema et al., 2016). Επίσης ενδιαφέρον παρουσιάζει η απευθείας χρήση ως βιοκαύσιμο ή αναμιγμένο με παραδοσιακά συμβατικά καύσιμα (Nizami et al., 2017). Συνοπτικά, η διαδικασία παραγωγής αιθανόλης περιλαμβάνει το στάδιο της προεπεξεργασίας, την υδρόλυση της πηκτίνης, της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης σε απλά σάκχαρα και την αλκοολική ζύμωση (με σακχαρομύκητες) για την μετατροπή αυτών σε αιθανόλη (John et al., 2017). Η επιτυχία της παραγωγής βιοαιθανόλης έγκειται στην αποδοτική υδρόλυση και απελευθέρωση σακχάρων από τα απόβλητα της φλούδας του πορτοκαλιού, τα οποία αποδίδουν πολύ υψηλά επίπεδα αιθανόλης εξασφαλίζοντας την οικονομική βιωσιμότητα της διαδικασίας (Cypriano et al., 2018). Διακρίνονται τρεις μέθοδοι

παραγωγής βιοαιθανόλης, η διακριτή υδρόλυση και ζύμωση «separate hydrolysis and fermentation, SHF», η ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση «simultaneous saccharification and fermentation, SSF» και η ενοποιημένη βιοδιεργασία «consolidated bioprocessing, CBP». Οι τεχνικές της αλκοολικής ζύμωσης διακρίνονται σε συνεχή και ημισυνεχή ζύμωση, ανάλογα με το αν μεταβάλλεται το εσωτερικό του βιοαντιδραστήρα και την περιοδικότητα και την μη συνεχή ή «Batch Fermentation», κατά την οποία δεν αφαιρείται ή προστίθεται τίποτα μέχρι την εξαγωγή του τελικού προϊόντος και το θρεπτικό μέσο προστίθεται εξ αρχής. Η χρησιμοποίηση του μικροοργανισμού *Saccharomyces cerevisiae* προσδίδει μεγαλύτερη απόδοση από άλλους μικροοργανισμούς όπως ο *Kluyveromyces* (Wilkins et al., 2007). Σύμφωνα με τους Koutinas et al. (2016), οι μικροοργανισμοί που είναι πιο αποδοτικοί στην παραγωγή αιθανόλης είναι οι *Saccharomyces*, *Kluyveromyces*, *Zymomonas* και *Pichia sp.*, με το *Pichia Kudriavzevii* να είναι ο μόνος μικροοργανισμός που έχει επιδείξει κάποιο βαθμό αντοχής στην ανασταλτική δράση του λιμονένιου. Η ενζυμική υδρόλυση και η ζύμωση μπορούν να πραγματοποιηθούν χωριστά ή σε μια ενοποιημένη διαδικασία όπως ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση ή ταυτόχρονη σακχαροποίηση και συν-ζύμωση (Satari and Karimi et al., 2018).

Βιοαέριο

Ένα άλλο προϊόν της αξιοποίησης αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών μέσω βιολογικών διεργασιών το οποίο είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με την παραγωγή ενέργειας είναι το βιοαέριο. Το βιοαέριο αποτελείται από 50-70% μεθάνιο και 30-50% διοξείδιο του άνθρακα και είναι το κύριο προϊόν της αναερόβιας χώνευσης οργανικών υποστρωμάτων (Zema et al., 2019). Αξίζει να σημειωθεί ότι η παραγωγή βιοαιθανόλης δεν είναι τόσο αποδοτική όσο αυτή του βιοαερίου, η οποία υπολογίζεται 1,5 με 2 φορές μεγαλύτερη (Zema et al., 2018). Οι Koppa and Pullammanappallil (2013), αναφέρουν ότι η παραγωγή βιοαερίου από τα απόβλητα μιας βιομηχανίας επεξεργασίας εσπεριδοειδών με ημερήσια χωρητικότητα εξακόσιους τόνους (600 t), είναι αρκετή για να καλύψει τις ανάγκες της μονάδας σε ηλεκτρική ενέργεια και καύσιμα.

Σύμφωνα με έρευνες που εξετάζουν την ανασταλτική δράση του λιμονένιου στην αναερόβια χώνευση, αυτή προσδιορίζεται σε 200mg ανά κιλό (Ruiz and Flotats, 2016). Αφού

το λιμονένιο έχει αφαιρεθεί πραγματοποιείται η αναερόβια χώνευση, η οποία περιλαμβάνει το στάδιο της υδρόλυσης, της ζύμωσης, της οξεογένεσης και της μεθανογένεσης μέσω μεθανοβακτηρίων (Pesta et al., 2007). Η παραγωγή μεθανίου κυμαίνεται από 0,3 έως 1,1m³ CH₄/kgVS_{added} (Xu et al., 2018) και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως το pH, η θερμοκρασία, η διαθεσιμότητα θρεπτικών για τους μικροοργανισμούς και δευτερευόντως η ποικιλία εσπεριδοειδών (Zema et al., 2019).

Μέσω της συν-χώνευσης των αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών με άλλα απόβλητα είναι δυνατή η βελτίωση της διαδικασίας (Zema et al., 2018). Έτσι είναι δυνατή και η ταυτόχρονη αντιμετώπιση της ανασταλτικής δράσης του λιμονένιου, όπως στην έρευνα των Negro et al. (2017), με την αναερόβια συν-χώνευση αποβλήτων φλούδας πορτοκαλιού με φύκια ή κοπριά.

Καρβοξυλικά Οξέα

Τα απόβλητα της βιομηχανίας επεξεργασίας πορτοκαλιών μπορούν να προσδώσουν και άλλα προϊόντα πέραν των βιοκαυσίμων με τη χρήση τεχνολογιών βιολογικής μετατροπής (De la Torre et al., 2019). Σε αυτά τα προϊόντα ανήκουν και τα καρβοξυλικά οξέα τα οποία έχουν υψηλή ζήτηση στις βιομηχανίες καλλυντικών, τροφίμων και χημικών (Satari and Karimi, 2018).

Πιο συγκεκριμένα, το κιτρικό οξύ είναι από τα πιο χρήσιμα οργανικά οξέα λόγω των εφαρμογών του στη βιομηχανία τροφίμων (De la Torre et al., 2019). Η βιοτεχνολογική παραγωγή του κιτρικού οξέος πραγματοποιείται με την βοήθεια μυκήτων και ζυμών όπως *Aspergillus*, *Mucor*, *Penicillium* και *Candida* (Tornado et al., 2011), ενώ οι Rivas et al. (2008), κατάφεραν να παραγάγουν κιτρικό οξύ με απόδοση 9,2g/L με το μύκητα *Aspergillus niger*.

Ένα από τα πιο σημαντικά «συστατικά» ενός βιοδιυλιστηρίου σύμφωνα με τους De la Torre et al. (2018), είναι το γαλακτικό οξύ. Η χρήση του έχει συνδεθεί στενά με τη βιομηχανία γαλακτοκομικών προϊόντων, ωστόσο τα τελευταία χρόνια η άνθιση των βιοπλαστικών έχει οδηγήσει στην παραγωγή γαλακτικού οξέος ως μονομερές του πολυγαλακτικού οξέος (Polylactic Acid, PLA) (De la Torre et al., 2018).

Το ηλεκτρικό οξύ, τέλος, κατέχει υψηλή θέση στη βιομηχανία χημικών καθώς αποτελεί τη βάση για την παραγωγή μιας πληθώρας χημικών (De la Torre et al., 2019). Οι Li et al. (2010) κατάφεραν να μετατρέψουν την φλούδα του πορτοκαλιού, με ποσοστό λιμονένιου κάτω από 0,1%, σε ηλεκτρικό οξύ απόδοσης 0,12g/g οξέος, με τη χρήση του *Fibrobacter succinogenes* S85.

Βιομηχανικά Ένζυμα

Τα απόβλητα της επεξεργασίας πορτοκαλιών μπορούν να γίνουν το υπόστρωμα για την καλλιέργεια μικροοργανισμών μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται ζύμωση σταθερής φάσης (solid-state fermentation, SSF) (Mamma et al., 2008). Τα απόβλητα της βιομηχανίας χυμοποίησης αλλά και κάθε απόβλητο του αγροδιατροφικού τομέα γενικότερα, αποτελεί σημαντική πηγή άνθρακα για την διαδικασία της ζύμωσης σταθερής φάσης. Πηκτινάσες, λιπάσες κυτταρινάσες, ξυλανάσες είναι ένζυμα που κυρίως παράγονται από τη φλούδα του πορτοκαλιού (Satari and Karimi, 2018), με ζύμωση στερεής φάσης και οι παράγοντες που την επηρεάζουν είναι η θερμοκρασία, το pH, ο χρόνος, το μέσο καλλιέργειας και το ποσοστό υγρασίας (Farinas 2015).

Οι λιπάσες κατέχουν εξέχουσα θέση στις βιομηχανίες τροφίμων και χημικών. Χρησιμοποιούνται στην υδρόλυση και σε αντιδράσεις με καρβοξυλικά οξέα, εστέρες, αλκοόλες κ.α., ενώ στο σύστημα ενός βιοδιυλιστηρίου μπορούν να συμβάλουν στο να κάνουν την κυτταρίνη πιο ευάλωτη σε αποπολυμεριστικά ένζυμα (Athanasio-Heliodoro et al., 2018). Οι πηκτινάσες είναι επίσης πολύ σημαντικές στη βιομηχανία τροφίμων αυξάνοντας την απόδοση της διαδικασίας χυμοποίησης εξουδετερώνοντας την πηκτινή (De la Torre et al., 2019).

Οι μικροοργανισμοί που συνήθως συμμετέχουν στην παραγωγή ενζύμων είναι οι μύκητες με τον μεσόφιλο *Aspergillus niger* να παρουσιάζεται ως ο πιο αποδοτικός, αποδίδοντας 265 και 65U/g πηκτινάσες και ξυλανάσες, αντίστοιχα (Rodriguez-Fernandez et al., 2011).

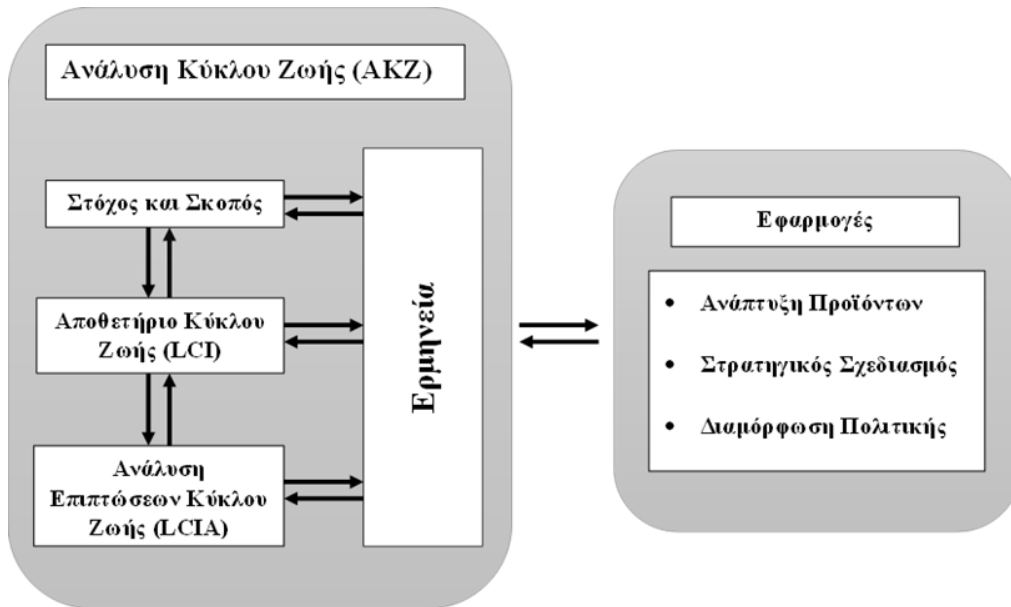
1.6 Ανάλυση Βιωσιμότητας

Είναι κρίσιμη η εκτίμηση της βιωσιμότητας των παραπάνω τεχνολογιών προς παραγωγή βιοπροϊόντων, για την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων, ως προς την εφαρμογή τους ως τρόπων αξιοποίησης αποβλήτων. Κύριοι πυλώνες της βιωσιμότητας, όπως θα αναλυθεί και παρακάτω, είναι το περιβάλλον, η οικονομία και η κοινωνία. Στους στόχους τις παρούσας εργασίας συγκαταλέγεται η εκτίμηση του αποτυπώματος που φέρει σε αυτούς η αξιοποίηση αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών.

Ανάλυση Κύκλου Ζωής

Αρχικά η μέθοδος Ανάλυσης Κύκλου Ζωής (στο εξής AKZ) ή Life Cycle Assessment (LCA) είναι ένα εργαλείο εκτίμησης της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης που προκαλεί ένα προϊόν, διεργασία ή δραστηριότητα καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής του, ενώ σύμφωνα με τη SETAC (Society for Environmental Toxicology and Chemistry), η AKZ επιπλέον διερευνά τρόπους πρόληψης ή ελαχιστοποίησης της επιβάρυνσης μέσω σύγκρισης και αξιολόγησης διαφορετικών σεναρίων. Σύμφωνα με το ISO 14040:2006 και ISO 14044, η AKZ αποτελείται από τέσσερα (4) στάδια (Muralikrishna and Manickam, 2017, Farjana et al., 2021) (Διάγραμμα 1.1) :

- Ορισμός του Σκοπού και Αντικειμένου της μελέτης
- Απογραφή δεδομένων, ποσοτικοποίηση των εισροών (υλικά και ενέργεια) και εκροών (εκπομπές) του συστήματος (LCI, Life Cycle Inventory)
- Ανάλυση των επιπτώσεων στο περιβάλλον με τις τιμές των δεικτών για κάθε κατηγορία περιβαλλοντικής επιβάρυνσης (LCIA, Life Cycle Impact Assessment)
- Ερμηνεία των αποτελεσμάτων, η οποία εμπεριέχει την κριτική ανάλυση, την ευαισθησία των δεδομένων και την παρουσίαση των αποτελεσμάτων



Διάγραμμα 1.1 Στάδια AKZ κατά ISO 14040

Πηγή: <https://www.iso.org>

Οι λόγοι για τους οποίους πραγματοποιείται μία AKZ είναι ο προσδιορισμός του σταδίου ζωής ενός προϊόντος, το οποίο χρειάζεται βελτίωση, ο στρατηγικός σχεδιασμός και η διαμόρφωση πολιτικής, η σύγκριση προϊόντων μεταξύ τους, και το μάρκετινγκ (π.χ. οικολογικό σήμα) (ISO 14040, Muralikrishna and Manickam, 2017).

Στόχος και Σκοπός

Κατά το πρώτο στάδιο προσδιορίζεται ο στόχος της μελέτης και ο σκοπός, στον οποίο περιγράφονται βασικά στοιχεία της μελέτης όπως η λειτουργική μονάδα, το σύστημα παραγωγής, τα όρια του συστήματος, η κατανομή, οι κατηγορίες επιπτώσεων και η μέθοδος ανάλυσης. Ένα από τα κύρια και βασικότερα στοιχεία του πρώτου σταδίου της μεθόδου της AKZ είναι η λειτουργική μονάδα (FU, Functional Unit), καθώς αποτελεί το σημείο αναφοράς για τις εισροές και εκροές του υπό μελέτη συστήματος. Λειτουργική μονάδα ορίζεται ως η ποσοτική απόδοση ενός συστήματος προϊόντος για χρήση ως μονάδα αναφοράς (ISO 14044). Σύμφωνα με τους Klopffer et al. (2014), ο σωστός προσδιορισμός της λειτουργικής μονάδας αποτελεί την υψηλότερη προτεραιότητα στην AKZ.

Η οριοθέτηση των ορίων του υπό μελέτη συστήματος είναι εξίσου σημαντική, καθώς τα αποτελέσματα μπορούν να αλλάξουν με την αλλαγή των ορίων. Η οριοθέτηση γίνεται με βάση του ποιες μονάδες διεργασιών αποτελούν μέρος ενός συστήματος προϊόντος (ISO 14040). Τα όρια που μπορεί να τεθούν αφορούν το σύστημα του προϊόντος και τη φύση, τη γεωγραφική περιοχή, τον χρονικό ορίζοντα, ή τη σχέση με άλλες μελέτες AKZ ή παραγωγικά συστήματα (Tillman et al., 1994).

Στις μεθόδους ανάλυσης διακρίνεται η τεκμηριωμένη AKZ (attributional LCA) και η επακόλουθη AKZ (consequential LCA). Η μεν πρώτη εκτιμά τι μέρος από το περιβαλλοντικό φορτίο ανήκει σε ένα προϊόν, ενώ η δεύτερη εκτιμά το πως η παραγωγή ενός προϊόντος επηρεάζει το περιβαλλοντικό φορτίο (Ekvall, 2019). Επομένως στην τεκμηριωμένη AKZ είναι αναγκαία η χρήση κατανομής, για τον επιμερισμό του περιβαλλοντικού φορτίου μίας διαδικασίας μεταξύ των κύκλων ζωής που αυτή εμπεριέχει. Η επακόλουθη AKZ αντιμετωπίζει το εμπόδιο των κατανομών με την επέκταση του συστήματος (Ekvall, 2019). Η κατανομή αναφέρεται ως ο επιμερισμός των εισροών ή/και των εκροών μιας διεργασίας στο υπό μελέτη σύστημα παραγωγής (ISO). Κύριες μέθοδοι κατανομής είναι η μάζα, η οικονομική αξία και η ενέργεια.

Αποθετήριο Κύκλου Ζωής (LCI)

Στο δεύτερο στάδιο της AKZ, Αποθετήριο Κύκλου Ζωής (LCI), γίνεται η πιο «επίπονη» και απαιτητική εργασία, αυτή της συλλογής δεδομένων για την ποσοτικοποίηση των εισροών και εκροών. Διακρίνονται δύο είδη δεδομένων:

- Πρωτογενή δεδομένα (Foreground data), είναι τα δεδομένα, ειδικά, για τη μοντελοποίηση ενός συγκεκριμένου συστήματος, τα οποία περιγράφουν ένα συγκεκριμένο προϊόν ή παραγωγικό σύστημα και μετρούνται ή υπολογίζονται απευθείας από την πηγή.
- Δευτερογενή δεδομένα (Background data), είναι τα δεδομένα που αφορούν γενικά υλικά, μεταφορές, ενέργεια, συστήματα διαχείρισης αποβλήτων, που είναι κοινά ή ανεξάρτητα από την εκάστοτε μελέτη και μπορούν να βρεθούν στη διεθνή βιβλιογραφία ή σε βάσεις δεδομένων.

Τα δεδομένα θα πρέπει να σχετίζονται με τη λειτουργική μονάδα που έχει περιγραφεί στο πρώτο στάδιο της ΑΚΖ (Στόχος και Σκοπός), ώστε η τελική απογραφική ανάλυση του κύκλου ζωής να παρέχει πληροφορίες για κάθε εισροή πρώτων υλών και εκροή/εκπομπή σε κάθε στάδιο του κύκλου ζωής ενός προϊόντος (Muralikrishna and Manickam, 2017).

Ανάλυση Επιπτώσεων Κύκλου Ζωής (LCIA)

Το τρίτο στάδιο είναι η Ανάλυση Επιπτώσεων Κύκλου Ζωής (LCIA). Το στάδιο αυτό στοχεύει στην εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Σύμφωνα με τους Lee and Inaba, 2014, διακρίνεται σε τέσσερα στάδια, αυτά της ταξινόμησης (Classification), του χαρακτηρισμού (Characterization), της κανονικοποίησης (Normalization) και της στάθμισης (Weighting).

Κατά το στάδιο της ταξινόμησης, οι εισροές και εκροές που περιγράφηκαν κατά το δεύτερο στάδιο, συνδέονται με κατηγορίες επιπτώσεων, με κριτήριο την επίπτωση που θα έχουν στο περιβάλλον. Οι πιο συνήθεις κατηγορίες επιπτώσεων είναι οι εξής:

- Εξάντληση βιοτικών και αβιοτικών πόρων
- Φαινόμενο του θερμοκηπίου
- Καταστροφή του όζοντος
- Σχηματισμός φωτοχημικού νέφους
- Οξύνιση
- Ευτροφισμός
- Τοξικότητα για τον άνθρωπο
- Τοξικότητα για τα οικοσυστήματα
- Στερεά απόβλητα, επικίνδυνα και ραδιενεργά απόβλητα

Μετά την επιλογή των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, γίνεται σύνδεση των παραμέτρων των εισροών ή εκροών με τις κατηγορίες, με κριτήριο την επίδραση που έχει η καθεμία. Ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί ότι ενδέχεται μία παράμετρος να αντιστοιχεί σε παραπάνω από μία κατηγορίες επιπτώσεων, όπως στην περίπτωση του οξειδίου του αζώτου (NO_x), το οποίο επηρεάζει τόσο την οξύνιση όσο και τον ευτροφισμό (Lee and Inaba, 2014). Όταν ολοκληρωθεί το στάδιο της ταξινόμησης, επιτελείται η ποσοτικοποίηση των

περιβαλλοντικών επιπτώσεων κάθε παραμέτρου του αποθετηρίου. Όταν ολοκληρωθεί η ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς κάθε παραμέτρου, τότε αυτές αθροίζονται για να αποτελέσουν μία συγκεκριμένη κατηγορία επιπτώσεων. Κύριο ρόλο στην ποσοτικοποίηση περιβαλλοντικών επιβαρύνσεων, προκαλούμενων από παραμέτρους του αποθετηρίου παίζει ο παράγοντας χαρακτηρισμού ή ισορροπίας, στην περίπτωση που περισσότερες παράμετροι επηρεάζουν την ίδια κατηγορία επιβάρυνσης (Lee and Inaba, 2014). Η κανονικοποίηση και η στάθμιση είναι προαιρετικά στάδια και η μεν πρώτη αφορά στην καλύτερη κατανόηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων, ενώ η τελευταία αναφέρεται στη στάθμιση περιβαλλοντικών επιπτώσεων μεταξύ τους με κριτήριο σταθμικούς παράγοντες βασισμένους στη σχετική σημασία των επιπτώσεων, όπως ορίζεται από κοινωνικά πρότυπα (Lee and Inaba, 2014).

Ερμηνεία

Το στάδιο της ερμηνείας είναι το πιο σημαντικό σε μία ΑΚΖ. Η ανάλυση των σημαντικότερων συνεισφορών στην περιβαλλοντική επιβάρυνση, η ανάλυση ευαισθησίας και αβεβαιότητας οδηγούν στη συμέρασμα, αν οι στόχοι που τέθηκαν στο πρώτο στάδιο μπορούν να εκπληρωθούν (Muralikrishna and Manickam, 2017). Ακόμα εξάγονται συμπεράσματα και προτείνονται λύσεις σε τομείς όπως στη βελτίωση σε συγκεκριμένα στάδια ενός προϊόντος, που αφορά τους παράγοντες λήψης αποφάσεων ή στη σήμανση κύριων οικολογικών πτυχών ενός προϊόντος, που αφορά τους καταναλωτές (Lee and Inaba, 2014).

Τεχνο-οικονομική Ανάλυση

Η τεχνο-οικονομική ανάλυση ή μελέτη (Techno-economic assessment, TEA), είναι μια μέθοδος ανάλυσης της οικονομικής απόδοσης μίας διαδικασίας, προϊόντος ή υπηρεσίας. Συχνά χρησιμοποιείται για την ανάλυση του σχεδιασμού νέων τεχνολογιών, όπως τα βιοκαύσιμα (Mahmud et al., 2021), όπως για παράδειγμα έκαναν οι Wright et al. (2010), οι οποίοι εξέτασαν την πυρόλυση καλαμποκιού για την παραγωγή βιο-ελαίου. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύγκριση διαφορετικών μεθόδων παραγωγής ίδιου ή παρόμοιου προϊόντος, όπως έκαναν οι Piccolo and Bezzo (2009), οι οποίοι συνέκριναν δύο τεχνολογίες

παραγωγής βιοαιθανόλης από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα με ενζυμική υδρόλυση και ζύμωση και αεριοποίηση και ζύμωση, καταλήγοντας ότι η δεύτερη έχει μεγαλύτερη δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από την πρώτη. Οι ερευνητές ακόμα χρησιμοποιούν την μέθοδο της τεχνο-οικονομικής ανάλυσης για την εκτίμηση των ενεργειακών αναγκών μίας υπό μελέτη διαδικασίας. Οι Wingren et al. (2003), μέσω του εργαλείου IPS εκτίμησαν τα κόστη των υλικών, και το κόστος εγκατάστασης όλου του εξοπλισμού μίας διαδικασίας και κατέληξαν στο βέλτιστο σχεδιασμό για την ελάχιστη τιμή πώλησης της παραγόμενης βιοαιθανόλης.

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία η τεχνο-οικονομική ανάλυση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της κρίσιμης κερδοφορίας, τη σύγκριση εναλλακτικών σε σχέση με την παραγωγική απόδοση, το κεφάλαιο, το λειτουργικό κόστος, το κόστος παραγωγής, την περίοδο αποπληρωμής, την καθαρή παρούσα αξία και άλλα. Ακόμα η ολοκληρωμένη και ταυτόχρονη τεχνο-οικονομική ανάλυση και ανάλυση κύκλου ζωής σε μία μελέτη, επιτρέπει την συστηματική διερεύνηση των σχέσεων μεταξύ τεχνικών, οικονομικών και περιβαλλοντικών αποδόσεων και βοηθάει στον εντοπισμό πιθανών αντισταθμίσεων «trade-offs» (Mahmud et al., 2021).

Κοινωνική ανάλυση

Αν και η κοινωνική βιωσιμότητα έχει συγκεντρώσει αυξημένο, παγκόσμιο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, η ανάλυση κοινωνικής βιωσιμότητας είναι σε πρωταρχικά στάδια (Porovic et al., 2018). Αυτό συμβαίνει λόγω της έλλειψης δεικτών αλλά και της αδυναμίας προσδιορισμού των επιβαρύνσεων που πρέπει να εκτιμηθούν (Hutchins and Sutherland, 2008). Είναι γενικά αποδεκτό ότι οι όποιοι δείκτες κοινωνικής βιωσιμότητας προκύπτουν θα πρέπει να σχετίζονται με βασικά θέματα όπως η υγεία, η ασφάλεια, τα ανθρώπινα δικαιώματα, το εργατικό δίκαιο κ.α.. Οι Porovic et al. (2018), βασιζόμενοι στην βιβλιογραφική ανασκόπηση, στην ανάλυση του περιεχομένου και στη μέθοδο στατιστικής ανάλυσης ANOVA, ανέπτυξαν 31 δείκτες για την εκτίμηση της κοινωνικής βιωσιμότητας στις εφοδιαστικές αλυσίδες.

1.7 Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας

Στην παρούσα εργασία έγινε μία μετα-ανάλυση των διαθέσιμων τεχνολογιών, παραδοσιακών και καινοτόμων, αξιοποίησης αποβλήτων προερχόμενων από τη βιομηχανία χυμοποίησης πορτοκαλιών. Στη συνέχεια της σύγκρισης των τεχνολογιών, διαφορετικής κλίμακας, στη βάση της απόδοσης τους, πραγματοποιείται μια ολοκληρωμένη ανάλυση βιωσιμότητας αυτών, αξιολογώντας τους πιο κρίσιμους περιβαλλοντικούς και οικονομικούς δείκτες προερχόμενους από βιβλιογραφική ανασκόπηση καθώς και υπολογίζοντας δείκτες μάζας και ενέργειας. Τέλος, και με βάση τα αποτελέσματα της ανάλυσης, εξάγονται σημαντικά συμπεράσματα τόσο για τις αποδοτικότερες και πιο πράσινες τεχνολογίες αλλά και για τα πιο βιώσιμα μονοπάτια αξιοποίησης αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών, προτείνοντας συγκεκριμένες λύσεις.

1.8 Ανακεφαλαίωση

Στο πρώτο κεφάλαιο της εισαγωγής, έγινε αναφορά στα θέματα που πραγματεύεται η παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα, στην παραγωγή αποβλήτων στο στάδιο της επεξεργασίας της αλυσίδας τροφίμων και επιχειρήθηκε η σύνδεση αυτού με τον υπο-στόχο 12.3 για την μείωση των κατά κεφαλή παραγόμενων αποβλήτων ως το 2030. Στη συνέχεια, έγινε συγκεκριμενοποίηση σε απόβλητα επεξεργασίας πορτοκαλιών από τη βιομηχανία χυμοποίησης, και έγινε αναφορά στους διαθέσιμους τρόπους αξιοποίησης τους. Τέλος αναλύθηκαν οι τρόποι με τους οποίους γίνεται η ανάλυση αειφορίας των μεθόδων αξιοποίησης με έμφαση στην Ανάλυση Κύκλου Ζωής. Τα παραπάνω αποτελούν τη θεωρητική βάση για την ανάπτυξη της μεθοδολογίας και την μετέπειτα εξαγωγή αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων, που θα αναλυθούν στα κεφάλαια 2, 3 και 4.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο της μεθοδολογίας παρουσιάζεται με λεπτομέρεια η πορεία που ακολουθήθηκε, κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, για την συλλογή των δεδομένων, των βιβλιογραφικών αναφορών και την εύρεση πηγών. Ακόμα, αναλύεται ο τρόπος με τον οποίο αξιολογήθηκαν, εκτιμήθηκαν και συγκρίθηκαν τα διαθέσιμα στοιχεία αλλά και με ποια μέθοδο εξήχθησαν τα συμπεράσματα και οι λύσεις οι οποίες προτείνονται στο τελευταίο κεφάλαιο της εργασίας.

2.2 Διαδικασία ποσοτικοποίησης αποβλήτων διαδικασίας χυμοποίησης

Στην υποενότητα αυτή επιχειρήθηκε αρχικά, η επαλήθευση του ποσοστού των πορτοκαλιών που καταλήγουν στη βιομηχανία χυμοποίησης στην Ευρωπαϊκή Ένωση μέσω στατιστικών στοιχείων από βάσεις δεδομένων αυτής, με το ποσοστό που βρέθηκε από βιβλιογραφική ανασκόπηση.

Αρχικά, με τη βοήθεια της βιβλιογραφικής βάσης Scopus έγινε αναζήτηση εργασιών, άρθρων επιστημονικών περιοδικών ή/και κεφαλαίων βιβλίων σχετικών με την παραγωγή πορτοκαλιών, την διαδικασία χυμοποίησης τους και την παραγωγή αποβλήτων. Τα στοιχεία που συνελέγησαν αναφέρουν ότι περίπου το 70% των παραγόμενων πορτοκαλιών καταλήγουν στη βιομηχανία χυμοποίησης προς παραγωγή φρέσκου, παγωμένου ή συμπυκνωμένου χυμού (Mahato et al., 2019).

Από τις ίδιες βιβλιογραφικές αναφορές προκύπτει ότι περίπου το 50% της μάζας των πορτοκαλιών που επεξεργάζονται καταλήγει ως απόβλητο (Teigiserova et al., 2021, Satari and Karimi, 2018, Siles Lopez et al., 2010). Η λογική της επαλήθευσης έγκειται στο γεγονός ότι παρ' ότι το τελευταίο ποσοστό της παραγόμενης επί τοις εκατό ποσότητας αποβλήτων, υπήρχε σχεδόν σε όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές με μηδενικές σχεδόν αποκλίσεις, το

ποσοστό της χυμοποίησης (70%) αναφερόταν σε λίγες εργασίες ενώ κάποιες άλλες ανέφεραν διαφορετικά ποσοστά.

Η επαλήθευση του ποσοστού έγινε με τη βοήθεια της στατιστικής βάσης δεδομένων EUROSTAT, στην οποία παρέχεται δωρεάν είσοδος, και έχοντας ως δεδομένο το ποσοστό παραγωγής αποβλήτων ανά πορτοκάλι (50% κατά βάρος). Αρχικά έγινε αναζήτηση του ποσού των παραγόμενων πορτοκαλιών στην Ευρωπαϊκή Ένωση, συνολικά αλλά και ειδικά για κάθε χώρα μέλος. Στη συνέχεια, από την ίδια βάση δεδομένων, βρέθηκε η συνολική ποσότητα παραγόμενου χυμού, καθώς και οι ποσότητες εξαγωγών και εισαγωγών πορτοκαλιών και παραγόμενου χυμού εντός και εκτός Ευρωπαϊκής Ένωσης. Στη συνέχεια έχοντας ως δεδομένο ότι το πορτοκάλι αποτελείται από 50% χυμό και 50% δυνητικά απόβλητα, πολλαπλασιάστηκε το ποσοστό του παραγόμενου χυμού επί δύο, μη λαμβάνοντας υπόψιν τις εξαγωγές και εισαγωγές. Το ποσό που προέκυψε συσχετίστηκε με το αρχικό ποσό των παραγόμενων πορτοκαλιών στην Ευρωπαϊκή Ένωση και προέκυψε το ποσοστό των πορτοκαλιών που καταλήγουν στη βιομηχανία χυμοποίησης, το οποίο βρίσκεται σε αντιστοιχία με τις βιβλιογραφικές πηγές. Τέλος, η ποσοτικοποίηση των αποβλήτων για την Ευρωπαϊκή Ένωση αλλά και για κάθε χώρα μέλος ξεχωριστά πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη το ποσοστό χυμοποίησης πορτοκαλιών και διαιρώντας δια δύο, εφόσον η μισή μάζα των πορτοκαλιών που επεξεργάζονται για την παραγωγή χυμού, καταλήγουν ως απόβλητα.

Επιπροσθέτως, έγινε σχηματική απεικόνιση της ποσοτικοποίησης όλων των παραπάνω ποσοτήτων, παραγόμενων πορτοκαλιών, ποσότητας πορτοκαλιών προς χυμοποίηση και απευθείας κατανάλωσης, εισροών εκροών εκτός Ευρωπαϊκής Ένωσης, ποσοτήτων χυμού και τελικών αποβλήτων, μέσω του «open access» προγράμματος SankeyMATIC (sankeymatic.com) (Διάγραμμα 3.1). Μέσω του ίδιου προγράμματος έγινε και η σχηματική απεικόνιση της ποσοτικοποίησης αποβλήτων και χυμού μήλων, ως ενός από τα πιο ευρέως καταναλισκόμενα φρούτα παγκοσμίως (AGROCYCLE, 2017). Τα ποσοστά και οι αριθμοί αντλήθηκαν από τη στατιστική βάση της EUROSTAT και από τη διεθνή βιβλιογραφία. Ακόμα, στο παράρτημα βρίσκετε το αρχείο .txt, στο οποίο υπάρχουν οι εντολές που δίνονται στο πρόγραμμα SankeyMATIC, στα αγγλικά, για το διάγραμμα που αφορά στα πορτοκάλια, ώστε να είναι εφικτό με βάση αυτό να δημιουργηθούν και άλλα παρόμοια διαγράμματα (Π1).

2.3 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για τον χαρακτηρισμό αποβλήτων

Η εύρεση πηγών για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών έγινε μέσω της βιβλιογραφικής βάσης Scopus. Συγκεκριμένα η αναζήτηση έγινε με τις λέξεις κλειδιά «orange», «peel», «waste», «residues», «characterization», και περιορισμός στις χρονολογίες από το 2010 και έπειτα. Ο κωδικός αναζήτησης γραμμένος στη «γλώσσα» του Scopus βρίσκεται στο παράρτημα Π2. Από τις βιβλιογραφικές αναφορές που προέκυψαν, έγινε περαιτέρω διαλογή με κριτήρια σχετικότητας με τις λέξεις κλειδιά της αναζήτησης, αξιοπιστίας του μέσου έκδοσης, αλλά και επιστημονικής εγκυρότητας βάσει του πόσες φορές έχει χρησιμοποιηθεί μια επιλεγείσα βιβλιογραφική αναφορά ως πηγή σε άλλες αναφορές.

Από τις συνολικές 6 πηγές που εν τέλει χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για τον χαρακτηρισμό των αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών, γίνεται αναφορά στην υγρασία, την τέφρα, την πρωτεΐνη, τη λιγνίνη, την πηκτίνη, τα συνολικά σάκχαρα, την κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και ολοκυτταρίνη και άλλα εξαγώγιμα συστατικά.

Εκείνο που έπρεπε να προσεχθεί ιδιαίτερος ήταν η βάση υπολογισμού των συγκεντρώσεων των παραπάνω στοιχείων, που χρησιμοποιεί η κάθε μελέτη. Αν και οι περισσότερες πηγές ανέφεραν συγκεντρώσεις ξηρής βάσης (dry basis), εντούτοις υπήρχαν και περιπτώσεις υπολογισμού επί υγρής βάσης (wet basis). Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις όλων των στοιχείων επί ξηρής βάσης, εκτός από την υγρασία που παρουσιάζεται επί υγρής βάσης.

Τα εργαλεία μετατροπής του ποσοστού υγρασίας ξηρής βάσης σε υγρής και αντίστροφα παρουσιάζονται στις εξισώσεις (1) και (2) (<http://www.engineering.purdue.edu>), ενώ η μετατροπή συγκεντρώσεων υγρής βάσης σε ξηρή για τα υπόλοιπα προαναφερθέντα στοιχεία δίνεται από την εξίσωση (3) (<https://tools.genless.govt.nz/>).

$$(1) \quad M_d = \left(\frac{M_w}{100 - M_w} \right) \times 100 \quad , \quad \text{όπου } M_d = \text{Moisture dry basis}$$

$$(2) \quad M_w = \left(\frac{M_d}{100 + M_d} \right) \times 100 \quad , \quad \text{όπου } M_w = \text{Moisture wet basis}$$

$$(3) \quad \text{Συγκέντρωση Ξηρής Βάσης} = \text{Συγκέντρωση} \times \frac{100}{100 - \text{Ποσοστό Υγρασίας}}$$

Ακολούθως έγινε υπολογισμός του μέσου όρου των τιμών (αυτούσιων και υπολογισμένων), και υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση (Standard Deviation), για την καλύτερη απεικόνιση του εύρους των τιμών μέσα στο οποίο «κινείται» η συγκέντρωση των στοιχείων που χαρακτηρίζουν τα απόβλητα επεξεργασίας πορτοκαλιών.

2.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση για τεχνολογίες αξιοποίησης αποβλήτων

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση για την εύρεση τεχνολογιών αξιοποίησης αποβλήτων στηρίχθηκε στην βιβλιογραφική βάση Scopus. Με γνώμονα τη διαφοροποίηση παραδοσιακών και καινοτόμων τεχνολογιών έγινε αναζήτηση με λέξεις κλειδιά «orange», «peel», «waste», «valorization», «management», «treatment», «utilization», ενώ έγινε περιορισμός των αποτελεσμάτων σε «review», δηλαδή σε άρθρα ή κεφάλαια βιβλίων, που παρουσιάζουν μια γενική και ευρεία εικόνα της αξιοποίησης αποβλήτων. Ο χρονικός περιορισμός της αναζήτησης ήταν από το 2010 και έπειτα. Ο πλήρης κωδικός της αναζήτησης βρίσκεται στο παράρτημα Π3.

Εντός των εργασιών αυτών ανασκόπησης, αναφέρονται ξεχωριστές πηγές για κάθε μέθοδο και διαδικασία αξιοποίησης, οι οποίες ανάλογα με τις ανάγκες της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν και αναλύθηκαν για την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων.

Αποτέλεσμα της βιβλιογραφικής ανασκόπησης ήταν η δημιουργία ενός συγκεντρωτικού πίνακα, μέσω του προγράμματος «Excel», περιεχόμενο του οποίου είναι η περιεκτική καταγραφή των τεχνολογιών, καινοτόμων και παραδοσιακών, αξιοποίησης των αποβλήτων επεξεργασίας αποβλήτων εσπεριδοειδών. Η επιλογή των πηγών για τη δημιουργία αυτού του πίνακα στο φύλλο «Excel», έγινε με κριτήρια αξιοπιστίας της πηγής, χρονολογίας εκπόνησης της κάθε μελέτης και πληρέστερης καταγραφής συνθηκών και αποτελεσμάτων. Τα βασικά στοιχεία του συγκεντρωτικού πίνακα για κάθε τεχνολογία είναι η πρώτη ύλη, η τεχνολογία, η απόδοσή της, η βιβλιογραφική αναφορά και η χρονολογία αυτής. Ακόμα, παρουσιάζεται η κλίμακα TRL (Technology Readiness Level), σε κάθε τεχνολογία για την οποία γινόταν

γνωστή μέσω της εκάστοτε πηγής. Η κλίμακα αυτή που αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1970-80 από τη NASA, αναφέρεται στο βαθμό «ωρίμανσης» μίας τεχνολογίας (Technology Readiness Level, TRL), ή αλλιώς τον βαθμό στον οποίο αυτή έχει αναπτυχθεί και λαμβάνει τιμές από το 1 έως το 9. Στις βιβλιογραφικές αναφορές, στις οποίες δεν αναφερόταν η κλίμακα TRL, εκτιμήθηκε με βάση εργαλεία που έχουν προταθεί στη διεθνή βιβλιογραφία. Σύμφωνα με τους Gavankar et al. (2014), οι οποίοι εξέτασαν μελέτες ανάλυσης κόστους ζωής (LCA, Life Cycle Assessment), αν η μελέτη χρησιμοποιεί εργαστηριακά δεδομένα, τότε, το εύρος TRL είναι τρία (3) ως τέσσερα (4), αν χρησιμοποιεί πιλοτικά δεδομένα πέντε (5) έως έξι (6), ημι-βιομηχανικά επτά (7) έως οκτώ (8), ενώ αν αναφέρεται σε εμπορικό προϊόν ο βαθμός «ωρίμανσης» είναι 9. Ενώ, αν οι μελέτες χρησιμοποιούν στοιχεία από τη βιομηχανία ή αναφέρονται σε πιστοποιημένα προϊόντα, το TRL είναι υψηλότερο. Ο παραπάνω συγκεντρωτικός πίνακας για κάθε κατηγορία βιοπροϊόντων βρίσκεται στο παράρτημα Π5-Π11.

2.5 Βιβλιογραφική ανασκόπηση μελετών βιωσιμότητας

Για την ανάλυση αιεφορίας των τεχνολογιών αξιοποίησης αποβλήτων έγινε βιβλιογραφική ανασκόπηση μέσω της βιβλιογραφικής βάσης Scopus, μελετών που διενήργησαν τη μέθοδο της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής (LCA, Life Cycle Assessment), και εξέτασαν την οικονομική βιωσιμότητα τους. Οι λέξεις κλειδιά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν «life cycle assessment», «LCA», «orange», «peel», «waste», «citrus», «technoeconomic», «analysis», «management», «treatment». Ο κωδικός της αναζήτησης στο Scopus βρίσκεται στο παράρτημα Π4. Η πρώτη αναζήτηση περιλάμβανε μεγάλο αριθμό εργασιών, εκ των οποίων επιλέχθηκαν δώδεκα (12), με κριτήρια σχετικότητας με τις λέξεις κλειδιά και αξιοπιστίας και εγκυρότητας μέσω του αριθμού των εργασιών στις οποίες αποτελούσαν πηγή. Οι επτά (7) από αυτές τις μελέτες αφορούσαν μόνο τη μελέτη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των μεθόδων αξιοποίησης αποβλήτων, η μία (1) αφορούσε αποκλειστικά τεχνοοικονομική μελέτη, ενώ τέσσερις (4) συμπεριλάμβαναν και τα δύο ζητούμενα.

Μεθοδολογία ανάλυσης αειφορίας

Για την καλύτερη σύγκριση των τελικών διαθέσιμων πηγών και την ασφαλή εξαγωγή συμπερασμάτων ήταν αναγκαία η αναγωγή σημαντικών στοιχείων σε μία σταθερά ή η κατηγοριοποίηση τους. Πιο συγκεκριμένα, στις περισσότερες μελέτες η λειτουργική μονάδα ήταν το 1 kg αποβλήτου ξηρής φλούδας πορτοκαλιού (dry OPW) ή το 1 kg αποβλήτων εσπεριδοειδών (CW). Από και στο εξής στο κείμενο, όταν αναφέρεται OPW, εννοείται dry OPW. Είναι πολύ σημαντικό η λειτουργική μονάδα να είναι ίδια στις υπό μελέτη πηγές για να μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους. Έτσι, όποιες μελέτες είχαν διαφορετική λειτουργική μονάδα (π.χ. 1 t OPW), έγινε αναγωγή σε 1 kg OPW, με ταυτόχρονη αναγωγή των περιβαλλοντικών επιπτώσεων της μελέτης.

Τα όρια του συστήματος, στα οποία επιλέγει η εκάστοτε μελέτη κατά την πρώτη φάση μίας AKZ, αποτέλεσε ένα ακόμα σημείο διαφοροποίησης μεταξύ των μελετών. Η διαφορά έγκειται στο ότι ορισμένες μελέτες περιλάμβαναν το στάδιο της καλλιέργειας των πορτοκαλιών ή εσπεριδοειδών στην ανάλυση του κύκλου ζωής, ενώ άλλες οριοθετούσαν το σύστημα υπό μελέτη από την παραγωγή των αποβλήτων και έπειτα. Η μεν πρώτη περίπτωση είναι γνωστή και ως «cradle-to-gate», ενώ η δεύτερη ως «gate-to-gate» ή «zero burden approach». Στην παρούσα εργασία έγινε αναγωγή όλων των εργασιών, ή τουλάχιστον εκείνων που τα διαθέσιμα στοιχεία επέτρεπαν, στην προσέγγιση «zero burden», δηλαδή αυτής όπου τα όρια του συστήματος ξεκινούν από τη δημιουργία των αποβλήτων της βιομηχανίας χυμοποίησης. Στη «zero burden approach» θεωρείται ότι η βασική είσοδος στο υπό μελέτη σύστημα, που είναι τα απόβλητα των πορτοκαλιών, δεν φέρει κάποιο περιβαλλοντικό φορτίο και ότι όλο το περιβαλλοντικό φορτίο της καλλιέργειας των πορτοκαλιών, της μεταφοράς τους στο εργοστάσιο και η χυμοποίησή τους έχει φορτωθεί στο κύριο προϊόν που είναι ο χυμός.

Τέλος, στοιχείο κατηγοριοποίησης των διαθέσιμων μελετών ήταν το είδος της μεθόδου Ανάλυσης Κύκλου Ζωής, δηλαδή της τεκμηριωμένης AKZ (attributional LCA) και της επακόλουθης AKZ (consequential LCA).

Επιλογή δεικτών αειφορίας

Στην τρίτη φάση μίας AKZ γίνεται ο υπολογισμός και η εκτίμηση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα που συλλέχθηκαν κατά τη δεύτερη φάση (Life Cycle Inventory, LCI) μέσω του υπολογισμού δεικτών. Οι δείκτες κατηγοριοποιούνται με βάση το πεδίο αξιολόγησης που μελετά η κάθε έρευνα.

Στην παρούσα εργασία για την ανάλυση αειφορίας των τεχνολογιών αξιοποίησης των αποβλήτων της βιομηχανίας χυμοποίησης και πιο συγκεκριμένα των φλουδών πορτοκαλιού χρησιμοποιήθηκαν όχι μόνο περιβαλλοντικοί αλλά και οικονομικοί δείκτες καθώς και δείκτες μάζας και ενέργειας (Πίνακες 2.1, 2.2, 2.3, 2.4). Η τελική επιλογή τους έγινε με μελέτη των πηγών που προέκυψαν από την βιβλιογραφική ανασκόπηση (βλ. υποενότητα 2.5) καθώς και του Ευρωπαϊκού Έργου STAR ProBio (star-probio.eu/), για τους οικονομικούς δείκτες και της Τεχνικής Αναφοράς «Safe and Sustainable by Design» (cefic.org/a-solution-provider-for-sustainability/safe-and-sustainable-by-design) της Ευρωπαϊκής Επιτροπής. Οι τιμές των περιβαλλοντικών και οικονομικών δεικτών πάρθηκαν από τις μελέτες AKZ μεθόδων αξιοποίησης αποβλήτων, αυτούσιες ή με αναγωγή, όπως αναλύθηκε στην υποενότητα «Μεθοδολογία ανάλυσης αειφορίας». Οι δείκτες μάζας και ενέργειας υπολογίστηκαν με τα διαθέσιμα στοιχεία των ίδιων πηγών και αναφέρονται στις εκάστοτε μεθόδους που αναλύονται σε αυτές.

Ανάπτυξη συγκεντρωτικού πίνακα και οπτικοποίηση αποτελεσμάτων

Αποτέλεσμα όλων των παραπάνω ήταν η δημιουργία, μέσω των υπολογιστικών φύλλων του Excel, ενός συγκεντρωτικού πίνακα, ο οποίος περιλαμβάνει τις δώδεκα (12) μελέτες που εξέτασαν τις μεθόδους αξιοποίησης των αποβλήτων πορτοκαλιών ή εσπεριδοειδών υπό το πρίσμα της βιωσιμότητας. Κύρια στοιχεία του πίνακα είναι το όνομα της αναφοράς/μελέτης, τα βιοπροϊόντα και οι τεχνολογίες παραγωγής αυτών από την πρώτη ύλη, τα σενάρια αξιοποίησης της πρώτης ύλης αν πρόκειται για ολοκληρωτικές λύσεις βιοδιυλιστηρίων ή όχι, ο δείκτης TRL, ο τύπος της AKZ, το είδος της κατανομής, τα όρια του συστήματος, το πλήθος και το είδος των δεικτών που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και οι τιμές αυτών και των μετέπειτα υπολογισμένων δεικτών μάζας και ενέργειας.

Η συγκέντρωση όλων αυτών των στοιχείων έκανε πιο εύκολη την οπτικοποίηση των αποτελεσμάτων, μέσω του προγράμματος Excel. Πιο συγκεκριμένα, δημιουργήθηκαν γραφήματα:

- παρουσίασης των τιμών των δεικτών με ραβδογράμματα, για κάθε δείκτη ξεχωριστά, όπου στον άξονα των Y είναι το εύρος των τιμών του δείκτη και στον άξονα X οι μέθοδοι αξιοποίησης αποβλήτων
- συσχέτισμού της πολυπλοκότητας των μεθόδων αξιοποίησης, με κριτήριο τον αριθμό βιοπροϊόντων που παράγονται από την πρώτη ύλη, με τον δείκτη της Κλιματικής Αλλαγής
- οπτικοποίησης, μέσω διαγραμμάτων διασποράς, της ισορροπίας που αναπτύσσεται μεταξύ διαφορετικών δεικτών, περιβαλλοντικών μεταξύ τους ή περιβαλλοντικών με οικονομικούς, δείκτες μάζας και ενέργειας, και την εύρεση πιθανών αντισταθμίσεων «trade-offs» που μπορεί να προκύψουν

Τέλος, αυτός ο τρόπος παρουσίασης και μετα-ανάλυσης των αποτελεσμάτων, βοήθησε στην παραγωγική μελέτη και σύγκριση των διαφορετικών μεθόδων αξιοποίησης αποβλήτων μεταξύ τους με τελικό σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων και την διατύπωση προτάσεων.

Πίνακας 2.1 Περιβαλλοντικοί Δείκτες ανά λειτουργική μονάδα

Κατηγορία Επιρροής/Δείκτης	Μονάδες Μέτρησης
Κλιματική Αλλαγή [Climate Change (CC)]	kg CO ₂ eq
Μείωση Όζοντος [Ozone Depletion (OD)]	kg CFC-11 eq
Συσώρευση Σωματιδίων [Particulate Matter (PM)]	kg PM _{2.5} eq
Σχηματισμός Φωτοχημικού Νέφους [Photochemical Ozone Formation (POF)]	kg NMVOC eq
Οξίνιση του Εδάφους [Terrestrial Acidification (TA)]	kg SO ₂ eq
Οξίνιση [Acidification (AC)]	molc H ⁺ eq
Ευτροφισμός του Εδάφους [Terrestrial Eutrophication (EUT)]	mol N eq
Ευτροφισμός Νερού [Marine N-Eutrophication (EUM)]	kg N eq
Ευτροφισμός Γλυκού Νερού [Freshwater Eutrophication (EUF)]	kg P eq
Τοξικότητα στους Ανθρώπους (καρκινογόνος ή μη) [Human Toxicity (cancer/non cancer effects) (HT)]	CTU/kg 1,4.DB eq
Εδαφική Τοξικότητα [Terrestrial Ecotoxicity (TE)]	kg 1,4.DB eq
Τοξικότητα Γλυκού Νερού [Freshwater Ecotoxicity (FE)]	CTU/kg 1,4.DB eq
Τοξικότητα Νερού [Marine Ecotoxicity (ME)]	kg 1,4.DB eq
Ιονίζουσα Ραδιενέργεια [Ionizing Radiation (IR)]	kBq U ²³⁵ eq
Χρήση Γης [Land Use (LU)]	Pt

Έλλειψη Νερού [Water Depletion (WD)]	m ³
Έλλειψη Μετάλλων [Metal Depletion (MD)]	kg Fe eq
Έλλειψη Ορυκτών [Fossil Depletion (FD)]	kg oil eq

Πίνακας 2.2 Οικονομικοί Δείκτες ανά λειτουργική μονάδα

Κατηγορία Επιρροής/Δείκτης	Μονάδες Μέτρησης
Κόστος Λειτουργίας (Operating Cost)	€
Κόστος Παραγωγής (Production Cost)	€
Ύψος Επένδυσης (Capital Investment)	€

Πίνακας 2.3 Δείκτες Μάζας ανά λειτουργική μονάδα

Κατηγορία Επιρροής/Δείκτης	Μονάδες Μέτρησης
Συνολικά Προϊόντα/Πρώτη Ύλη (Total Product/Feedstock)	Kg
Ποσότητα αποβλήτων (στερεών ή υγρών) [Amount of (solid and/or water) waste]	Kg

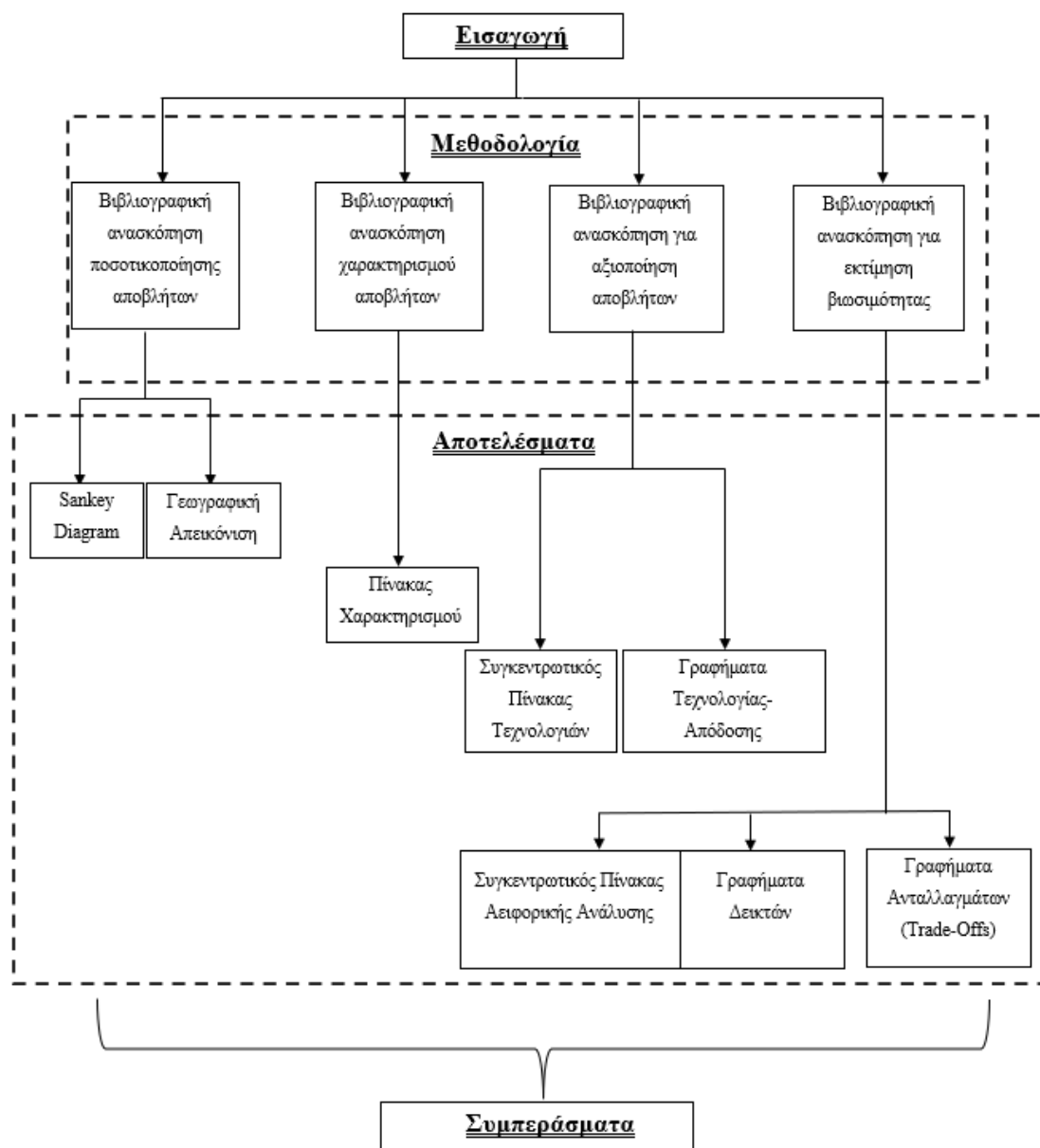
Πίνακας 2.4 Δείκτες Ενέργειας ανά λειτουργική μονάδα

Κατηγορία Επιρροής/Δείκτης	Μονάδες Μέτρησης
Παραγωγή Ενέργειας (Energy Production)	kWh/kg
Κατανάλωση Ενέργειας (Energy Consumption)	kWh/kg
Ενεργειακή Απόδοση (Energy Efficiency)	%

2.6 Ανακεφαλαίωση

Στο κεφάλαιο της μεθοδολογίας εξηγήθηκε λεπτομερώς η μέθοδος βιβλιογραφικής ανασκόπησης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία και τα κριτήρια επιλογής των τελικών πηγών. Ακόμα, αναφέρθηκε ο τρόπος ανάλυσης των πηγών αυτών για εξαγωγή αποτελεσμάτων και σημαντικών στοιχείων. Συγκεκριμένα, έγινε αναφορά στη μεθοδολογία βιβλιογραφικής ανασκόπησης για την ποσοτικοποίηση και χαρακτηρισμό των αποβλήτων πορτοκαλιών της βιομηχανίας χυμοποίησης, για τους τρόπους αξιοποίησης τους και τέλος για την εκτίμηση της βιωσιμότητας των μεθόδων αυτών. Ο τρόπος σύνδεσης της

μεθοδολογίας με την παρουσίαση των αποτελεσμάτων για κάθε μία από τις παραπάνω υπο-ενότητες δίνεται με την παρακάτω σχηματική απεικόνιση.



Διάγραμμα 2.1 Διαγραμματική απεικόνιση σκελετού εργασίας

Στα επόμενα Κεφάλαια 3 και 4, θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων της παρούσας εργασίας. Κάποια αποτελέσματα του παραπάνω διαγράμματος, όπως ο συγκεντρωτικός πίνακας και κάποια γραφήματα ήσσονος σημασίας βρίσκονται στα αντίστοιχα Παραρτήματα στο τέλος αυτής της εργασίας.

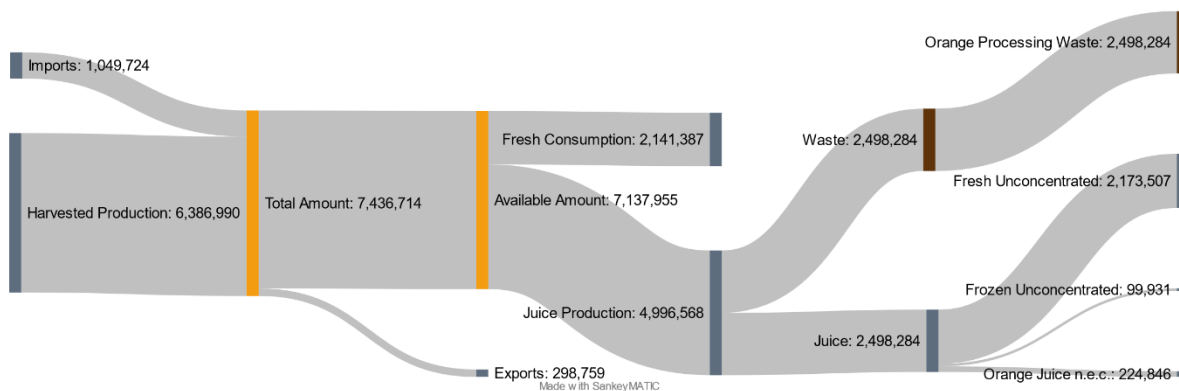
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Με βάση τα εισαγωγικά στοιχεία που περιεγράφηκαν στο 1^ο κεφάλαιο και τη μεθοδολογία του 2^{ου} κεφαλαίου, εξήχθησαν αποτελέσματα που αφορούν την ποσοτικοποίηση των αποβλήτων και τον χαρακτηρισμό τους, τις τεχνολογίες αξιοποίησης τους καθώς και την ανάλυση βιωσιμότητας αυτών ενταγμένες σε ολοκληρωμένα σενάρια αξιοποίησης μέσω βιοδιωλιστηρίων. Μετά από κάθε παρουσίαση πίνακα, γραφήματος ή εικόνας ακολουθεί σχολιασμός/συζήτηση πριν εξαχθούν τα τελικά συμπεράσματα στο επόμενο κεφάλαιο.

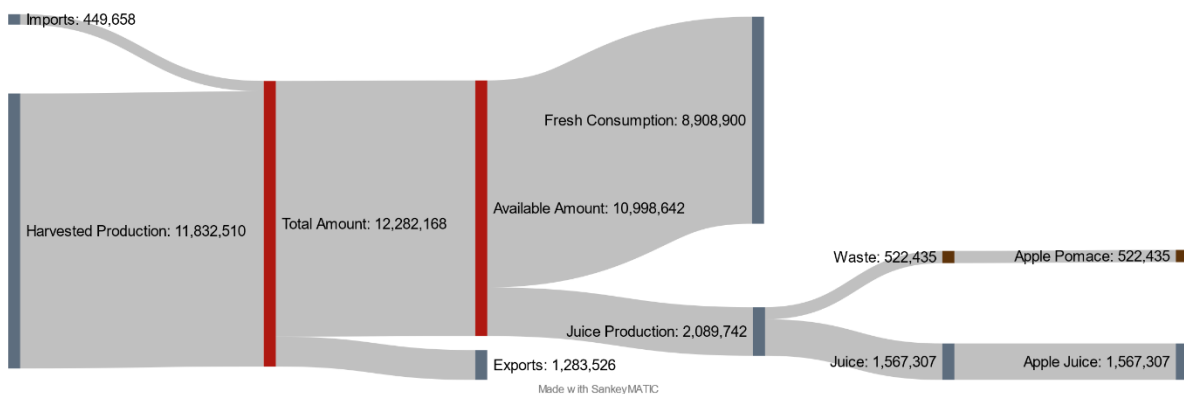
3.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιών

Παρακάτω παρουσιάζονται τα γραφήματα Sankey (Δ 3.1, Δ 3.2) τόσο για τα πορτοκάλια όσο και για τα μήλα, τα οποία οπτικοποιούν την πορεία από την καλλιέργεια έως την παραγωγή αποβλήτων μέσω της διαδικασίας χυμοποίησης τους, ενώ αναγράφονται και τα σχετικά ποσά. Τα στοιχεία αφορούν την Ευρωπαϊκή Ένωση και τη χρονιά 2020.



Πηγή: <https://sankeymatic.com/>

Διάγραμμα 3.1 Ποσοτικοποίηση αποβλήτων πορτοκαλιών σε τόνους (t)



Πηγή: <https://sankeymatic.com/>

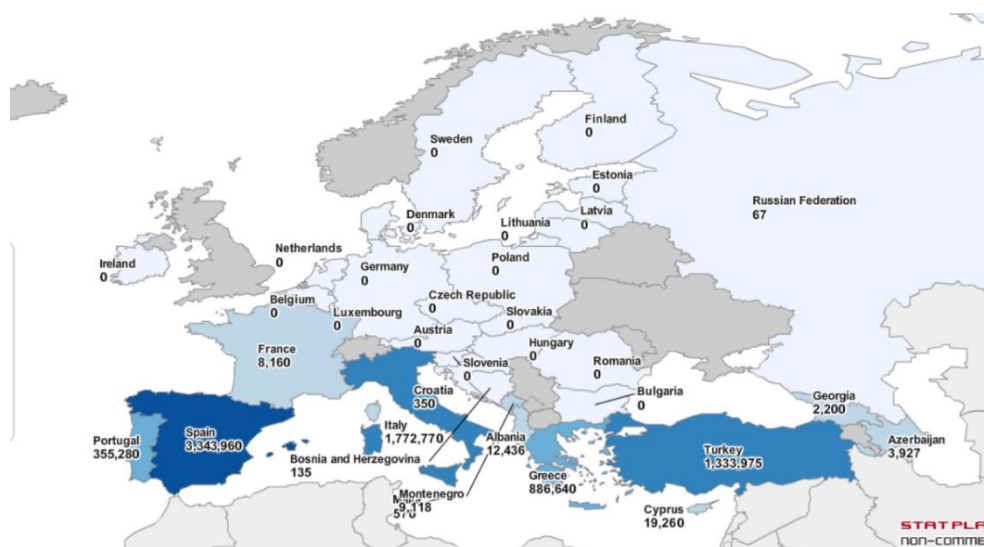
Διάγραμμα 3.2 Ποσοτικοποίηση αποβλήτων μήλων σε τόνους (t)

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3.1 το ποσοστό των πορτοκαλιών που καταλήγουν στη βιομηχανία χυμοποίησης είναι ~67%. Αυτό είναι σύμφωνο τόσο με το ποσοστό που έχει βρεθεί στη βιβλιογραφία (70%) όσο και με την επαλήθευση που έγινε μέσω EUROSTAT όπως περιεγράφηκε στην υποενότητα 2.1. Στα παραπάνω διαγράμματα πρέπει να σημειωθεί ότι έχουν συνυπολογιστεί οι εισαγωγές και εξαγωγές πορτοκαλιών με χώρες εκτός Ευρωπαϊκής Ένωσης. Έτσι, συγκεκριμένα, τη χρονιά 2020, παράχθηκαν περίπου 6,3 εκατομμύρια τόνοι πορτοκαλιών στην Ευρώπη. Συνυπολογίζοντας τις εξαγωγές και τις εισαγωγές, το τελικό ποσό παραγωγής διαθέσιμων πορτοκαλιών είτε προς απευθείας κατανάλωση είτε προς χυμοποίηση είναι περίπου 7,3 εκατομμύρια τόνοι. Η ποσότητα των πορτοκαλιών που καταλήγουν στην βιομηχανία χυμοποίησης είναι σχεδόν 5 εκατομμύρια τόνοι, ενώ από αυτούς περίπου οι μισοί, δηλαδή 2,5 εκατομμύρια τόνοι καταλήγουν ως απόβλητα.

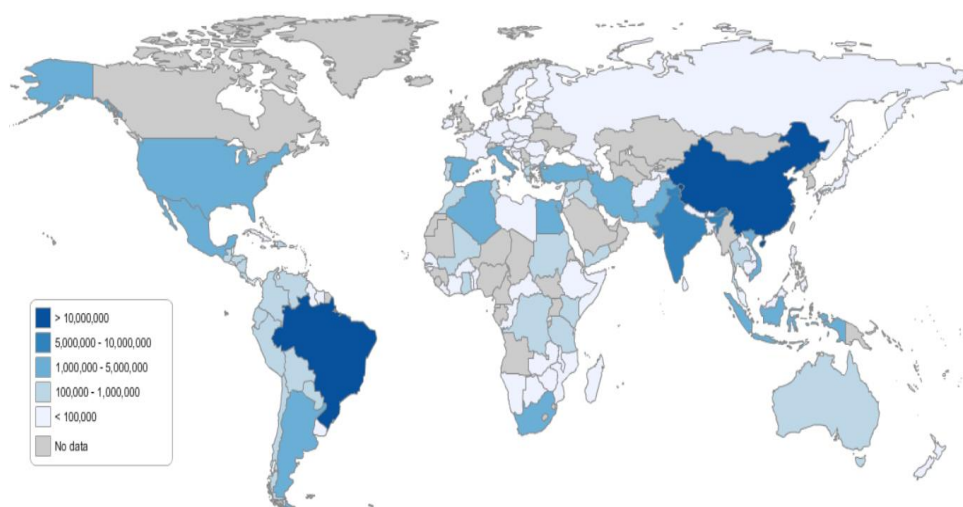
Στο Διάγραμμα 3.2, παρουσιάζεται η αντίστοιχη ανάλυση που έγινε για τα μήλα, μέσω του SankeyMATIC, και μπορεί να εφαρμοστεί για την ποσοτικοποίηση και οπτικοποίηση των ποσοτήτων αποβλήτων της βιομηχανίας τροφίμων, κάθε πρώτη ύλης. Η επιλογή της ενασχόλησης με την περίπτωση των πορτοκαλιών στην παρούσα εργασία έγινε, λόγω του μεγάλου όγκου αποβλήτων που παράγουν, με διαφορά από τις υπόλοιπες πρώτες ύλες, αλλά και της αξίας αξιοποίησής τους. Αξίζει να σημειωθεί, ότι στην Ε.Ε., τα απόβλητα φλούδας πορτοκαλιών είναι κατά πέντε (5) φορές, περισσότερα από τα απόβλητα των μήλων.

Τα παραπάνω στοιχεία που αφορούν στις ποσότητες καλλιεργούμενων πορτοκαλιών, απεικονίζονται γεωγραφικά στις δύο επόμενες εικόνες με τη βοήθεια των στατιστικών

βάσεων EUROSTAT και FAOSTAT και του προγράμματος STATPLANET (statsilk.com/). Η πρώτη γεωγραφική απεικόνιση αφορά τον γεωγραφικό χώρο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ενώ η δεύτερη αφορά τον παγκόσμιο χάρτη. Όπως μπορεί εύκολα να παρατηρήσει κανείς, σε αντιστοιχία με τα όσα αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 1 της εισαγωγής, οι μεγαλύτερες χώρες παραγωγής πορτοκαλιών είναι η Κίνα, η Βραζιλία, η Αμερική, η Ινδία, ενώ για το γεωγραφικό χώρο της Ευρώπης, φαίνεται ότι οι χώρες της Μεσογείου συγκεντρώνουν τις μεγαλύτερες ποσότητες.



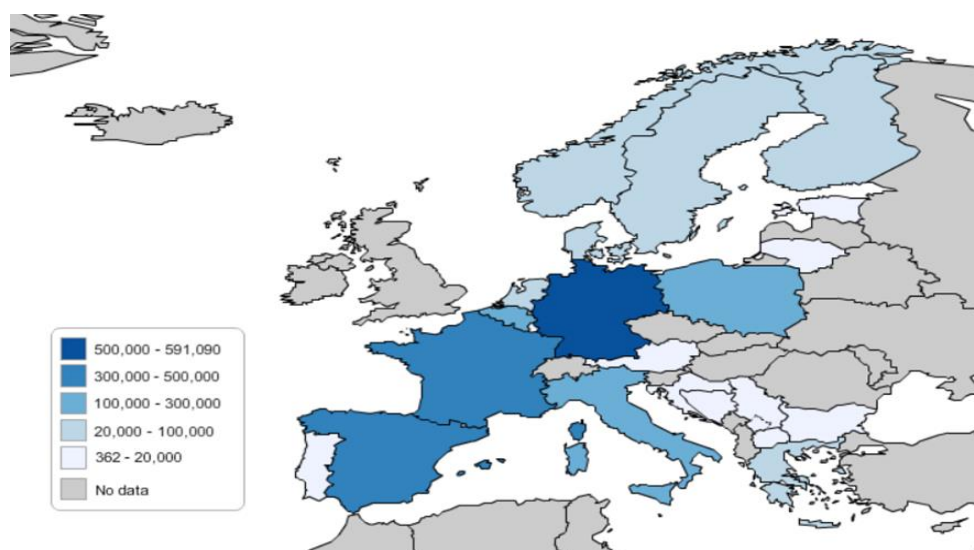
Εικόνα 3.1 Γεωγραφική απεικόνιση παραγόμενων ποσοτήτων πορτοκαλιών στην Ε.Ε. σε τόνους (t)



Εικόνα 3.2 Γεωγραφική απεικόνιση παραγόμενων ποσοτήτων πορτοκαλιών παγκοσμίως σε τόνους (t)

Πηγή: <https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/> / <https://www.statsilk.com/>

Ωστόσο, η ποσότητα των παραγόμενων πορτοκαλιών σε μία χώρα, δε σημαίνει, ταυτόχρονα, ότι η ίδια τα επεξεργάζεται και ως αποτέλεσμα συσσωρεύει και τον όγκο των παραγόμενων αποβλήτων. Στην Εικόνα 3.3, παρουσιάζεται η γεωγραφική απεικόνιση των ποσοτήτων παραγόμενου χυμού πορτοκαλιού σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, για τη χρονιά 2020, με τη βοήθεια της βάσης δεδομένων της EUROSTAT και του ελεύθερου προγράμματος STATPLANET (statslik.com). Αυτός ο δείκτης, μας δίνει, αυτόματα, και τις παραγόμενες ποσότητες αποβλήτων πορτοκαλιών από τη διαδικασία της χυμοποίησης. Οι ποσότητες της παρακάτω γεωγραφικής απεικόνισης, για κάθε χώρα, υποδεικνύουν το ανεπτυγμένο εμπόριο, εντός και εκτός, Ευρωπαϊκής Ένωσης, πορτοκαλιών και άλλων αγαθών. Αυτό δικαιολογεί και την παραγωγή χυμού πορτοκαλιού, από χώρες με μηδενική καλλιέργεια πορτοκαλιών, όπως φαίνεται και στις προηγούμενες εικόνες 3.1, 3.2..



Εικόνα 3.3 Γεωγραφική απεικόνιση παραγόμενων ποσοτήτων χυμού πορτοκαλιού στην Ευρωπαϊκή Ένωση σε λίτρα (1,000 lt)

Πηγή: <https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/> / <https://www.statsilk.com/>

3.3 Χαρακτηρισμός των αποβλήτων πορτοκαλιών

Παρακάτω παρουσιάζεται ο συγκεντρωτικός Πίνακας 3.1 χαρακτηρισμού των αποβλήτων φλούδας πορτοκαλιών, τα οποία παράγονται από τη βιομηχανία χυμοποίησης ή οποιασδήποτε άλλης διαδικασίας επεξεργασίας πορτοκαλιών. Στις δύο τελευταίες στήλες του

Πίνακα 3.1, έχει υπολογιστεί ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση, των τιμών των βιβλιογραφικών αναφορών.

Πίνακας 3.1 Χαρακτηρισμός αποβλήτων φλούδας πορτοκαλιού

Συστατικά	Pathak et al. (2017)	M Ortiz-Sanchez et al. (2021)			Orozco et al. (2014)	Pourbafrani et al. (2010)	M.O.	T.A.
Λιγνίνη	2.88%	5.07%	6.4%	7.52%	2.17%	2.2%	4.37%	±2.2
Κυτταρίνη	9.21%	30.17%	-	37.52%	11.93%	22%	22.16%	±15.36
Ημικυτταρίνη	10.5%	9.35%	-	11.04%	14.46%	11.2%	11.31%	±3.15
Ολοκυτταρίνη	19.71%	39.52%	-	48.56%	26.39%	33.2%	33.47%	±15.09
Πηκτίνη	42.5%	11.18%	7%	23.02%	-	25%	21.74%	±20.76
Συνολικά Σάκχαρα	16.9%	-	-	-	-	22.9%	19.9%	±2
Τέφρα	3.5%	3.61%	7.39%	2.56%	2.82%	3.7%	3.93%	±3.46
Πρωτεΐνη	6.5%	4.86%	-	9.06%	5.97%	6.1%	6.49%	±2.57

Όλες οι τιμές του παραπάνω πίνακα είναι εκφρασμένες σε ποσοστό επί της ξηρής βάσης της πρώτης ύλης, με τρόπο όπως αναφέρθηκε στη μεθοδολογία. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το ποσοστό υγρασίας της φλούδας του πορτοκαλιού κυμαίνεται από 72,5% έως 85% για υγρά απόβλητα και από 10% έως 14% για αποξηραμένα (Zema et al., 2018). Το υψηλό περιεχόμενο σε νερό καθιστά δύσκολη την αποξήρανση της πρώτης ύλης μέσω συμβατικών ή βιομηχανικών μεθόδων. Στον αντίποδα, το χαμηλό ποσοστό λιγνίνης, η οποία προσδίδει αντοχή, στεγανότητα και ακαμψία, σε σχέση με άλλα είδη λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, καθιστά το πορτοκάλι ιδανικό για υδρολυτικές διαδικασίες (με οξύ ή ένζυμα). Ενώ, ακόμα ένα συμπέρασμα που εξάγεται παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα, είναι το υψηλό ποσοστό σε πηκτίνη. Μάλιστα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, είναι σημαντικά υψηλότερο από άλλα είδη λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Η παρουσία της πηκτίνης, πέραν της χρησιμότητάς της ως εξαγωγίμο υψηλής αξίας βιοπροϊόν, είναι πολύ σημαντική λόγω της παραγωγής σακχάρων κατά της υδρόλυση της, γεγονός που σε συνδυασμό με την παραγωγή γλυκόζης κατά την υδρόλυση της κυτταρίνης, καθιστά το πορτοκάλι ιδανική πρώτη ύλη για την παραγωγή αιθανόλης με τη διαδικασία της ζύμωσης.

3.4 Μέθοδοι αξιοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιών

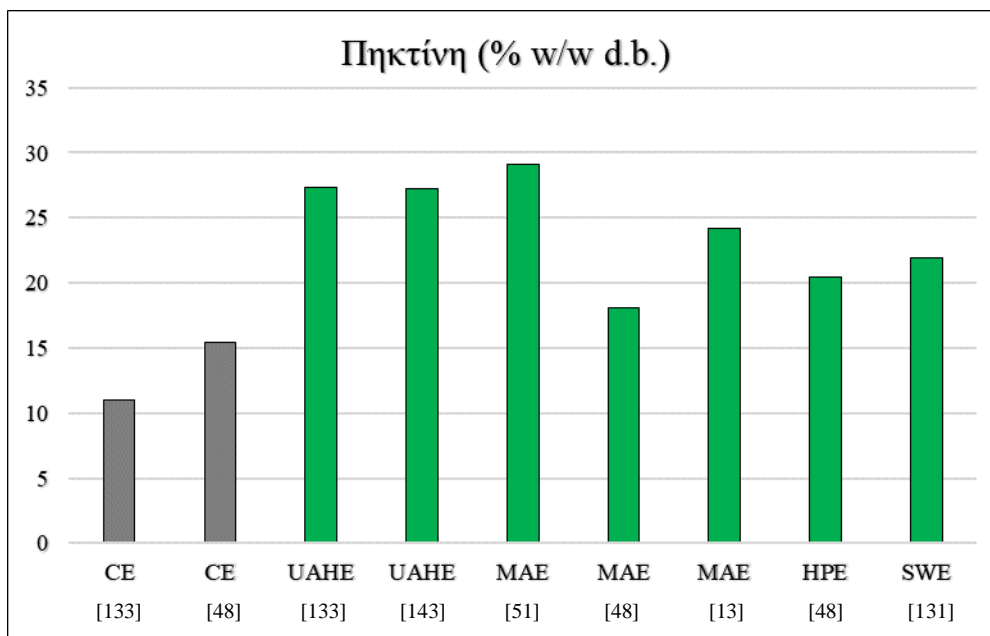
Στην υποενότητα αυτή θα παρουσιαστούν, με μορφή διαγραμμάτων, οι τεχνολογίες αξιοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιών από τη βιομηχανία χυμοποίησης, οι οποίες περιεγράφηκαν στο κεφάλαιο της εισαγωγής, με τις αντίστοιχες αποδόσεις αυτών. Μέσω των διαγραμμάτων αυτών, γίνεται σύγκριση συμβατικών με καινοτόμες τεχνολογίες, αλλά και καινοτόμων μεταξύ τους, με κριτήριο την απόδοση ή την παραγωγικότητά τους. Τέλος, όλες οι πληροφορίες, που αφορούν τις παρακάτω τεχνολογίες, όπως η πρώτη ύλη, το επίπεδο ετοιμότητας της τεχνολογίας αλλά και οι πηγές από τις οποίες αλιεύθηκαν τα αποτελέσματα υπάρχουν στο παράρτημα (Π5, Π6, Π7, Π8, Π9, Π10, Π11).

3.4.1 Τεχνολογίες εκχύλισης βιοπροϊόντων αξίας

Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή τα απόβλητα της επεξεργασίας πορτοκαλιών περιέχουν πολλά υψηλής αξίας συστατικά τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία τροφίμων, καλλυντικών, φαρμάκων ή και για οικιακή χρήση. Τα σημαντικότερα, και αυτά που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία είναι η πηκτίνη, οι φαινολικές ενώσεις και τα αιθέρια έλαια.

Πηκτίνη

Στο παρακάτω Διάγραμμα 3.3 γίνεται σύγκριση των τεχνολογιών εκχύλισης της πηκτίνης με κριτήριο την απόδοση τους, εκφρασμένη σε ποσοστό επί τοις εκατό της ξηρής μάζας της πρώτης ύλης. Κάθε ράβδος αντιστοιχεί σε μία τεχνολογία και μια ξεχωριστή μελέτη, για αυτό και παρουσιάζονται πάνω από μία φορά οι ίδιες τεχνολογίες. Οι συμβατικές μέθοδοι απεικονίζονται με γκρι χρώμα, ενώ οι καινοτόμες με πράσινο. Στο κάτω μέρος του διαγράμματος, αναγράφεται, με αριθμό, η αντίστοιχη βιβλιογραφική αναφορά. Οι διάφορες μέθοδοι που φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα έχουν αναλυθεί στην εισαγωγή, ενώ πλήρεις πληροφορίες βρίσκονται στο παράρτημα Π5.



Διάγραμμα 3.3 Απόδοση τεχνολογιών εκχύλισης πηκτίνης

CE: conventional extraction (συμβατική εκχύλιση), **UAHE:** ultrasound assisted heating extraction (εκχύλιση με υπερήχους), **MAE:** microwave assisted extraction (εκχύλιση με μικροκύματα), **HPE:** high pressure extraction (εκχύλιση υψηλής πίεσης), **SWE:** supercritical water extraction (εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά), **d.b.:** dry basis

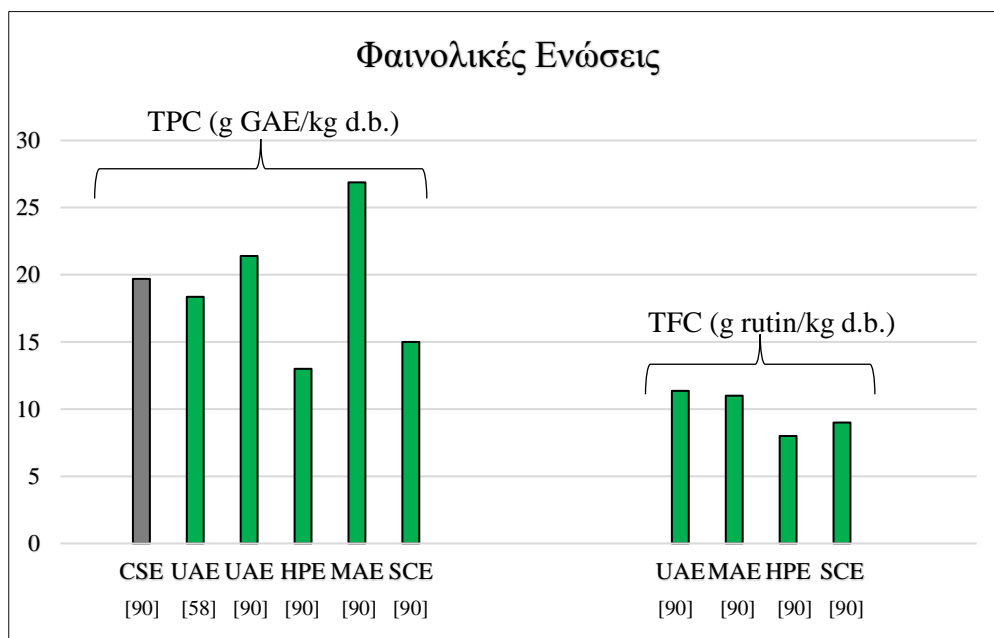
Όπως είναι εύκολα αντιληπτό, οι καινοτόμες τεχνολογίες έχουν σημαντικά υψηλότερη απόδοση από τις συμβατικές μεθόδους. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αυτό συνδυάζεται με μικρότερους χρόνους εκχύλισης, το οποίο συνεπάγεται μικρότερο κόστος, αλλά και μικρότερη δαπάνη υλικών και ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, όπως αναφέρεται στη μελέτη των Wang et al. (2015), [133], οι οποίοι μελέτησαν την εκχύλιση πηκτίνης από τη φλούδα του γκρέιπφρουτ, η εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους, (Ultrasound-assisted Heating Extraction, UAHE) είχε μεγαλύτερη απόδοση κατά 16,34% έναντι της συμβατικής (Conventional Extraction, CE), σε χαμηλότερη κατά 13,3 °C και κατά 37,38% λιγότερο χρόνο. Ακόμα, οι τρεις (3) μελέτες της εκχύλισης πηκτίνης υποβοηθούμενης με μικροκύματα (Microwave-Assisted Extraction, MAE), παρ' ότι αναφέρονται στην ίδια πρώτη ύλη (φλούδα πορτοκαλιού), εντούτοις παρουσιάζουν διαφορετικές αποδόσεις, λόγω των διαφορετικών συνθηκών των πειραμάτων. Συγκεκριμένα, οι Hosseini et al. (2016) [51], ανέκτησαν το μεγαλύτερο ποσοστό πηκτίνης (29,1% w/w d.b.) σε pH 1,5 και ισχύ 700W για 3 λεπτά, ενώ οι Boukroufa et al. (2015) [13], ανέκτησαν το μεγαλύτερο ποσοστό πηκτίνης (24,2% w/w d.b.) με ισχύ 500W για 3 λεπτά. Οι Guo et al. (2012) [48], σύγκριναν την απόδοση εκχύλισης πηκτίνης με συμβατική μέθοδο, υποβοηθούμενη με μικροκύματα και εκχύλιση υψηλής

πίεσης (High Pressure Extraction, HPE). Όπως προέκυψε, η εκχύλιση με υψηλή πίεση 500MPa, θερμοκρασία 55 °C και χρόνο πίεσης 10 λεπτά, απέδωσε υψηλότερα (20,44% ± 0,64 w/w d.b.), έναντι της συμβατικής μεθόδου (15,47% ± 0,26 w/w d.b.), και της εκχύλισης με μικροκύματα (18,13% ± 0,23 w/w d.b.). Τέλος, οι Wang et al. (2014) [131], χρησιμοποίησαν τη μέθοδο του υπερκρίσιμου νερού, (Subcritical Water Extraction, SWE) για την εκχύλιση της πηκτίνης από απόβλητα φλούδας εσπεριδοειδών, η οποία απέδωσε (21,95% w/w d.b.). Αξίζει να σημειωθεί, ότι, κατά την βιβλιογραφική ανασκόπηση αυτών των τεχνολογιών, παρατηρήθηκε πληθώρα εργασιών που εξετάζουν τις ιδανικές συνθήκες εκχύλισης και την απόδοση τους. Το επίπεδο ετοιμότητας των καινοτόμων αυτών τεχνολογιών, είναι μικρό (κυρίως εργαστηριακή ή πιλοτική κλίμακα) καθώς οι πηγές που αναφέρονταν σε βιομηχανική κλίμακα αφορούσαν κυρίως συμβατικές μεθόδους.

Φαινολικές Ενώσεις

Στο παρακάτω Διαγράμματα 3.4 παρουσιάζεται η σύγκριση συμβατικών και καινοτόμων τεχνολογιών εκχύλισης φαινολικών ενώσεων, με κριτήριο την απόδοση τους. Συγκεκριμένα παρουσιάζεται η απόδοση των τεχνολογιών εκφρασμένη σε συνολικό φαινολικό περιεχόμενο (Total Phenolic Content, TPC) και σε συνολικό περιεχόμενο φλαβονοειδών (Total Flavonoid Content, TFC). Το μεν πρώτο μετράται σε γραμμάρια (g) γαλλικού οξέος ανά κιλό (kg) ξηρής μάζας και το δεύτερο σε γραμμάρια (g) ρουτίνης (rutin) ανά κιλό (kg) ξηρής μάζας. Με γκρι χρώμα παρουσιάζονται οι συμβατικές τεχνολογίες εκχύλισης και με πράσινο, οι καινοτόμες. Αναλυτικές πληροφορίες για τις βιβλιογραφικές αναφορές βρίσκονται στο παράρτημα Π6, ενώ κάτω από κάθε ράβδο των διαγραμμάτων παρουσιάζεται ο αντίστοιχος αριθμός.

Όπως φαίνεται στο παρακάτω Διάγραμμα 3.4, από τις καινοτόμες τεχνολογίες που ανιχνεύθηκαν στη βιβλιογραφία της παρούσας εργασίας και αφορούν στο συνολικό φαινολικό περιεχόμενο TPC, μόνο η εκχύλιση με υπερήχους και μικροκύματα, όπως παρουσιάζονται στην μελέτη των M'hiri et al. (2015) [90], αποδίδουν περισσότερο από τη συμβατική μέθοδο εκχύλισης με διαλύτη αιθανόλη.



Διάγραμμα 3.4 Απόδοση τεχνολογιών εκχύλισης φαινολικών ενώσεων

CSE: conventional solvent extraction (συμβατική εκχύλιση με διαλύτη), **UAE:** ultrasound assisted extraction (εκχύλιση με υπερήχους), **MAE:** microwave assisted extraction (εκχύλιση με μικροκύματα), **HPE:** high pressure extraction (εκχύλιση υψηλής πίεσης), **SCE:** supercritical CO₂ extraction (εκχύλιση με υπερκρίσιμο CO₂), **d.b.:** dry basis (ξηρή μάζα)

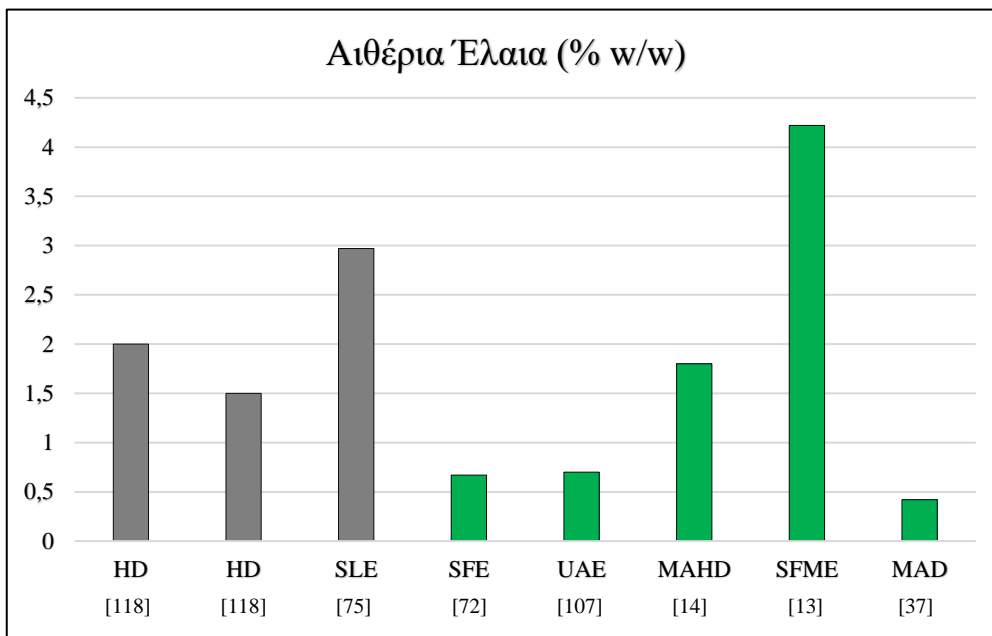
Συγκεκριμένα, με τη μέθοδο των υπερήχων (Ultrasound-Assisted Extraction, UAE) και συνθήκες ισχύος 125W, θερμοκρασία 35 °C και χρόνο 30 λεπτά, οι M'hiri et al. (2015), πέτυχαν απόδοση 21,4 g GAE/kg d.b., ενώ οι Khan et al. (2010) [58], με ισχύ 150W και θερμοκρασία 40 °C πέτυχαν απόδοση 18,36 g GAE/kg d.b., σε χρόνο τρεις φορές λιγότερο από την συμβατική μέθοδο εκχύλισης. Ακόμα σύμφωνα με τους M'hiri et al. (2015), όσο αφορά και στο συνολικό περιεχόμενο φλαβονοειδών και στο συνολικό φαινολικό περιεχόμενο, η μέθοδος υπερκρίσιμου CO₂, αποδίδει λιγότερο από κάθε άλλη τεχνολογία, η εκχύλιση με μικροκύματα (Microwave-Assisted Extraction, MAE) αποδίδει περισσότερο από όλες στον λιγότερο χρόνο και η μέθοδος εκχύλισης με υψηλή πίεση (High Pressure Extraction, HPE) αποδείχτηκε ότι αυξάνει τις αντιοξειδωτικές ιδιότητες των φαινολών χωρίς να έχει εντυπωσιακά αποτελέσματα στην απόδοση.

Ακόμα, όσο αφορά στα επιμέρους φλαβονοειδή, οι M'hiri et al. (2015) [90], πέτυχαν στην υψηλότερη απόδοση στην εκχύλιση εσπεριδίνης (9,289 g/kg d.b.) με την τεχνολογία της εκχύλισης με μικροκύματα (200W), και της ναριφουτίνης (0,363 g/kg d.b.) με την τεχνολογία εκχύλισης με υπερήχους (100W). Οι Khan et al., 2010 [58], συνέκριναν της μέθοδο

εκχύλισης με υπερήχους με τη συμβατική μέθοδο εκχύλισης για τα φλαβονοειδή εσπεριδίνη και ναρινγίνη. Για τη μεν πρώτη τα αποτελέσματα, με την μέθοδο υπερήχων, έδειξαν απόδοση 10,26 γραμμάρια (g) ανά κιλό (kg) ξηρής βάσης, έναντι 7,235 g/kg d.b. με τη συμβατική μέθοδο, ενώ για την δεύτερη, 3,515 g/kg d.b. και 2,545 g/kg d.b. αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο χρόνος για την μέθοδο εκχύλισης με υπερήχους ήταν κατά τέσσερις φορές λιγότερος σε σχέση με την συμβατική μέθοδο, κάτι που συμβαδίζει με τα αποτελέσματα των Giannuzo et al. (2003), οι οποίοι πέτυχαν ίδια ή καλύτερη απόδοση με την ίδια μέθοδο έναντι της συμβατικής με συσκευή Soxhlet σε 45 λεπτά έναντι 8 ωρών.

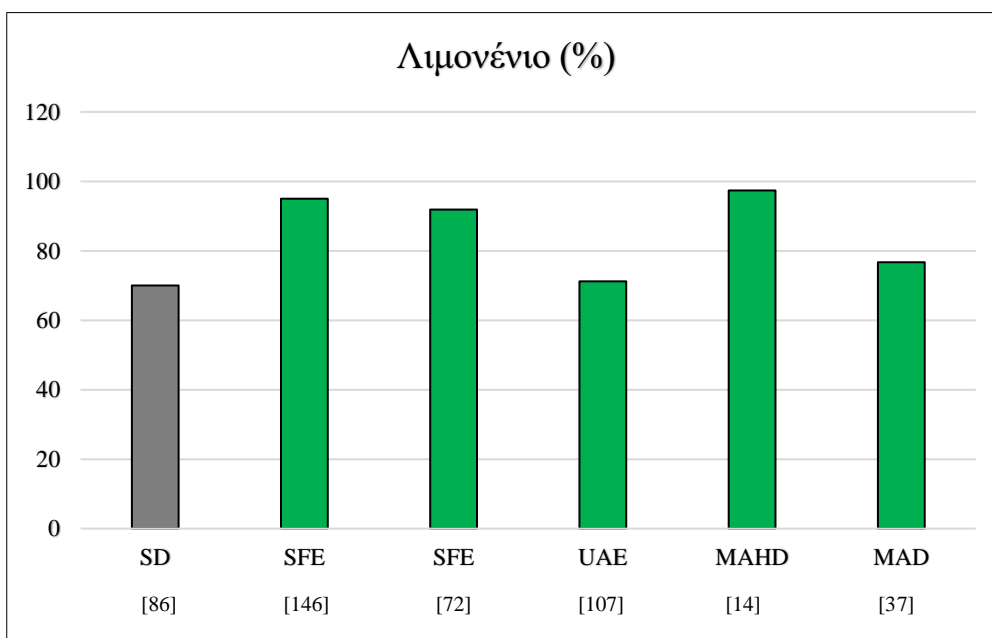
Αιθέρια Έλαια

Όσον αφορά στα αιθέρια έλαια, παρακάτω παρουσιάζονται δύο διαγράμματα (3.5, 3.6). Το πρώτο αφορά τις τεχνολογίες εκχύλισης, συμβατικές και καινοτόμες, των αιθέριων ελαίων, συνολικά, από τη φλούδα πορτοκαλιών, ενώ το δεύτερο αφορά στην περιεκτικότητα τους σε λιμονένιο, ως του πιο σημαντικού συστατικού τους στα εσπεριδοειδή. Στις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης των παρακάτω διαγραμμάτων περιλαμβάνονται η απόσταξη με ατμό (Steam Distillation, SD), η υδρο-απόσταξη (Hydro-Distillation, HD), και η εκχύλιση στερεού-υγρού (Solid-Liquid Extraction, SLE), με γκρι χρώμα. Στις καινοτόμες μεθόδους, περιλαμβάνονται η επιταχυνόμενη εκχύλιση με μικροκύματα (Microwave Accelerated Distillation, MAD), η υποβοηθούμενη με μικροκύματα εκχύλιση και υδρο-απόσταξη (Microwave-Assisted Hydro-Distillation, MAHD), η εκχύλιση με μικροκύματα χωρίς διαλύτη (Solvent-Free Microwave Extraction, SFME), η εκχύλιση με υπερήχους (Ultrasound-Assisted Extraction, UAE) και η εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά (Supercritical Fluid Extraction, SFE). Αξίζει να σημειωθεί, ότι, οι μέθοδοι εκχύλισης αιθέριων ελαίων, σχετίζονται, στο επίπεδο της προεπεξεργασίας, με την παραγωγή βιοπροϊόντων βιολογικών διεργασιών που θα αναλυθούν παρακάτω. Ενώ, αναλυτικές πληροφορίες για τις μελέτες των αιθέριων ελαίων βρίσκονται στο παράρτημα Π7.



Διάγραμμα 3.5 Απόδοση τεχνολογιών εκχύλισης αιθερίων ελαίων

HD: hydro-distillation (υδροαπόσταξη), **SLE:** solid-liquid extraction (εκχύλιση στερεού υγρού), **UAE:** ultrasound assisted extraction (εκχύλιση με υπερήχους), **MAD:** microwave accelerated distillation (επιταχυνόμενη απόσταξη με μικροκύματα), **MAHD:** microwave assisted hydro-distillation (υδροαπόσταξη υποβοηθούμενη με μικροκύματα), **SFE:** supercritical fluid extraction (εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά), **SFME:** solvent free microwave extraction (εκχύλιση με μικροκύματα απουσία διαλύτη), **d.b.:** dry basis (ξηρή μάζα)



Διάγραμμα 3.6 Απόδοση τεχνολογιών εκχύλισης λιμονένιου

SD: steam distillation (ατμο-απόσταξη), **UAE:** ultrasound assisted extraction (εκχύλιση με υπερήχους), **MAD:** microwave accelerated distillation (επιταχυνόμενη απόσταξη με μικροκύματα), **MAHD:** microwave assisted hydro-distillation (υδροαπόσταξη υποβοηθούμενη με μικροκύματα), **SFE:** supercritical fluid extraction (εκχύλιση με υπερκρίσιμα ρευστά), **EO:** essential oil (αιθέριο έλαιο)

Όπως μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί στο Διάγραμμα 3.5, μόνο η τεχνολογία της εκχύλισης αιθερίων ελαίων με μικροκύματα χωρίς διαλύτη (Solvent-Free Microwave Extraction, SFME) αποδίδει υψηλότερα από τις συμβατικές μεθόδους. Όλες οι υπόλοιπες καινοτόμες μέθοδοι αποδίδουν το ίδιο ή χαμηλότερα. Συγκεκριμένα, οι Sharma & Vashist (2015) [118], υπολόγισαν την απόδοση εκχύλισης αιθερίων ελαίων σε λεμόνια και πορτοκάλια με τη μέθοδο της υδρο-απόσταξης και εκτίμησαν την μεν πρώτη σε 1,5% w/w d.b. και τη μεν δεύτερη σε 2% w/w d.b.. Η υψηλότερη απόδοση συμβατικής μεθόδου καταγράφεται από τους Lopresto et al. (2019) [75], οι οποίοι αναφέρουν απόδοση εκχύλισης αιθερίων ελαίων 2,97% w/w d.b., με την μέθοδο της εκχύλισης στερεού υγρού με τη συσκευή Soxhlet (Solid-Liquid Extraction, SLE). Όσον αφορά στις καινοτόμες μεθόδους, οι Boukroufa et al. (2015) [13], ανέφεραν την υψηλότερη απόδοση (4,22 % w/w d.b.) με μία μέθοδο εκχύλισης με μικροκύματα απουσία διαλύτη, και την συνέκριναν με μία συμβατική μέθοδο ατμό-απόσταξης, παρατηρώντας 93% οικονομία χρόνου έναντι αυτής. Τέλος, οι Ferhat et al. (2007) [37], αναφέρθηκαν σε ακόμα μία καινοτόμο μέθοδο εκχύλισης επιταχυνόμενης με μικροκύματα, απουσία διαλύτη, (Microwave Accelerated Extraction, MAD), η οποία παρ' ότι αποδίδει λιγότερο, από τις τεχνολογίες που παρουσιάζονται στο διάγραμμα 3.5, εντούτοις, αναφέρουν ότι, έχει και αυτή πολύ μικρότερους χρόνους εκχύλισης και μικρότερο κόστος έναντι των συμβατικών μεθόδων, ενώ διατηρεί τις αντιμικροβιακές ιδιότητες των αιθερίων ελαίων καθώς και το άρωμά τους.

Όσον αφορά στις μελέτες που αποσκοπούν στο να προσδιορίσουν, πέραν της απόδοσης εκχύλισης αιθερίων ελαίων, και την σύστασή τους σε λιμονένιο, φαίνεται ότι δεν υπάρχει σαφής ανωτερότητα στην απόδοση των καινοτόμων τεχνολογιών έναντι των συμβατικών. Συγκεκριμένα, οι Martin et al. (2010) [86], υπολόγισαν την απόδοση της συμβατικής μεθόδου της ατμό-απόσταξης (Steam Distillation, SD), στο 70% για διάρκεια περίπου μίας ώρας, αποτέλεσμα που συμβαδίζει και με άλλες βιβλιογραφικές αναφορές, σε επίπεδο απόδοσης και χρόνου. Οι Yasumoto et al. (2015) [146] και Liu et al. (2014) [72], αναφέρονται στην μέθοδο εκχύλισης με υπερκρίσιμο CO₂, με τους μεν πρώτους να αναφέρουν απόδοση λιμονένιου στο 95% των αιθερίων ελαίων σε συνθήκες 10Mpa και 60 °C, και τους δεύτερους να συγκρίνουν την απόδοση της καινοτόμου τεχνολογίας (91,88%) με εκείνη της ατμό-απόσταξης (84,05%). Οι Bustamante et al. (2017) [14], εξέτασαν τις ιδανικές συνθήκες της μεθόδου υδρο-απόσταξης υποβοηθούμενης με μικροκύματα (Microwave-Assisted Hydro-Distillation, MAHD), και βρήκαν ότι η απόδοση του λιμονένιου

(97,38%) μεγιστοποιείται εφαρμόζοντας έναν κύκλο ισχύος 785W για 5 λεπτά, ακολουθούμενο από έναν κύκλο ισχύος 250W για 15 λεπτά διατηρώντας την πίεση σταθερή στα 300mbar. Τέλος, οι Ferhat et al. (2006) [37] και Pingret et al. (2014) [107], αναφέρονται σε ακόμα δύο καινοτόμες μεθόδους, με χαμηλότερες αποδόσεις. Η μεν πρώτη αφορά την επιταχυνόμενη εκχύλιση με μικροκύματα (Microwave Accelerated Extraction, MAE) με απόδοση 76,7% και η δεύτερη αφορά την υποβοηθούμενη με υπερήχους εκχύλιση (Ultrasound-Assisted Extraction, UAE) με απόδοση 71,2%.

Εκείνο που μπορεί να εκτιμηθεί, είναι ότι, οι καινοτόμες τεχνολογίες, μπορεί να υπερέχουν έναντι των συμβατικών σε επίπεδο, κατανάλωσης ενέργειας και χρόνου, για αυτό και χαρακτηρίζονται περιβαλλοντικά φιλικές, όχι όμως και σε επίπεδο κόστους, λόγω της απλοϊκότητας και βιομηχανικής βελτιστοποίησης των συνθηκών των συμβατικών μεθόδων. Στην παρούσα περίπτωση εξετάζεται κάθε τεχνολογία με κριτήριο την απόδοση της, η οποία δεν αποτελεί το μοναδικό κριτήριο αξιολόγησης μίας μεθόδου ως «πράσινης» ή καινοτόμου.

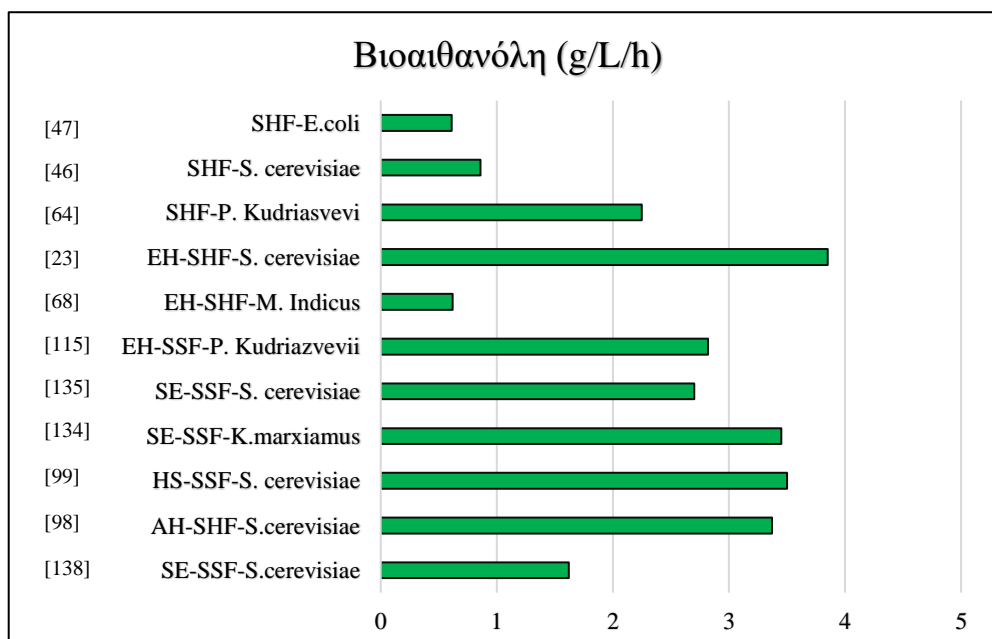
3.4.2 Τεχνολογίες βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων

Στην υποενότητα 3.4.2 θα παρουσιαστούν και θα εκτιμηθούν τεχνολογίες παραγωγής βιοαιθανόλης, βιοαερίου, βιοχημικών και ενζύμων, οι οποίες περιεγράφηκαν στην εισαγωγή, με βάση της απόδοσης τους, όπως αυτή προκύπτει από μελέτες που αναλύθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας με τρόπο που αναλύθηκε στη μεθοδολογία.

Βιοαιθανόλη

Η παρουσία σακχάρων και η μικρή περιεκτικότητα λιγνίνης στα απόβλητα της φλούδας του πορτοκαλιού, αποτελούν, όπως έχει προαναφερθεί, καλό δείκτη για τη χρήση του αποβλήτου ως βάση για παραγωγή προϊόντων με ζύμωση, όπως η αιθανόλη. Παρακάτω παρουσιάζεται το Διάγραμμα 3.7 που συγκρίνει διαφορετικές μελέτες μεταξύ τους, οι οποίες χρησιμοποιούν διαφορετικές μεθόδους προεπεξεργασίας, για την απομάκρυνση των αιθέριων ελαίων, διαφορετικούς τύπους ζύμωσης με διαφορετικούς μικροοργανισμούς, στη βάση της

παραγωγικότητας αιθανόλης, δηλαδή εκφρασμένης σε γραμμάρια ανά λίτρο υδρολύματος αποβλήτου φλούδας πορτοκαλιού (ΑΦΠ), ανά ώρα (g/L/h). Τα παραπάνω συνολικά στοιχεία σε μορφή πίνακα βρίσκονται στο παράρτημα Π8.



Διάγραμμα 3.7 Απόδοση τεχνολογιών παραγωγής βιοαιθανόλης

SHF: separated hydrolysis & fermentation (διακριτή υδρόλυση και ζύμωση), **SSF:** simultaneous saccharification & fermentation (ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση), **EH:** enzymatic hydrolysis (ενζυμική υδρόλυση), **AH:** acid hydrolysis (υδρόλυση με οξύ), **SE:** steam explosion (έκρηξη ατμού)

Η επιτυχία μιας διεργασίας ζύμωσης έγκειται σε πολλούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, το pH, το υπόστρωμα, η ανασταλτική δράση διάφορων συστατικών και άλλα. Στην συγκεκριμένη ζύμωση αποβλήτων πορτοκαλιών, η ανασταλτική δράση του λιμονένιου, απαιτεί την προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και για απομάκρυνση αυτού αλλά και για την καλύτερη προετοιμασία αυτής στην περίπτωση της ενζυμικής υδρόλυσης. Ακόμα πολύ σημαντικό ρόλο στην απόδοση της ζύμωσης παίζει η επιλογή του μικροοργανισμού, στη βάση της ικανότητας του να ανταπεξέρχεται σε υψηλές θερμοκρασίες, στην ανασταλτική δραστηριότητα των αιθερίων ελαίων και στην ικανότητα του να ζυμώνει πολλαπλά σάκχαρα (πεντόζες, εξόζες).

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3.7 την μεγαλύτερη παραγωγικότητα παρουσιάζουν οι ζυμώσεις με τον μύκητα *S. Cerevisiae*. Συγκεκριμένα, οι Choi et al. (2013) [23], αναφέρουν

την υψηλότερη παραγωγικότητα βιοαιθανόλης (3,85 g/L/h), εφαρμόζοντας τη διαδικασία της ζύμωσης στους 30 °C, pH 5.0 και χρόνο 12 ωρών μετά από ενζυμική υδρόλυση. Ωστόσο, όλοι οι γνωστοί μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται αναστέλλονται από το λιμονένιο, εκτός από τον *Pichia kudriavzevii* που παρουσιάζει ένα επίπεδο ανοχής. Οι Sandhu et al. (2012) [115], πραγματοποίησαν ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση σε θερμοκρασία 40°C και χρόνο 12 ωρών, με το μικροοργανισμό *Pichia kudriavzevii* και πέτυχαν παραγωγικότητα 2.82 g/L/h. Ανάμεσα στις μεθόδους προεπεξεργασίας, πριν την υδρόλυση, μεγαλύτερη απόδοση στην απομάκρυνση του λιμονένιου και εν τέλη στην παραγωγή αιθανόλης φαίνεται να έχει η υδροθερμική μέθοδος, ακολουθούμενη από την εκτόνωση ατμού και την όξινη υδρόλυση. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μελέτες των Oberoi et al. (2011) [99], και Widmer et al. (2009) [134], οι οποίες αναφέρουν υψηλή παραγωγικότητα βιοαιθανόλης. Η πρώτη αναφέρει συγκέντρωση βιοαιθανόλης 42 g/l και παραγωγικότητα 3,50 g/L/h, μετά από ενζυμική υδρόλυση και ζύμωση με τον μύκητα *S. Cerevisiae* σε 37 °C και χρόνο 12 ωρών, ενώ η δεύτερη αναφέρει παραγωγικότητα βιοαιθανόλης 3,45 g/L/h, μετά από προεπεξεργασία με έκρηξη ατμού και ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση με τον μικροοργανισμό *K. Marxianus*. Τέλος, στο επίπεδο της μεθόδου ζύμωσης, ταυτόχρονης (Simultaneous Saccharification & Fermentation, SSF) ή διακριτής (Separated Hydrolysis & Fermentation, SHF), δεν φαίνεται να υπάρχει συσχέτιση με την παραγωγικότητα βιοαιθανόλης.

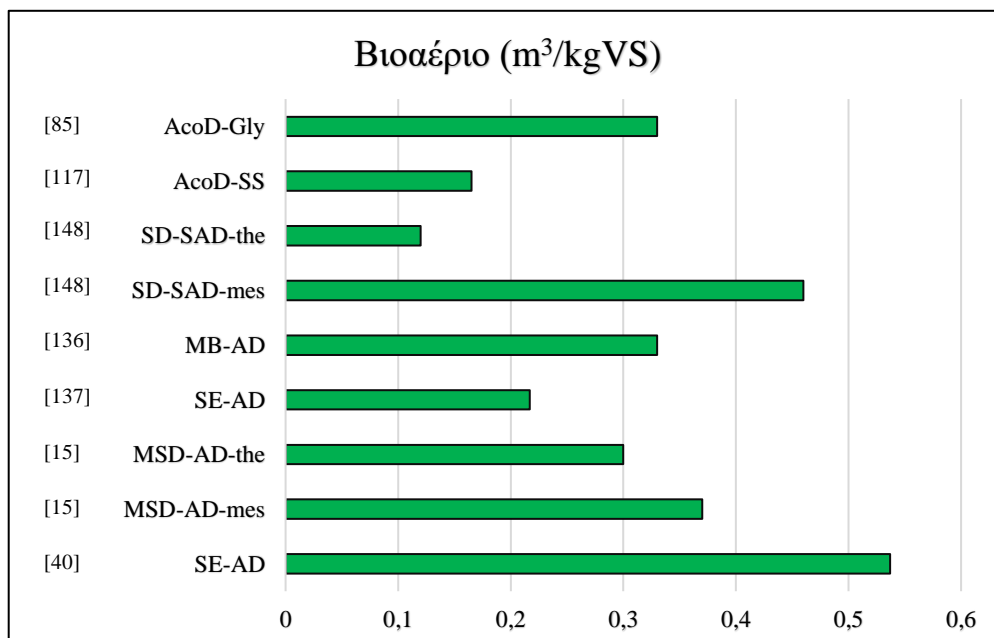
Βιοαέριο

Παρακάτω στο Διάγραμμα 3.8 θα παρουσιαστεί η απόδοση διαφορετικών διαδικασιών αναερόβιας χώνευσης, στο επίπεδο τόσο της ίδιας της διαδικασίας όσο και στο στάδιο της προεπεξεργασίας. Η απόδοση είναι εκφρασμένη σε κυβικά μέτρα ανά κιλό πτητικών στερεών (m³/kgVS). Πληροφορίες για τις μελέτες από τις οποίες αλιεύθηκαν τα αποτελέσματα και την προέλευση της πρώτης ύλης βρίσκονται στο παράρτημα Π9.

Όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα, οι μεγαλύτερες αποδόσεις βιοαερίου παράγονται μετά από προεπεξεργασία με ατμό, για την απομάκρυνση του λιμονένιου, από μεσόφιλα βακτήρια. Για παράδειγμα, οι Forgacs et al. (2011) [40], οι οποίοι με έκρηξη ατμού (steam explosion, SE) απομάκρυναν το λιμονένιο 94,3% και πέτυχαν απόδοση παραγωγής

βιομεθανίου 0,537 m³/kg VS. Όσον αφορά στη διάκριση μεσόφιλων και θερμοφίλων συνθηκών, η απόδοση παραγωγής βιοαερίου φαίνεται να είναι υψηλότερη σε μεσόφιλες συνθήκες, όπως συμβαίνει στη μελέτη των Zema et al. (2018) [148] και Calabro et al. (2016) [15]. Στη μεν πρώτη, η απόδοση σε μεσόφιλες συνθήκες είναι 0.46 m³/kgVS και σε θερμοφιλες 0.12 m³/kg VS μετά από απόσταξη με ατμό (Steam Distillation, SD) ως προεπεξεργασία και αναερόβια χώνευση, ενώ στη δεύτερη, η απόδοση σε μεσόφιλες συνθήκες είναι 0.37 m³/kg VS και σε θερμοφιλες 0.30 m³/kg VS, μετά από διάχυση ατμού με μικροκύματα (Microwave Steam Diffusion, MSD) και αναερόβια χώνευση.

Στη βιβλιογραφία έχουν εξεταστεί πολλές διαφορετικές μέθοδοι απομάκρυνσης του λιμονένιου. Εξαιτίας της οικονομικά και ενεργειακά ασύμφορης διαδικασίας εκχύλισης αιθέριων ελαίων με τους παραπάνω τρόπους, έχει αναπτυχθεί η τεχνολογία της αναερόβιας συγχώνευσης με άλλα υλικά, όπως γλυκερόλη, λυματολάσπη, κοπριά και φύκη, όπως στις μελέτες των Martin et al. (2010) [85] και Serrano et al. (2014) [117], που πραγματοποίησαν συν-χώνευση με γλυκερόλη και λυματολάσπη αντίστοιχα. Αν και σε επίπεδο απόδοσης φαίνεται να υστερεί έναντι άλλων μεθόδων, εντούτοις αποτελεί την πιο βιώσιμη ως τώρα λύση για την παραγωγή βιοαερίου από απόβλητα εσπεριδοειδών.



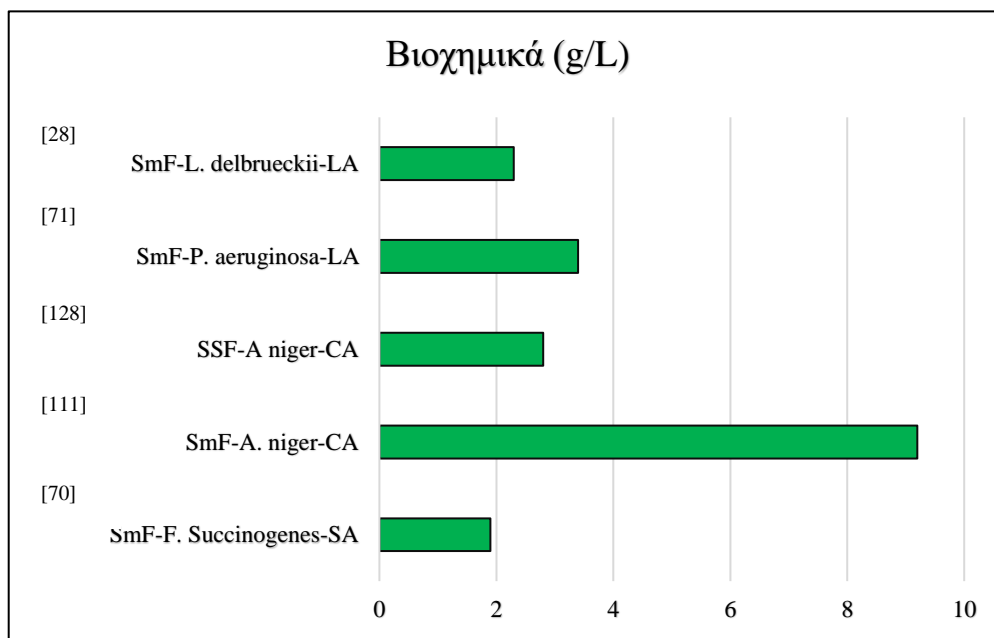
Διάγραμμα 3.8 Απόδοση τεχνολογιών παραγωγής βιοαερίου

AD: anaerobic digestion (αναερόβια χώνευση), **AcoD:** anaerobic co-digestion (αναερόβια συγχώνευση), **SAD:** semicontinuous anaerobic digestion (ημισυνεχής αναερόβια χώνευση), **MB:** membrane bioreactor (μεμβρανικός βιοαντιδραστήρας), **MSD:** microwave steam diffusion (διάχυση ατμού με μικροκύματα), **SS:** sewage sludge (λυματολάσπη), **SE:** solvent extraction (εκχύλιση με διαλύτη), **SD:** steam distillation (απόσταξη με ατμό), **Gly:** glycerol (γλυκερόλη), **mes:** mesophile (μεσόφιλο), **the:** thermophile (θερμόφιλο)

Βιοχημικά

Στο Διάγραμμα 3.9 παρουσιάζονται οι αποδόσεις των μεθόδων παραγωγής βιοχημικών, ανάμεσα στα οποία τα πιο σημαντικά είναι το κιτρικό οξύ, το σουκινικό οξύ και το γαλακτικό οξύ, εκφρασμένες σε γραμμάρια ανά λίτρο υδρολύματος αποβλήτου φλούδας πορτοκαλιού (ΑΦΠ) (g/L).

Η απουσία μεγάλου αριθμού μελετών που εξετάζουν την απόδοση ζυμωτικών διαδικασιών προς παραγωγή βιοχημικών, δεν βοηθάει στην καλύτερη σύγκριση και αξιολόγηση τόσο σε επίπεδο διαδικασίας όσο και σε επίπεδο επιλογής μικροοργανισμών για την πραγματοποίηση αυτής. Κυριότερες μέθοδοι ζύμωσης ενζυμικού υδρολύματος φλούδας πορτοκαλιού είναι η ζύμωση «βύθισης» ή «submerged fermentation, SmF» και η ζύμωση στερεής φάσης «solid-state fermentation, SSF». Στο παρακάτω διάγραμμα δεν διακρίνονται οι τρόποι προεπεξεργασίας και απομάκρυνσης λιμονένιου, ωστόσο είναι προφανές ότι υπάρχουν καθώς αναφερόμαστε σε ζυμωτικές μεθόδους.



Διάγραμμα 3.9 Απόδοση τεχνολογιών παραγωγής βιοχημικών

SmF: submerged fermentation (ζύμωση βύθισης), **SSF:** solid-state fermentation (ζύμωση στερεής φάσης), **SA:** succinic acid (σουκινικό οξύ), **CA:** citric acid (κιτρικό οξύ), **LA:** lactic acid (γαλακτικό οξύ)

Όπως φαίνεται, η παραγωγή κιτρικού οξέος με τον μικροοργανισμό *A. niger* ποικίλει από 2,8 έως 9,2 g/L, με τη μέθοδο της ζύμωσης βύθισης (Submerged Fermentation, SmF) που εξέτασαν οι Rivas et al. (2008) να υπερέχει αυτής της ζύμωσης στερεής φάσης (Solid-State Fermentation, SSF) των Torrado et al. (2011). Ακόμα, σύμφωνα με τους Li et al. (2010), η παραγωγή σουκινικού οξέος με τον μικροοργανισμό *F. succinogenes* είναι 1,9 g/L και η παραγωγή γαλακτικού οξέος με τους μικροοργανισμούς *L. delbrueckii* και *P. aeruginosa* ποικίλει από 2,3 έως 3,4 g/L, με το *P. aeruginosa* που χρησιμοποίησαν οι Lian et al. (2016) να υπερέχει του *L. delbrueckii* που χρησιμοποίησαν οι De la Torre et al. (2018).

3.5 Ανάλυση αιφορίας μεθόδων αξιοποίησης αποβλήτων

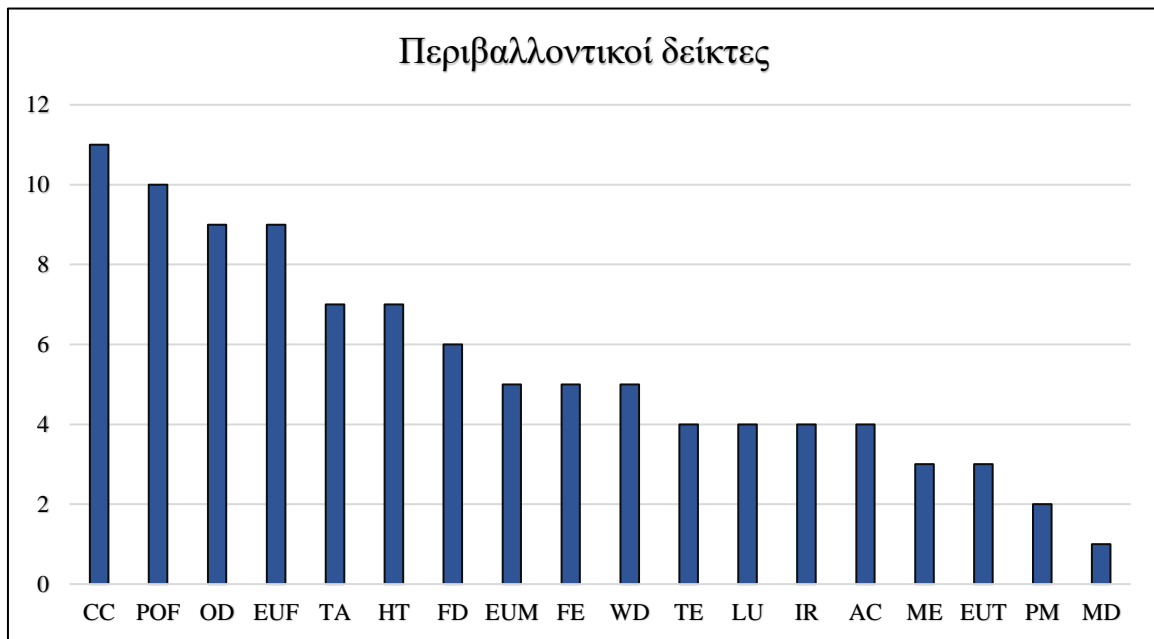
Στην υποενότητα 3.5 θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των μελετών αιφορίας όπως προέκυψαν από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, μαζί με αποτελέσματα που υπολογίστηκαν στα πλαίσια συγγραφής της παρούσας εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, θα παρουσιαστούν οι τιμές περιβαλλοντικών, οικονομικών και ποσοτικών δεικτών, μάζας και ενέργειας με μορφή διαγραμμάτων, για κάθε σενάριο αξιοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιών των προαναφερθέντων μελετών. Εν συνεχεία, θα παρουσιαστούν διαγράμματα μετα-ανάλυσης όσον αφορά στη συσχέτιση της πολυπλοκότητας των σεναρίων και δεικτών αιφορίας και στην πιθανή ύπαρξη ανταλλαγμάτων «trade-offs» μεταξύ δεικτών διαφορετικών κατηγοριών.

3.5.1 Αποτελέσματα δεικτών αιφορίας

Στο κεφάλαιο της μεθοδολογίας αναφέρεται ότι βιβλιογραφική βάση για την εκτίμηση της αιφορίας μεθόδων αξιοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιών αποτέλεσαν δώδεκα (12) εργασίες. Σύμφωνα με τις μελέτες αυτές αλλά και από άλλες πηγές προέκυψαν οι δείκτες που αναγράφονται στους Πίνακες 2.1, 2.2, 2.3, 2.4.

3.5.1.1 Περιβαλλοντικοί Δείκτες

Οι περιβαλλοντικοί δείκτες που προέκυψαν από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση των προαναφερθέντων μελετών είναι δεκαοκτώ (18) και η συχνότητα εμφάνισής τους φαίνεται στο παρακάτω Διάγραμμα 3.10.



Διάγραμμα 3.10 Συχνότητα περιβαλλοντικών δεικτών σε μελέτες αιεφορίας

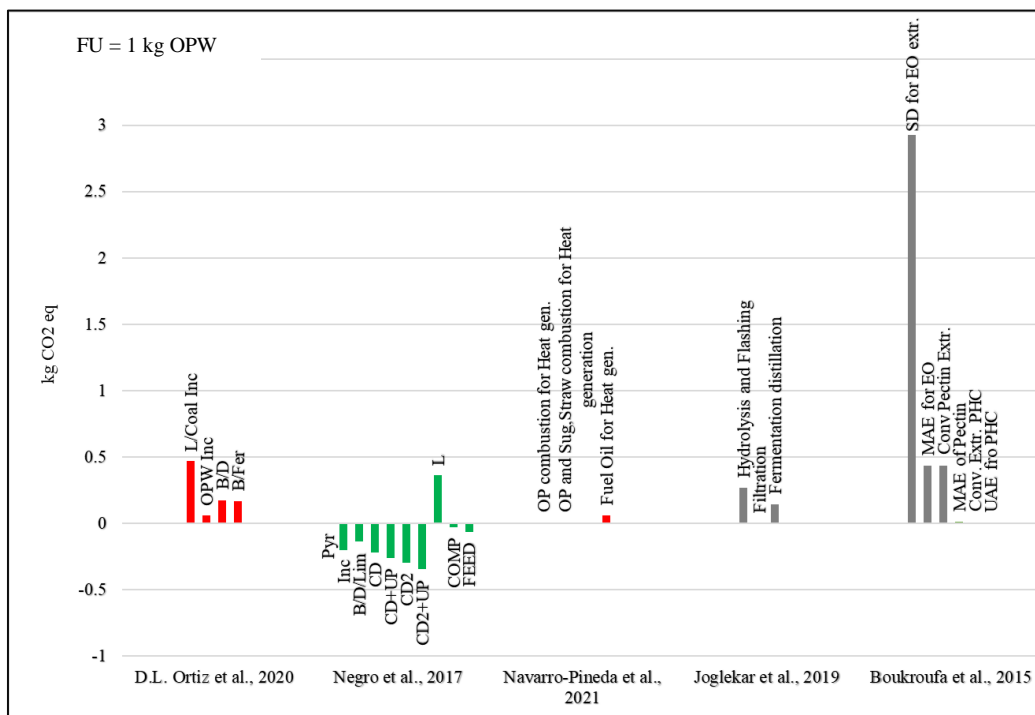
CC: climate change, POF: photochemical ozone formation, OD: ozone depletion, EUF: freshwater eutrophication, HT: human toxicity (cancer/non cancer effects), TA: terrestrial acidification, FD: fossil depletion, EUM: marine eutrophication, FE: freshwater ecotoxicity, WD: water depletion, TE: terrestrial ecotoxicity, LU: land use, IR: ionizing radiation, AC: acidification, ME: marine ecotoxicity, EUT: terrestrial eutrophication, PM: particulate matter, MD: mineral depletion

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3.10, ο δείκτης που υπολογίζεται σε κάθε εργασία υπό μελέτη, αν εξαιρέσουμε τη μία τεχνοοικονομική μελέτη μεταξύ των 12, είναι ο δείκτης «Κλιματική αλλαγή» (Climate Change, CC). Άλλοτε ονομάζεται ως «Δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη» (Global Warming Potential, GWP), με τις ίδιες μονάδες μέτρησης ωστόσο, με το δείκτη «Κλιματική αλλαγή», (kg CO₂ eq), για αυτό και αντικαταστάθηκε από αυτόν. Ακολουθούν οι δείκτες «Σχηματισμός φωτοχημικού νέφους» (Photochemical Ozone Formation, POF) που υπολογίζεται σε δέκα (10) εργασίες, η «Μείωση της στιβάδας του όζοντος» (Ozone Depletion, OD) που υπολογίζεται σε εννιά (9), όσες έχει και ο «Ευτροφισμός του νερού» (Freshwater Eutrophication, EUF) και ακολουθεί η «Οξίνιση του εδάφους» (Terrestrial Acidification, TA) που υπολογίζεται σε επτά (7) μελέτες.

Στην παρούσα εργασία έγινε διαγραμματική απεικόνιση των τιμών των πέντε (5) συνηθέστερων περιβαλλοντικών δεικτών (CC, POF, OD, EUF, TA) που λαμβάνουν τα σενάρια των υπό μελέτη εργασιών. Όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο της μεθοδολογίας οι εργασίες ανάλυσης αειφορίας, τα σενάρια αξιοποίησης που παρουσιάζουν και η μέθοδος AKZ που χρησιμοποιήθηκε σε αυτές διέφεραν μεταξύ τους, κάνοντας αναγκαία την αναγωγή τους σε κάποια σταθερά ή την κατηγοριοποίησή τους σε ομάδες διαφορετικών παραμέτρων, όπως τα όρια συστήματος, η λειτουργική μονάδα και το είδος κατανομής της AKZ. Επομένως, τα διαγράμματα που θα ακολουθήσουν αφορούν το περιβαλλοντικό αποτύπωμα σεναρίων, των οποίων τα όρια του συστήματος ξεκινούν από την παραγωγή των αποβλήτων της διαδικασίας χυμοποίησης, ενώ οι τιμές είναι κανονικοποιημένες σε 1 κιλό αποβλήτων φλούδας πορτοκαλιών (ΑΦΠ), ως λειτουργική μονάδα της μεθόδου AKZ. Ακόμα, κάθε μπάρα που αντιστοιχεί σε σενάριο αξιοποίησης είναι χρωματισμένη διαφορετικά, υποδεικνύοντας το είδος της κατανομής που χρησιμοποιεί κάθε μελέτη για την τιμή του εκάστοτε δείκτη.

Κλιματική Αλλαγή (CC)

Ο περιβαλλοντικός δείκτης «Κλιματική Αλλαγή» σχετίζεται με την εκπομπή αερίων θερμοκηπίου και μονάδες μέτρησης είναι τα ισοδύναμα κιλά διοξειδίου του άνθρακα (kg CO₂ eq). Μετά την αναγωγή που αναφέρθηκε προηγουμένως, στο παρακάτω Διάγραμμα 3.11 συγκαταλέγονται πέντε (5) εργασίες, από τις συνολικά έντεκα (11), λόγω της αδυναμίας αναγωγής των δεδομένων στις προαναφερθείσες τιμές αναφοράς, με σκοπό την πιο άμεση σύγκριση των δεδομένων. Οι ράβδοι με κόκκινο χρώμα αναφέρονται στις μελέτες που χρησιμοποίησαν κατανομή βάσει οικονομικής αξίας (economic allocation), με πράσινο χρώμα στις μελέτες με επέκταση των ορίων του συστήματος (system expansion), ενώ με γκρι απεικονίζονται οι μελέτες στις οποίες δεν υπάρχει κατανομή.



Διάγραμμα 3.11 Αποτελέσματα του δείκτη «Κλιματική Αλλαγή»

L/Coal Inc.: Landfill/Coal Incineration **OPW Inc:** orange peel waste incineration, **B/D:** Biogas/Digestate, **B/Fer:** Biogas/Fertilizer, **Pyr:** Pyrolysis, **Inc:** Incineration, **B/D/Lim:** Biogas/Digestate/Limonene, **CD:** Co-digestion, **CD+UP:** Co-digestion/Methane Upgrade, **COMP:** Compost, **FEED:** Animal Feeding, **SD:** Steam distillation, **E.O.:** Essential Oil, **MAE:** Microwave-assisted Extraction, **Conv.:** Conventional, **PHC:** Phenolic Content, **UAE:** Ultrasound -assisted Extraction, **FU:** Functional Unit, **OPW:** Orange Peel Waste

- Κατανομή οικονομικής Αξίας
- Επέκταση Ορίων Συστήματος
- Δεν υπάρχει κατανομή

Στην ετικέτα κάθε ράβδου αναγράφεται με συντομογραφία το σενάριο αξιοποίησης του αποβλήτου είτε ως βιοπροϊόν, είτε ως τεχνολογία και στον Πίνακα 3.2, υπάρχουν όλα τα σενάρια των μελετών ανάλυσης περιβαλλοντικών επιπτώσεων που παρουσιάζονται στα διαγράμματα του κεφαλαίου 3. Ακόμα, στη βάση του διαγράμματος βρίσκονται οι συγγραφείς των εργασιών που ομαδοποιούν οπτικά τις ράβδους-σενάρια του διαγράμματος

Λόγω της διαφορετικής κατανομής των σεναρίων που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3.11 και αναλυτικά στον Πίνακα 3.2, αλλά και εξαιτίας διαφορετικών συνθηκών των μελετών, όπως διαφορετική ποικιλία πορτοκαλιών, τοποθεσία και χρονολογία, δεν μπορεί να γίνει απευθείας σύγκριση μεταξύ τους. Εντούτοις, μπορούν να συγκριθούν τα σενάρια εντός της ίδιας μελέτης και να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται ότι η υγειονομική ταφή των αποβλήτων συμμετέχει σε σενάρια με τις υψηλότερες τιμές του δείκτη «Κλιματική Αλλαγή», όπως για παράδειγμα στο σενάριο της υγειονομικής ταφής και καύσης άνθρακα για παραγωγή ενέργειας στη μελέτη των Ortiz et al. (2020) και στο ένα σενάριο εκ

των τριών παραδοσιακών μεθόδων στη μελέτη των Negro et al. (2017). Ακόμα στην μελέτη των Negro et al. (2017), οι δύο άλλες παραδοσιακές μέθοδοι, της κομποστοποίησης και χρήσης του ΑΦΠ (απόβλητο φλούδας πορτοκαλιού) ως ζωοτροφή παρουσιάζουν τις μικρότερες αρνητικές τιμές μεταξύ των άλλων σεναρίων, μιας και μιλάμε για επέκταση των ορίων του συστήματος.

Ακόμα, φαίνεται ότι η θερμική αξιοποίηση του ΑΦΠ, παρ' ότι αποδίδει καλύτερα σε σχέση με την καύση ορυκτών καυσίμων, όπως μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί στο δεύτερο σενάριο των Ortiz et al. (2020), και στα σενάρια καύσης ΑΠΦ και ζαχαρότευτλου στη μελέτη των Navarro-Pineda et al. (2021), δεν έχει σταθερή απόδοση συγκρινόμενη με σενάρια βιολογικής επεξεργασίας του αποβλήτου. Εκείνο που μπορεί με σαφήνεια να διατυπωθεί είναι ότι η αναερόβια συγχώνευση με κοπριά ή φύκι αποδίδει καλύτερα σε σχέση με την αναερόβια χώνευση μόνο του ΑΦΠ σύμφωνα με τη μελέτη των Negro et al. (2017), ενώ όταν συνδυάζεται με αναβάθμιση μεθανίου για παραγωγή καυσίμου, η περιβαλλοντική επιβάρυνση αυξάνεται.

Το ίδιο ασφαλή συμπεράσματα εξάγονται και για την περιβαλλοντική απόδοση συμβατικών και καινοτόμων τεχνολογιών εκχύλισης προϊόντων υψηλής αξίας, με τις καινοτόμες τεχνικές να εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές του δείκτη «Κλιματική Αλλαγή», όπως μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί από τη μελέτη των Boukroufa et al. (2015). Συγκεκριμένα, η εκχύλιση αιθερίων ελαίων με τη βοήθεια μικροκυμάτων (Microwave-Assisted Extraction, MAE), παρουσιάζει πολύ χαμηλότερη τιμή (85,12%) από την εκχύλιση με ατμο-απόσταξη (Steam Distillation, SD). Η μέθοδος εκχύλισης πηκτίνης υποβοηθούμενης με μικροκύματα (Microwave-Assisted Extraction, MAE), παρουσιάζει μείωση 97,53% έναντι της συμβατικής, ενώ η εκχύλιση φαινολικών ενώσεων με υπερήχους (Ultrasound-Assisted Extraction, UAE) 47,93% αντίστοιχα. Τέλος στο παράρτημα (Π13), υπάρχει το διάγραμμα των τιμών του δείκτη «Κλιματική Αλλαγή», για όλα τα σενάρια των μελετών που αρχικά προέκυψαν από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, προτού εφαρμοστεί η αναγωγή σε αυτές η αναγωγή που αναλύθηκε προηγουμένως, και στην αντίστοιχη υποενοότητα της μεθοδολογίας.

Πίνακας 3.2 Σενάρια αξιοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιών

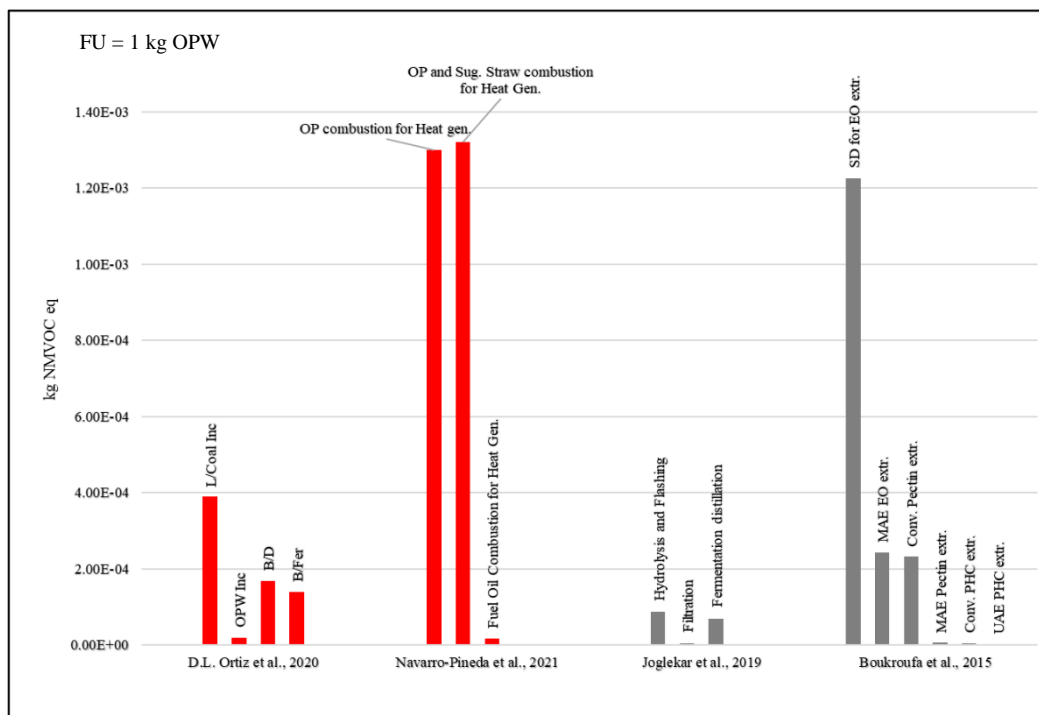
Μελέτη	Σενάρια
Ortiz et al. (2020)	Υγειονομική ταφή και καύση άνθρακα - Παραγωγή θερμότητας
	Καύση αποβλήτων φλούδας πορτοκαλιών (ΑΦΠ) - Παραγωγή θερμότητας
	Αναερόβια χώνευση ΑΦΠ – Παραγωγή βιοαερίου
	Αναερόβια χώνευση ΑΦΠ – Παραγωγή βιοαερίου + χρήση χωνεμένου προϊόντος ως λίπασμα
Negro et al. (2017)	Πυρόλυση ΑΦΠ με αναβάθμιση πίσσας -Παραγωγή βιοκαυσίμων
	Καύση - Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας
	Εκχύλιση λιμονένιου και αναερόβια χώνευση ΑΦΠ – Παραγωγή βιοαερίου – Παραγωγή ενέργειας
	Αναερόβια συγχώνευση ΑΦΠ και κοπριάς– Παραγωγή βιοαερίου – Παραγωγή ενέργειας
	Αναερόβια συγχώνευση ΑΦΠ και κοπριάς– Παραγωγή βιοαερίου – Αναβάθμιση μεθανίου – Παραγωγή καυσίμου
	Αναερόβια συγχώνευση ΑΦΠ, κοπριάς και φυκιού – Παραγωγή βιοαερίου – Παραγωγή ενέργειας
	Αναερόβια συγχώνευση ΑΦΠ, κοπριάς και φυκιού – Παραγωγή βιοαερίου – Αναβάθμιση μεθανίου – Παραγωγή καυσίμου
	Υγειονομική ταφή
	Κομποστοποίηση
	Ζωοτροφή
Boukroufa et al. (2015)	Απόσταξη ατμού – Εκχύλιση αιθερίων ελαίων
	Εκχύλιση αιθερίων ελαίων υποβοηθούμενη με μικροκύματα
	Συμβατική εκχύλιση πηκτίνης
	Εκχύλιση πηκτίνης υποβοηθούμενη με μικροκύματα
	Συμβατική εκχύλιση φαινολικών ενώσεων
	Εκχύλιση φαινολικών ενώσεων υποβοηθούμενη με υπερήχους
Ortiz-Sanchez Mariana et al. (2021)	Υγειονομική ταφή αποβλήτων
	Εκχύλιση αιθερίων ελαίων με απόσταξη ατμού και παραγωγή βιοαερίου και λιπάσματος με αναερόβια χώνευση
	Εκχύλιση αιθερίων ελαίων, εκχύλιση πηκτίνης με υδρόλυση με κιτρικό οξύ. Παραγωγή βιοαερίου και λιπάσματος με αναερόβια χώνευση
	Εκχύλιση αιθερίων ελαίων. Εκχύλιση εσπεριδίνης βοηθούμενης με υπερκρίσιμα υγρά. Παραγωγή πηκτίνης, βιοαερίου και λιπάσματος. Παραγωγή ασετόν, βουτανόλης και αιθανόλης με ζύμωση από <i>Clostridium acetobutylicum</i>

Navarro-Pineda et al. (2021)	Καύση ΑΦΠ - Παραγωγή θερμότητας
	Καύση ΑΦΠ και ζαχαροκάλαμου – Παραγωγή θερμότητας
	Υγειονομική ταφή ΑΦΠ και καύση ορυκτών καυσίμων
Joglecar et al. (2019)	Υδρόλυση ΑΦΠ – Εκχύλιση λιμονένιου
	Φιλτράρισμα – Στερεά προς αναερόβια χώνευση και υγρά προς ζύμωση
	Αλκοολική ζύμωση – Παραγωγή αιθανόλης

Σχηματισμός Φωτοχημικού Νέφους (POF)

Ο δείκτης «Σχηματισμός Φωτοχημικού Νέφους» υπολογίζει σε κιλά NMVOC (non-methane volatile organic compounds), δηλαδή πτητικών οργανικών αερίων ή υγρών (πλην μεθανίου), τον σχηματισμό τροποσφαιρικού όζοντος, με δυσμενείς επιπτώσεις για την ανθρώπινη υγεία. Όπως και στην περίπτωση του προηγούμενου δείκτη, και στο Διάγραμμα 3.12, παρουσιάζονται οι τιμές και τα σενάρια τεσσάρων (4), εν προκειμένω, μελετών που έχουν υπολογίσει τον δείκτη «Σχηματισμός Φωτοχημικού Νέφους». Η πλήρης περιγραφή των σεναρίων βρίσκεται στον Πίνακα 3.2. Και σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει αδυναμία απευθείας σύγκρισης σεναρίων διαφορετικών εργασιών. Εντούτοις, μπορεί να γίνει ανάλυση των επιμέρους σεναρίων της ίδιας μελέτης.

Συγκεκριμένα, όπως ήταν αναμενόμενο, παρατηρούμε υψηλές τιμές στα σενάρια καύσης ΑΦΠ και ζαχαροκάλαμου στη μελέτη των Navarro-Pineda et al. (2021), λόγω της αποξήρανσης και καύσης της βιομάζας, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση οξειδίων του αζώτου (NO_x) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO). Ακόμα, και σε αυτή την περίπτωση η παραδοσιακή μέθοδος της υγειονομικής ταφής στη μελέτη των Ortiz et al. (2020), συγκεντρώνει μεγαλύτερη τιμή του δείκτη σε σχέση με τα τρία επόμενα σενάρια θερμικής και βιολογικής διεργασίας.



Διάγραμμα 3.12 Αποτελέσματα του δείκτη «Σχηματισμός Φωτοχημικού Νέφους»

L/Coal Inc.: Landfill/Coal Incineration **OPW Inc:** orange peel waste incineration, **B/D:** Biogas/Digestate, **B/Fer:** Biogas/Fertilizer **SD:** Steam distillation, **E.O.:** Essential Oil, **MAE:** Microwave-assisted Extraction, **Conv:** Conventional, **PHC:** Phenolic Content, **UAE:** Ultrasound -assisted Extraction, **FU:** Functional Unit, **OPW:** Orange Peel Waste

- Κατανομή οικονομικής Αξίας
- Δεν υπάρχει κατανομή

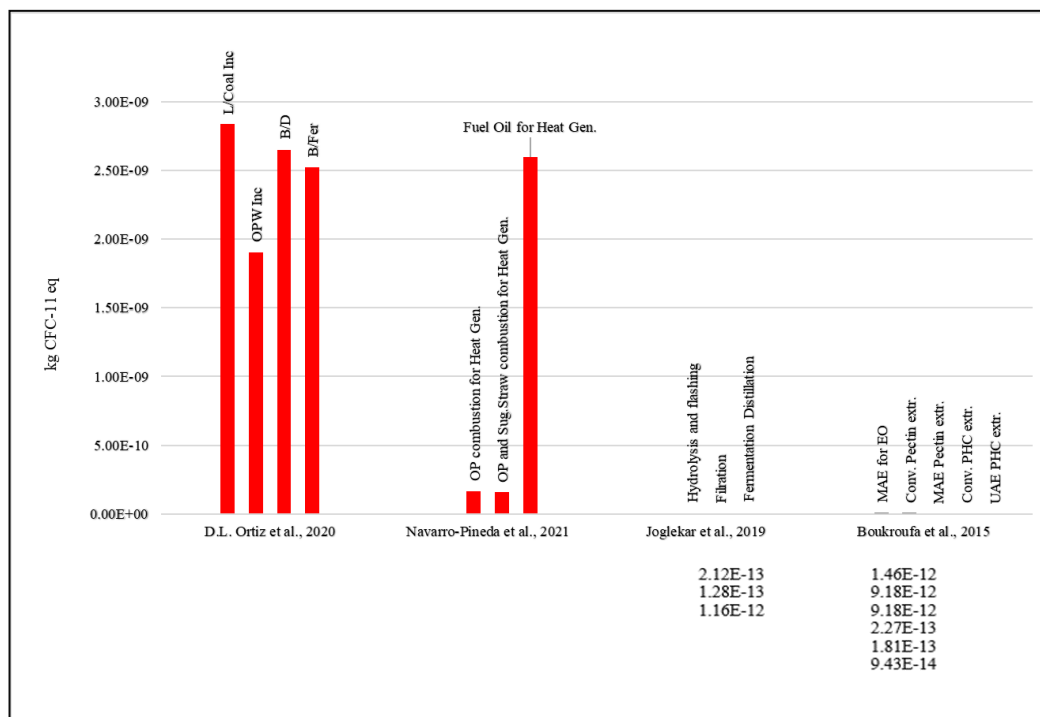
Σύμφωνα με τη μελέτη των Joglekar et al. (2019), το μεγαλύτερο «μερίδιο» στον σχηματισμό φωτοχημικού νέφους, ανήκει στα στάδια της υδρόλυσης και ζύμωσης, για την παραγωγή βιοαιθανόλης, κυρίως λόγω της χρήσης ατμού και ηλεκτρικής ενέργειας από την καύση ορυκτών καυσίμων. Επίσης, χαμηλότερες τιμές παρουσιάζουν και οι καινοτόμες τεχνολογίες εκχύλισης προϊόντων αξίας, καθώς η χρήση διαλυτών στις συμβατικές μεθόδους συνδέεται με υψηλές τιμές οργανικών πτητικών στοιχείων. Συγκεκριμένα, στην μελέτη των Boukroufa et al. (2015), παρατηρείται μεγάλη διαφορά (80,18%) στην τιμή του δείκτη «Σχηματισμός Φωτοχημικού Νέφους» σε βάρος της ατμο-απόσταξης (Steam Distillation, SD) αιθερίων ελαίων, ενώ μεγαλύτερης και μικρότερης κλίμακας διαφορές παρατηρούνται και στις μεθόδους εκχύλισης πηκτίνης και φαινολικών ενώσεων αντίστοιχα, με τις μεθόδους της υποβοηθούμενης εκχύλισης με μικροκύματα (Microwave-Assisted Extraction, MAE) (97,40%) και υπερήχους (Ultrasound-Assisted Extraction, UAE) (48,03%), να παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα έναντι των συμβατικών. Τέλος, διάγραμμα με τις τιμές του δείκτη

σε όλες τις διαθέσιμες μελέτες, πριν την διαδικασία της αναγωγής υπάρχει στο παράρτημα (Π12).

Μείωση Στιβάδας Όζοντος (OD)

Ο δείκτης αναφέρεται στη μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος, που σχετίζεται με την αύξηση της υπεριώδους ακτινοβολίας που φτάνει στην επιφάνεια της Γης, με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας και έχει δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία των έμβιων όντων. Μετράται σε κιλά ισοδύναμου του τριχλωροφθορομεθάνιου, ή φρέον (kg CFC-11 eq), που ανήκει στους χλωροφθοράνθρακες. Στο Διάγραμμα 3.13, παρουσιάζονται οι τιμές του δείκτη σε σενάρια τεσσάρων μελετών, τα οποία παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.2. Οι ράβδοι των σεναρίων των τελευταίων δύο μελετών δεν είναι ορατοί λόγω της πολύ χαμηλής τιμής, ωστόσο οι ακριβείς τιμές φαίνονται στον πίνακα ακριβώς κάτω από το διάγραμμα. Στο παράρτημα υπάρχει διάγραμμα για τον συγκεκριμένο δείκτη, στο οποίο παρουσιάζονται όλες οι διαθέσιμες μελέτες της βιβλιογραφικής ανασκόπησης, πριν την αναγωγή.

Όπως παρατηρείται από το Διάγραμμα 3.13 και συγκεκριμένα από τη μελέτη των Ortiz et al. (2020), η μέθοδος της υγειονομικής ταφής έχει μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα από τις μεθόδους θερμικής και βιολογικής επεξεργασίας. Ακόμα, από τη μελέτη των Navarro-Pineda et al. (2021), συμπεραίνουμε ότι το σενάριο παραγωγής ενέργειας από την καύση ορυκτών καυσίμων, αποδίδει υψηλότερες τιμές του δείκτη «Μείωση Στιβάδας του Όζοντος», έναντι των σεναρίων καύσης βιομάζας. Στην παραγωγή αιθανόλης, κατά τους Joglekar et al. (2019), το στάδιο της ζύμωσης συγκεντρώνει το μεγαλύτερο μερίδιο περιβαλλοντικής επιβάρυνσης από τα υπόλοιπα στάδια παραγωγής (~70%), λόγω της χρήσης ηλεκτρικής ενέργειας και ατμού από την καύση ορυκτών καυσίμων, ενώ και εδώ οι καινοτόμες μέθοδοι εκχύλισης προϊόντων αξίας της μελέτης των Boukroufa et al. ((2015), υπερέχουν σημαντικά των συμβατικών, εκτός από την περίπτωση της εκχύλισης αιθέριων ελαίων, όπου η συμβατική μέθοδος της ατμό-απόσταξης (Steam Distillation, SD), υπερέχει της καινοτόμου κατά 84,14%.



Διάγραμμα 3.13 Αποτελέσματα του δείκτη «Μείωση Στιβάδας Όζοντος»

L/Coal Inc.: Landfill/Coal Incineration **OPW Inc:** orange peel waste incineration, **B/D:** Biogas/Digestate, **B/Fer:** Biogas/Fertilizer, **SD:** Steam distillation, **E.O.:** Essential Oil, **MAE:** Microwave-assisted Extraction, **Conv:** Conventional, **PHC:** Phenolic Content, **UAE:** Ultrasound -assisted Extraction, **FU:** Functional Unit, **OPW:** Orange Peel Waste

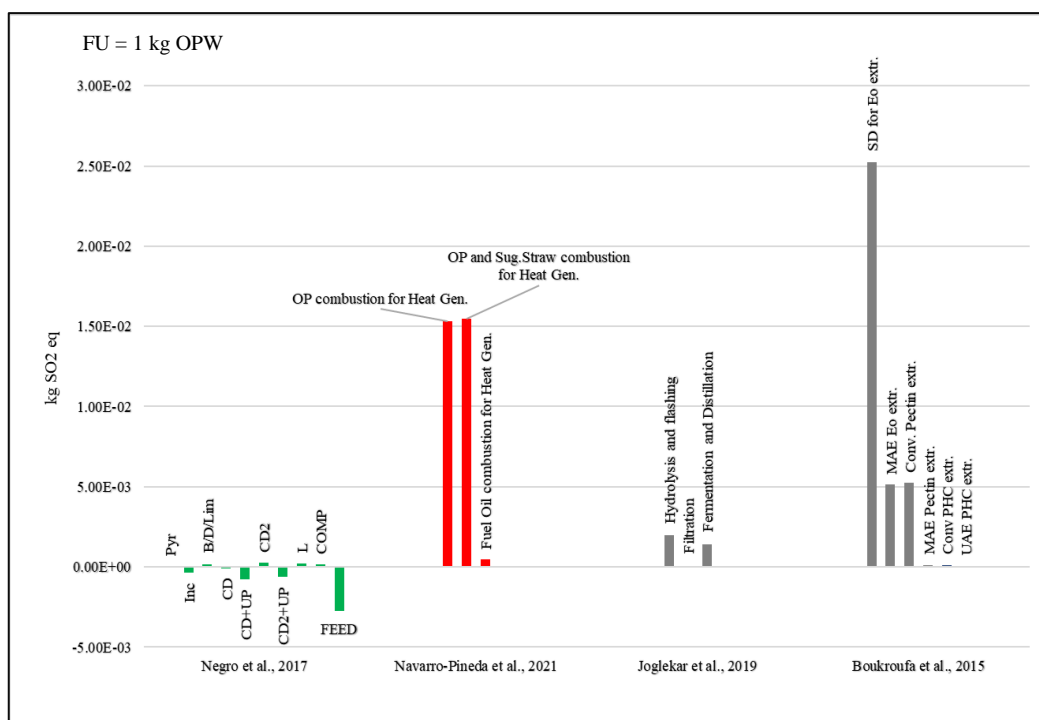
- Κατανομή οικονομικής Αξίας
- Δεν υπάρχει κατανομή

Οξίνιση Εδάφους (TA)

Ο δείκτης «Οξίνιση Εδάφους» αναφέρεται σε αλλαγές στις χημικές ιδιότητες του εδάφους που προκαλούνται από ισότοπα του διοξειδίου του θείου (kg SO₂ eq). Στο Διάγραμμα 3.14 θα παρουσιαστούν οι τιμές του δείκτη για τα σενάρια τεσσάρων μελετών. Το πλήρες διάγραμμα βρίσκεται στο παράρτημα και η αναλυτική παρουσίαση των σεναρίων στον Πίνακα 3.2..

Όπως φαίνεται στη μελέτη των Negro et al. (2017), τα σενάρια της εκχύλισης λιμονένιου και αναερόβιας χώνευσης, συν-χώνευσης με κοπριά και φύκη (CD2), καθώς και οι μέθοδοι υγειονομικής ταφής και κομποστοποίησης παρουσιάζουν θετικές τιμές του δείκτη «Οξίνιση του Εδάφους», κυρίως λόγω της απελευθέρωσης οξειδίων του αζώτου (NO_x) κατά τη διαδικασία της καύσης βιοαερίου από την αναερόβια χώνευση και αμμωνίας (NH₃) από την

αποικοδόμηση πρωτεϊνών, στις μεθόδους υγειονομικής ταφής και κομποστοποίησης. Αρνητικές τιμές, με την έννοια της περιβαλλοντικής «οικονομίας» (savings), μιας και στη συγκεκριμένη μελέτη εφαρμόζεται η επέκταση των ορίων του συστήματος, έχουμε στις μεθόδους αναερόβιας χώνευσης με μετατροπή του βιοαερίου σε βιοκάυσιμο, λόγω της αποφυγής χρήσης ορυκτών καυσίμων. Θετική εικόνα παρουσιάζει επίσης το σενάριο της καύσης λόγω αποφυγής χρήσης φυσικού αερίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Την καλύτερη περιβαλλοντική επίδοση παρουσιάζει η χρήση του αποβλήτου ως ζωοτροφή. Ακόμα, η καύση ΑΦΠ και ζαχαροκάλαμου επιβαρύνει αρκετά περισσότερο έναντι της καύσης ορυκτών καυσίμων, λόγω της απελευθέρωσης οξειδίων του αζώτου (NOx) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO), κατά την αποξήρανση και καύση της.



Διάγραμμα 3.14 Αποτελέσματα του δείκτη «Οξίνιση Εδάφους»

Pyr: Pyrolysis, **Inc:** Incineration, **B/D/Lim:** Biogas/Digestate/Limonene, **CD:** Co-digestion, **CD+UP:** Co-digestion/Methane Upgrade, **COMP:** Compost, **FEED:** Animal Feeding, **SD:** Steam distillation, **E.O.:** Essential Oil, **MAE:** Microwave-assisted Extraction, **Conv:** Conventional, **PHC:** Phenolic Content, **UAE:** Ultrasound -assisted Extraction, **FU:** Functional Unit, **OPW:** Orange Peel Waste

- Κατανομή οικονομικής Αξίας
- Επέκταση Ορίων Συστήματος
- Δεν υπάρχει κατανομή

Σύμφωνα, τέλος, με τους Joglekar et al. (2019), κατά τη διαδικασία παραγωγής αιθανόλης, το πρώτο στάδιο απομάκρυνσης του λιμονένιου φαίνεται να συγκεντρώνει το μεγαλύτερο μερίδιο της επιβάρυνσης. Τέλος, οι καινοτόμες μέθοδοι εκχύλισης αιθέρων

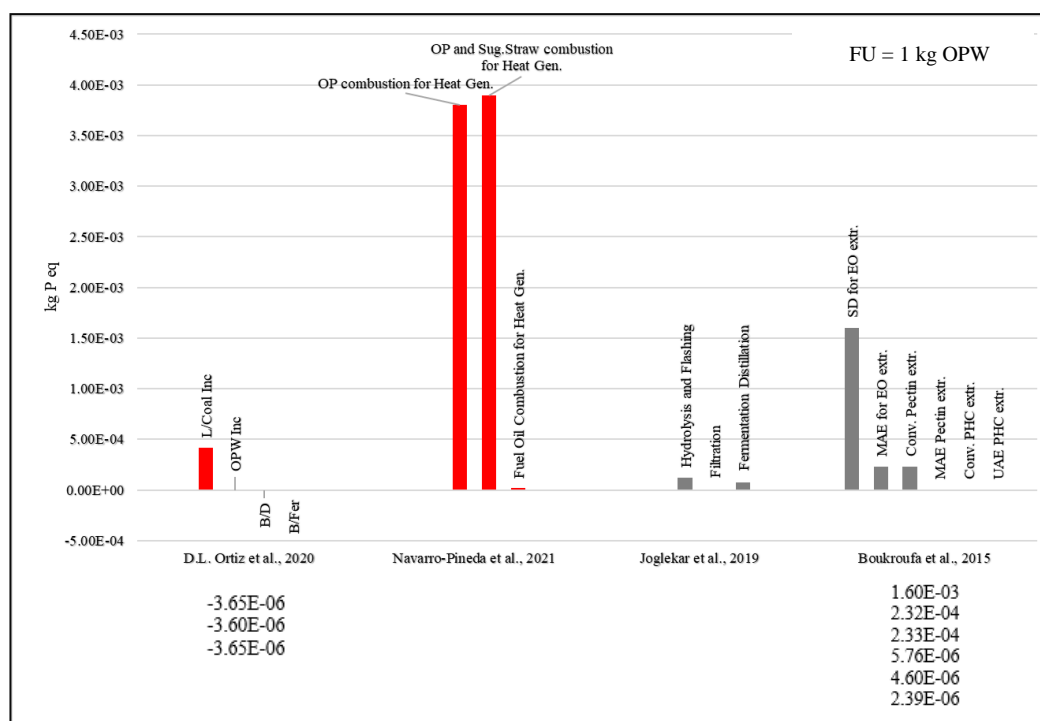
ελαίων, πηκτίνης και φαινολικών ενώσεων παρουσιάζουν πολύ καλύτερη εικόνα σχετικά με τον δείκτη «Οξίνιση Εδάφους», έναντι των συμβατικών μεθόδων. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τους Boukroufa et al. (2015), η μέθοδος εκχύλισης πηκτίνης υποβοηθούμενη με μικροκύματα (Microwave-Assisted Extraction, MAE), πετυχαίνει μείωση 79,7%, έναντι της εκχύλισης με ατμο-απόσταξη (Steam Distillation, SD), η ίδια μέθοδος για την εκχύλιση πηκτίνης και η εκχύλιση, υποβοηθούμενη με υπερήχους (Ultrasound-Assisted Extraction, UAE), φαινολικών ενώσεων, πετυχαίνουν μείωση στην τιμή του δείκτη «Οξίνιση του Εδάφους», κατά, 97,52% και 48,02% αντίστοιχα.

Ευτροφισμός Νερού (EUF)

Ο ευτροφισμός χαρακτηρίζεται από υπέρμετρη αύξηση θρεπτικών συστατικών (κυρίως φωσφόρου και αζώτου) που σαν αποτέλεσμα έχει την μείωση του διαθέσιμου οξυγόνου και τελικά την επιβάρυνση του νερού ή του εδάφους. Ο δείκτης «Ευτροφισμός νερού» μετράει σε κιλά ισοδύναμων φωσφόρου τα επίπεδα ευτροφισμού του νερού μετά από απόρριψη σε αυτό θρεπτικών συστατικών και τα αποτελέσματα αυτού για τα σενάρια τεσσάρων εργασιών φαίνονται στο Διάγραμμα 3.15..

Όπως φαίνεται από τη μελέτη των Ortiz et al. (2020), η μέθοδος της υγειονομικής ταφής σε συνδυασμό με την καύση άνθρακα για την παροχή ενέργειας, παρουσιάζει πολύ υψηλότερη τιμή του δείκτη σε σχέση με το σενάριο καύσης βιομάζας και αναερόβιας χώνευσης, ακριβώς λόγω της απόρριψης θρεπτικών στο έδαφος, τα οποία πιθανόν μέσω του υδροφόρου ορίζοντα φτάνουν στο νερό. Ακόμα, υψηλότερες είναι και οι τιμές καύσης αποβλήτων πορτοκαλιών και ζαχαροκάλαμου σε σχέση με την καύση ορυκτών καυσίμων, για την παραγωγή ενέργειας, λόγω των εκπομπών ισοδύναμων του φωσφόρου στοιχείων κατά την πρώτη. Ακόμα, σύμφωνα με τους Joglekar et al. (2019), το στάδιο της υδρόλυσης της βιομάζας για την παραγωγή βιοαιθανόλης, επιβαρύνει τον ευτροφισμό του νερού περισσότερο από το στάδιο της ζύμωσης, λόγω της χρήσης ατμού και ηλεκτρικής ενέργειας από την καύση ορυκτών καυσίμων. Τέλος, οι συμβατικές μέθοδοι εκχύλισης προϊόντων αξίας συγκεντρώνουν τις υψηλότερες τιμές και στον δείκτη «Ευτροφισμός νερού», καθώς σύμφωνα με τους Boukroufa et al. (2015), με την εκχύλιση αιθερίων υποβοηθούμενη με μικροκύματα (Microwave-Assisted Extraction, MAE), όχι μόνο αποφεύγεται η χρήση ατμού,

αλλά και αυξάνεται η απόδοση και μειώνεται ο χρόνος εκχύλισης, μειώνοντας το αποτύπωμα στον ευτροφισμό του νερού κατά 85,5%. Παρόμοια αποτελέσματα, παρουσιάζουν και οι υπόλοιπες καινοτόμες μέθοδοι εκχύλισης πηκτίνης και φαινολικών ενώσεων, με την εκχύλιση της πρώτης με τη βοήθεια μικροκυμάτων να πετυχαίνει μείωση 97,52% και την εκχύλιση των φαινολικών ενώσεων υποβοηθούμενης με υπερήχους (Ultrasound-Assisted Extraction, UAE) να πετυχαίνει μείωση 48%, έναντι της συμβατικής μεθόδου.



Διάγραμμα 3.15 Αποτελέσματα του δείκτη «Ευτροφισμός νερού»

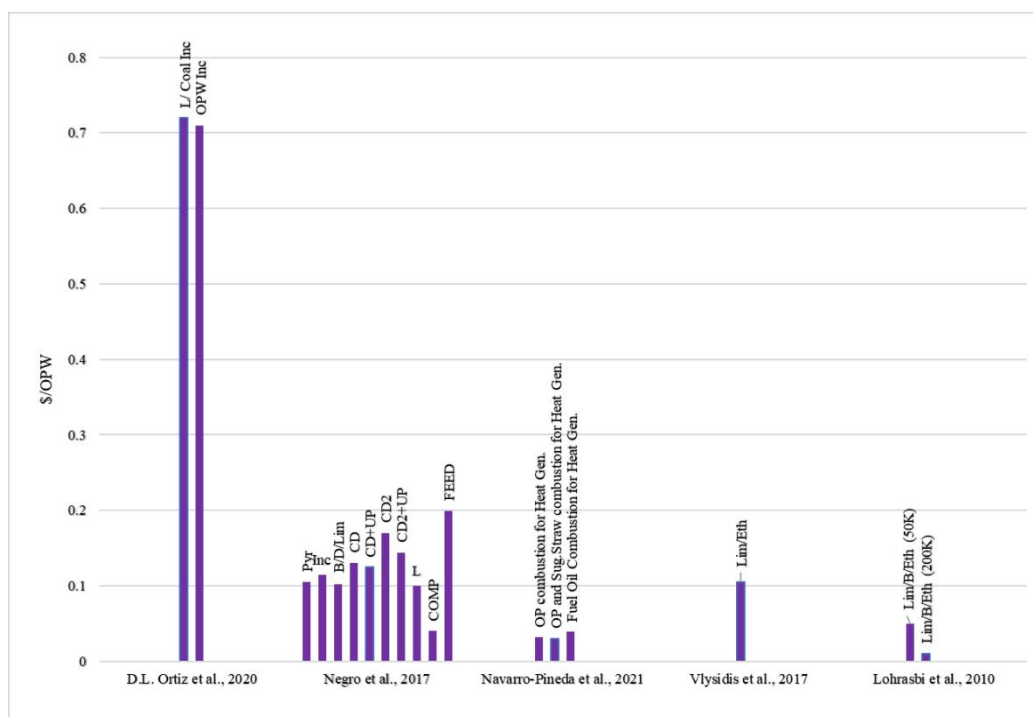
L/Coal Inc.: Landfill/Coal Incineration **OPW Inc:** orange peel waste incineration, **B/D:** Biogas/Digestate, **B/Fer:** Biogas/Fertilizer, **SD:** Steam distillation, **E.O.:** Essential Oil, **MAE:** Microwave-assisted Extraction, **Conv:** Conventional, **PHC:** Phenolic Content, **UAE:** Ultrasound -assisted Extraction, **FU:** Functional Unit, **OPW:** Orange Peel Waste

- Κατανομή οικονομικής Αξίας
- Δεν υπάρχει κατανομή

3.5.1.2 Οικονομικοί Δείκτες

Ο δείκτης που χρησιμοποιήθηκε για την οικονομική εκτίμηση μεθόδων αξιοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιών είναι το «Κόστος Παραγωγής». Το κόστος παραγωγής, το οποίο μετριέται σε δολάρια (\$), περιλαμβάνει το κόστος εργασίας, το κόστος διαχείρισης

αποβλήτων και το κόστος κεφαλαίου και συντήρησης, ανά ένα (1) κιλό ΑΦΠ. Στο Διάγραμμα 3.16 παρουσιάζεται η τιμή του δείκτη για σενάρια πέντε (5) εργασιών στις οποίες πραγματοποιείται τεχνοοικονομική μελέτη. Ακόμα, οι τιμές του δείκτη, έχουν προσαρμοστεί ώστε να αναφέρονται στο κόστος παραγωγής βιοπροϊόντων από ένα κιλό αποβλήτου, πορτοκαλιών ή εσπεριδοειδών.



Διάγραμμα 3.16 Αποτελέσματα του δείκτη «Κόστος Παραγωγής»

L/Coal Inc.: Landfill/Coal Incineration **OPW Inc.:** orange peel waste incineration, **B/D:** Biogas/Digestate, **B/Fer:** Biogas/Fertilizer, **Pyl:** Pyrolysis, **Inc:** Incineration, **B/D/Lim:** Biogas/Digestate/Limonene, **CD:** Co-digestion, **CD+UP:** Co-digestion/Methane Upgrade, **COMP:** Compost, **FEED:** Animal Feeding, **Lim:** Limonene, **Eth:** Ethanol

Όπως παρατηρείται η μέθοδος της υγειονομικής ταφής κοστολογείται σχεδόν το ίδιο με τις μεθόδους θερμικής επεξεργασίας του αποβλήτου, τόσο στην πρώτη μελέτη, όσο και στην δεύτερη. Ακόμα φαίνεται ότι η αναερόβια συγχώνευση είναι περισσότερο οικονομικά βιώσιμη λύση από την απλή αναερόβια χώνευση, ενώ η παραδοσιακή μέθοδος της κομποστοποίησης παρουσιάζει το χαμηλότερο κόστος. Στη μελέτη των Navarro -Pineda, καταδεικνύεται ότι η καύση βιομάζας για την παραγωγή θερμότητας είναι περισσότερο οικονομική όταν συνδυάζονται απόβλητα πορτοκαλιών και ζαχαροκάλαμου, από ότι στην περίπτωση μόνο πορτοκαλιών και σαφώς οικονομικότερη από την καύση ορυκτών καυσίμων. Τα παραπάνω αποτελέσματα, ωστόσο, περιέχουν μεγάλο ποσοστό αβεβαιότητας

και ευαισθησίας. Αυτό συμβαίνει διότι, οι τιμές πώλησης προϊόντων, η μισθοδοσία, το κόστος μετακίνησης και η χωρητικότητα της κάθε μονάδας επεξεργασίας αποβλήτων, ενδέχεται να διαφέρουν αρκετά από μελέτη σε μελέτη καθώς εμπίπτουν σε ευαίσθητα, κυμαινόμενα δεδομένα, γεωγραφικά και χρονικά.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δύο τελευταίες μελέτες του Διαγράμματος 3.15. Αυτό διότι έχει γίνει αναγωγή στην ίδια χωρητικότητα μονάδας επεξεργασίας και στο ίδιο μεταφορικό κόστος, με αποτέλεσμα η σύγκριση μεταξύ τους να είναι πιο ευσταθής. Συγκεκριμένα, στην μελέτη των Vlysidis et al. (2017), έχει υπολογιστεί το κόστος παραγωγής αιθανόλης σε ένα σενάριο στο οποίο ανακτάται και λιμονένιο κατά την υδρόλυση, ενώ στη μελέτη των Lohrasbi et al. (2010), παράγεται αιθανόλη με ανάκτηση λιμονένιου και παραγωγή βιοαερίου. Όπως φαίνεται, το σενάριο των Lohrasbi et al. (2010) είναι λιγότερο κοστοβόρο καθώς παράγει περισσότερα προϊόντα κατά την παραγωγή αιθανόλης, τα οποία μειώνουν το κόστος παραγωγής (π.χ. χρήση βιοαερίου για παραγωγή ενέργειας). Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι, η χρησιμοποίηση όλων των δυνατοτήτων που προσφέρει η αξιοποίηση των αποβλήτων πορτοκαλιών ή αλλιώς, το μεγαλύτερο εύρος παραγόμενων βιοπροϊόντων ή η πολυπλοκότητα τελικά οδηγούν σε μείωση του κόστους παραγωγής τους. Ένα ακόμα συμπέρασμα που εξάγεται από τη μελέτη των Lohrasbi et al. (2010), παρατηρώντας το δεύτερο σενάριο στο Διάγραμμα 3.16, στο οποίο αυξάνεται η χωρητικότητα της μονάδας από 50.000 τόνους πορτοκαλιών σε 200.000 τόνους ετησίως, είναι ότι όσο αυξάνεται η χωρητικότητα μειώνεται κατά πολύ και το κόστος παραγωγής βιοπροϊόντων στην μονάδα αυτή.

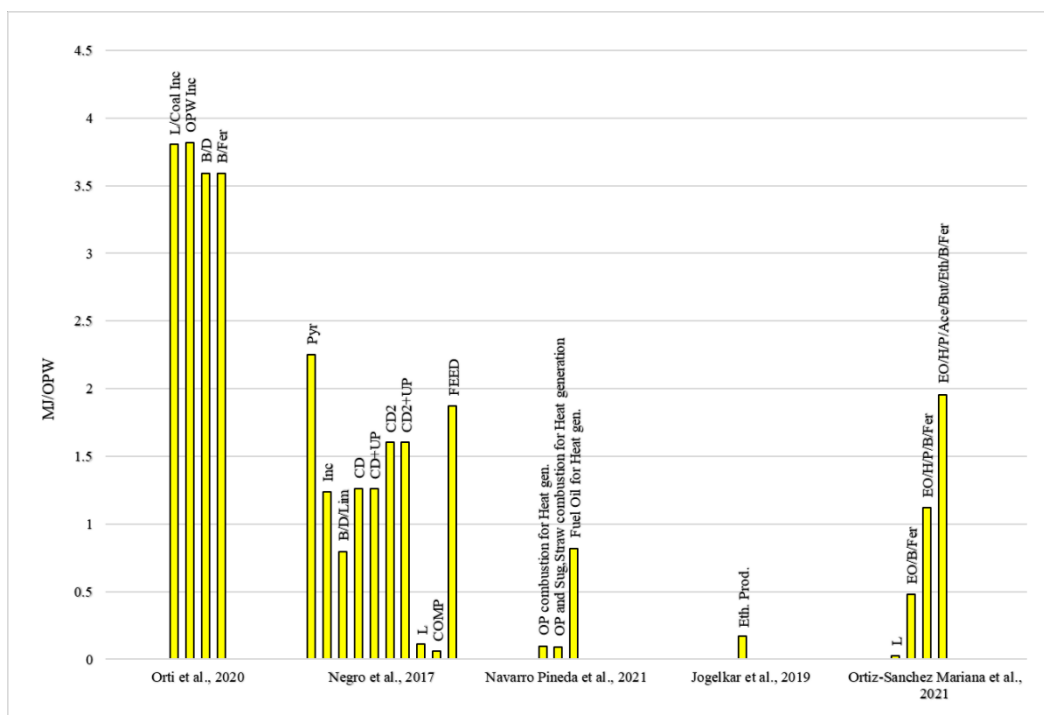
3.5.1.3 Δείκτες Μάζας και Ενέργειας

Όσον αφορά τους δείκτες μάζας, αρχικά είχαν επιλεγεί οι δείκτες «Συνολικά Προϊόντα ανά κιλό Πρώτης Ύλης» και «Συνολική Ποσότητα Αποβλήτων». Εντούτοις, ο μεν πρώτος δεν μπορούσε να υπολογιστεί με ακρίβεια, λόγω του ότι οι διαθέσιμες μελέτες, για κάποια προϊόντα έδιναν τιμές τελικής χρήσης τους (π.χ. ηλεκτρική ενέργεια, καύσιμα από βιοαέριο), με αποτέλεσμα να μην μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα παραγόμενων προϊόντων σε κιλά. Ακόμα ένας λόγος αδυναμίας παρουσίασης αποτελεσμάτων και ο οποίος ισχύει και για τον

δεύτερο δείκτη, είναι η ανεπάρκεια των διαθέσιμων αποτελεσμάτων και μελετών, ώστε να μην μπορούν να εξαχθούν έγκυρα και σαφή συμπεράσματα. Επίσης ο δείκτης μάζας «Συνολικά Προϊόντα ανά κιλό Πρώτης Ύλης», αναφέρεται στην απόδοση ουσιαστικά τεχνολογιών αξιοποίησης αποβλήτων πορτοκαλιού ή εσπεριδοειδών, αποτελέσματα που έχουν παρουσιαστεί στις υποενότητες 3.4.1 και 3.4.2.. Ωστόσο, εκείνο που έχει μεγάλη σημασία να παρουσιαστεί παρακάτω είναι η πολυπλοκότητα των σεναρίων των διαθέσιμων μελετών. Πιο συγκεκριμένα, ο αριθμός των παραγόμενων βιοπροϊόντων και η σχέση που μπορεί να έχει με την απόδοση του περιβαλλοντικού δείκτη «Κλιματική Αλλαγή», ή με τον οικονομικό δείκτη «Κόστος Παραγωγής», ή με τον δείκτη «Κατανάλωση Ενέργειας».

Όσον αφορά τον δείκτη «Κατανάλωση Ενέργειας», αφορά την ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή των βιοπροϊόντων και μετρείται σε Megajoules (MJ). Στο παρακάτω Διάγραμμα 3.17, παρουσιάζονται οι μελέτες στις οποίες υπήρχαν επαρκή στοιχεία για τον υπολογισμό του δείκτη. Η ακριβής περιγραφή των σεναρίων υπάρχει στον Πίνακα 3.2..

Όπως παρατηρείται στην μελέτη των Ortiz et al. (2020), τα δύο πρώτα σενάρια λόγω της καύσης άνθρακα και αποβλήτων πορτοκαλιών απαιτούν υψηλότερη ενέργεια από τα σενάρια αναερόβιας χώνευσης, με το δεύτερο να απαιτεί ελάχιστα υψηλότερη λόγω της παραγωγής λιπασμάτων. Εκείνο που παρατηρείται από τη μελέτη των Negro et al. (2017), είναι η υψηλή τιμή στο σενάριο της πυρόλυσης και της χρήσης ΑΦΠ ως ζωοτροφή. Το σενάριο της αναερόβιας χώνευσης απαιτεί λιγότερη ενέργεια από τα σενάρια της αναερόβιας συγχώνευσης με χρήση βιοαερίου για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ως βιοκαυσίμου. Ακόμα, όπως φαίνεται και από τους Negro et al. (2017) και Ortiz-Sanchez Marianna et al. (2021), το σενάριο της υγειονομικής ταφής αποβλήτων απαιτεί την λιγότερη ενέργεια από όλα τα σενάρια του διαγράμματος. Στη μελέτη των Navarro-Pineda et al. (2021) τα σενάρια της καύσης βιομάζας αν και απαιτούν σημαντικά λιγότερη ενέργεια από το σενάριο της καύσης ορυκτών καυσίμων, έχουν ενεργειακή απόδοση περίπου 25% έναντι ~95%, λόγω της ανάγκης αποξήρανσης της βιομάζας. Τέλος, όπως φαίνεται από την τελευταία μελέτη, τα σενάρια με τα περισσότερα παραγόμενα βιοπροϊόντα απαιτούν περισσότερη ενέργεια.



Διάγραμμα 3.17 Αποτελέσματα του δείκτη «Κατανάλωση Ενέργειας»

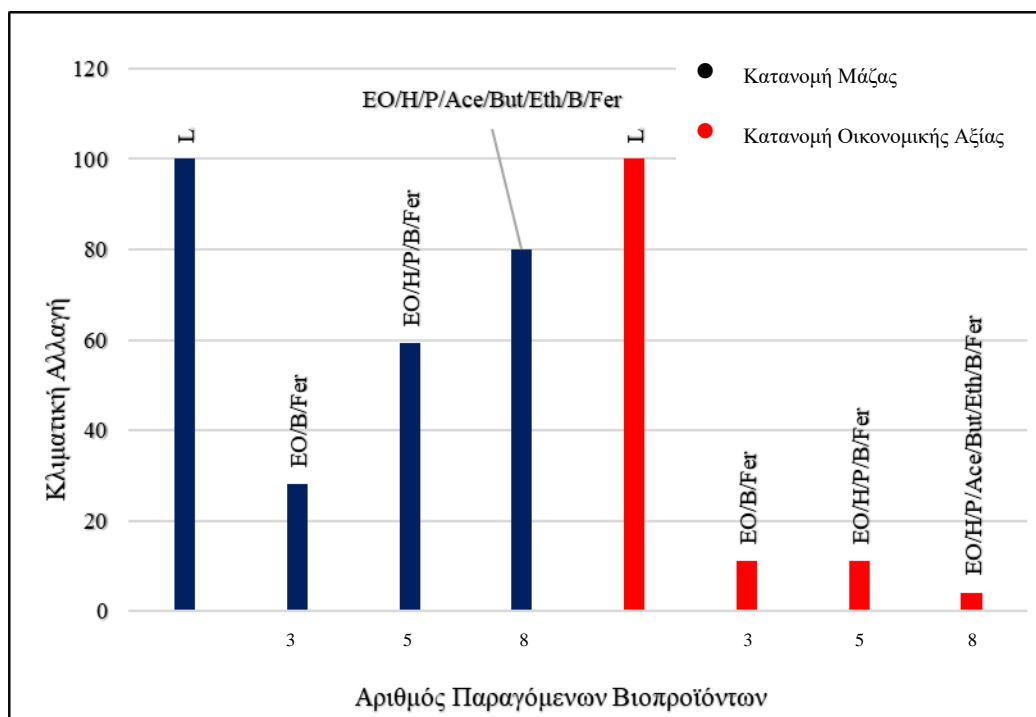
L/Coal Inc.: Landfill/Coal Incineration **OPW Inc:** orange peel waste incineration, **B/D:** Biogas/Digestate, **B/Fer:** Biogas/Fertilizer, **Pyr:** Pyrolysis, **Inc:** Incineration, **B/D/Lim:** Biogas/Digestate/Limonene, **CD:** Co-digestion, **CD+UP:** Co-digestion/Methane Upgrade, **COMP:** Compost, **FEED:** Animal Feeding, **Eth:** Ethanol, **Prod:** Production, **H:** Hesperidin, **P:** Pectin, **Ace:** Acetone, **But:** Butanol

3.5.2 Ανάπτυξη Βιοδυλιστηρίων και Αειφορία

Ένα στοιχείο που χρήζει διερεύνησης και έχει αναφερθεί στις προηγούμενες υποενότητες, είναι αν η «πολυπλοκότητα» των σεναρίων αξιοποίησης ΑΦΠ, ή διαφορετικά ο αριθμός παραγόμενων προϊόντων σε ένα σενάριο, σε ένα σύστημα βιοδυλιστηρίου, είναι ανάλογος με την περιβαλλοντική επιβάρυνση, το κόστος παραγωγής και την απαιτούμενη ενέργεια. Αν δηλαδή, η καλύτερη αξιοποίηση όλων των κλασμάτων επηρεάζει, θετικά ή αρνητικά, τους παραπάνω δείκτες. Παρακάτω παρουσιάζονται τρία Διαγράμματα (3.18, 3.19, 3.20) για την προαναφερθείσα διερεύνηση.

Το πρώτο Διάγραμμα 3.18 αφορά τη μελέτη των Ortiz-Sanchez Marianna et al. (2021), η οποία αποτελεί πολύ καλό παράδειγμα καθώς αποτελείται από σεναρία συνεχούς αυξανόμενης «πολυπλοκότητας», στα πλαίσια βιοδυλιστηρίου αξιοποίησης αποβλήτων

πορτοκαλιών, η οποία συσχετίζεται με τον περιβαλλοντικό δείκτη «Κλιματική Αλλαγή». Συγκεκριμένα, πέραν του πρώτου σεναρίου, που αφορά την παραδοσιακή μέθοδο της υγειονομικής ταφής, τα υπόλοιπα τρία χαρακτηρίζονται ως σενάρια χαμηλής «πολυπλοκότητας» με την εκχύλιση αιθερίων ελαίων, βιοαερίου και λιπάσματος, μεσαίας «πολυπλοκότητας», με την εκχύλιση επιπλέον πηκτίνης και εσπεριδίνης, και υψηλής «πολυπλοκότητας» με την επιπλέον παραγωγή ασετόν και βουτανόλης. Με μπλε χρώμα απεικονίζεται η κατανομή μάζας, ενώ με κόκκινο η κατανομή με βάση την οικονομική αξία. Όπως παρατηρείται, με την κατανομή μάζας (μπλε χρώμα) υπάρχει αναλογία μεταξύ «πολυπλοκότητας» και περιβαλλοντικής επιβάρυνσης, ενώ με την κατανομή οικονομικής αξίας (κόκκινο χρώμα) η σχέση δεν είναι ανάλογη.

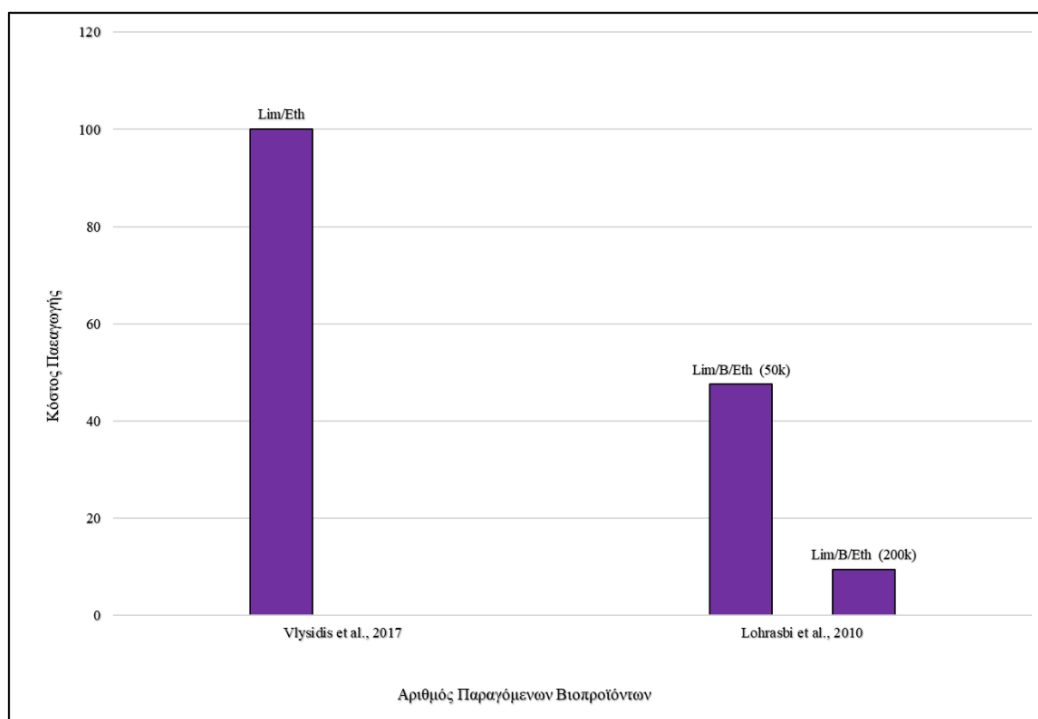


Διάγραμμα 3.18 Συσχέτιση «Πολυπλοκότητας» με «Κλιματική Αλλαγή»

L: Landfill, B/Fer: Biogas/Fertilizer, Eth: Ethanol, H: Hesperidin, P: Pectin, Ace: Acetone, But:

Στο διάγραμμα 3.19, χρησιμοποιούνται οι μελέτες των Vlysidis et al. (2017) και Lohrasbi et al. (2010), για την συσχέτιση «πολυπλοκότητας» με το κόστος παραγωγής. Στη μελέτη των Vlysidis et al. (2017), επεξεργάζεται το σενάριο παραγωγής λιμονένιου και βιοαιθανόλης με τη διαδικασία της ζύμωσης, από τα απόβλητα φλούδας πορτοκαλιών, μέσω μίας μονάδας αξιοποίησής τους, χωρητικότητας 50.000 τόνων αποβλήτων το χρόνο. Ενώ, στη μελέτη των Lohrasbi et al. (2010), αναφέρονται δύο σενάρια, με το μεν πρώτο να αφορά

την αξιοποίηση αποβλήτων φλούδας πορτοκαλιών προς παραγωγή λιμονένιου, βιοαιθανόλης και βιοαερίου, από μία μονάδα χωρητικότητας 50.000 τόνων αποβλήτων ετησίως και το δεύτερο να αφορά την παραγωγή των ίδιων προϊόντων αυξάνοντας τη χωρητικότητα της μονάδας σε 200.000 τόνους ετησίως.

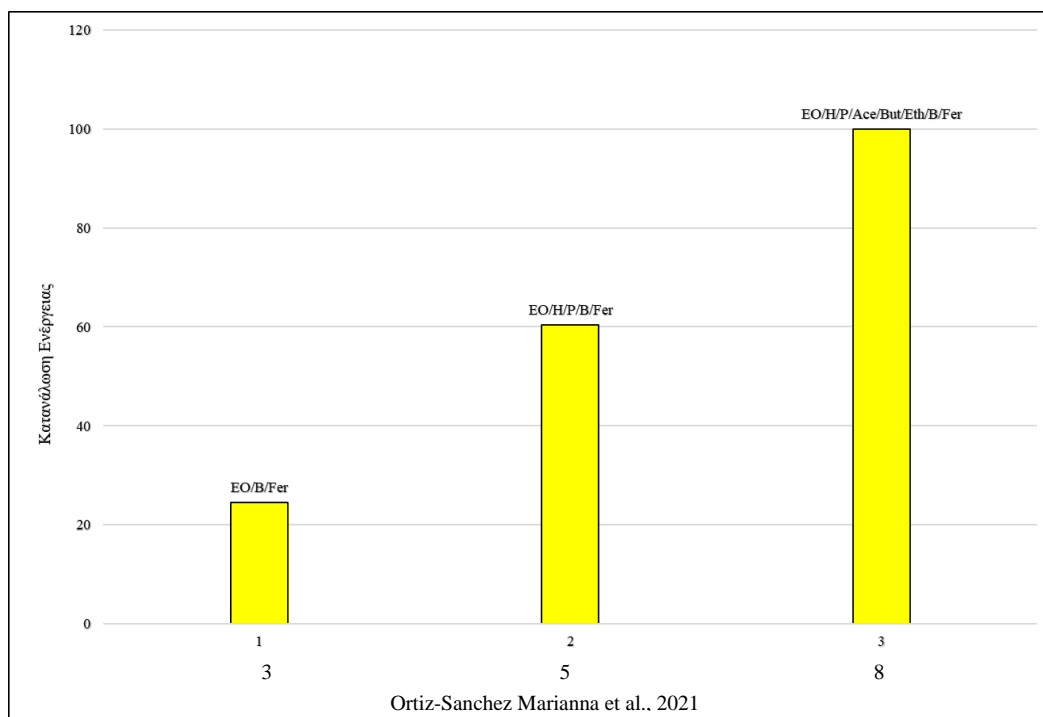


Διάγραμμα 3.19 Συσχέτιση «Πολυπλοκότητας» με «Κόστος Παραγωγής»

Lim: Limonene, **Eth:** Ethanol, **B:** Biogas

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 3.19, η αύξηση του αριθμού των παραγόμενων βιοπροϊόντων, δηλαδή η καλύτερη αξιοποίηση των κλασμάτων του αποβλήτου, επιφέρει μείωση στην τιμή του δείκτη «Κόστος Παραγωγής». Ταυτόχρονα παρατηρείται μείωση στο κόστος παραγωγής και με την αύξηση της χωρητικότητας της μονάδας αξιοποίησης του αποβλήτου, καθώς το δεύτερο σενάριο (200.000) της μελέτης των Lohrasbi et al. (2010) παρουσιάζει μείωση κατά, περίπου, 30% σε σχέση με το σενάριο χωρητικότητας 50.000 τόνων.

Τέλος στο Διάγραμμα 3.20 παρουσιάζεται πάλι η εργασία των Ortiz-Sanchez Marianna et al. (2021), με σκοπό αυτή τη φορά τη συσχέτιση της «πολυπλοκότητας» με την κατανάλωση ενέργειας. Οι τιμές των διαγραμμάτων είναι κανονικοποιημένες με την υψηλότερη να είναι 100 και τις υπόλοιπες να ακολουθούν ως ποσοστά επί τοις εκατό.



Διάγραμμα 3.20 Συσχέτιση «Πολυπλοκότητας» με «Κατανάλωση Ενέργειας»

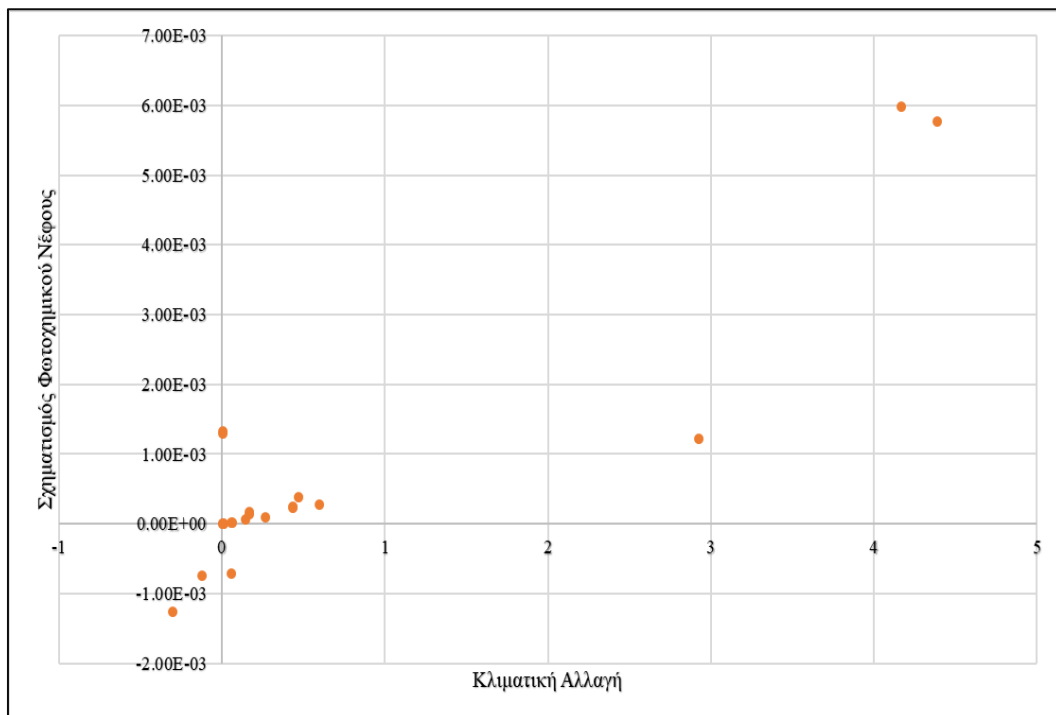
L: Landfill, **B/Fer:** Biogas/Fertilizer, **Eth:** Ethanol, **H:** Hesperidin, **P:** Pectin, **Ace:** Acetone, **But:**

Όπως παρατηρείται, η αύξηση του αριθμού των παραγόμενων βιοπροϊόντων, δηλαδή, η καλύτερη αξιοποίηση των κλασμάτων του αποβλήτου, επιφέρει όπως είναι λογικό την αύξηση στις ενεργειακές απαιτήσεις, καθώς αυξάνεται και ο αριθμός των απαραίτητων τεχνολογιών και διεργασιών. Αυτό έρχεται προς επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων του διαγράμματος 3.18, όπου με κατανομή μάζας, η περιβαλλοντική επιβάρυνση αυξάνεται, καθώς αυξάνονται και οι απαιτήσεις σε ενέργεια, μεγάλο μέρος της οποίας παράγεται από καύση ορυκτών καυσίμων. Το ίδιο φυσικά δε συμβαίνει με την κατανομή οικονομικής αξίας, καθώς η παραγωγή προϊόντων υψηλής αξίας, μειώνει την κατανομή της λειτουργικής μονάδας που έχει οριστεί στη μελέτη των Ortiz-Sanchez Marianna et al. (2021).

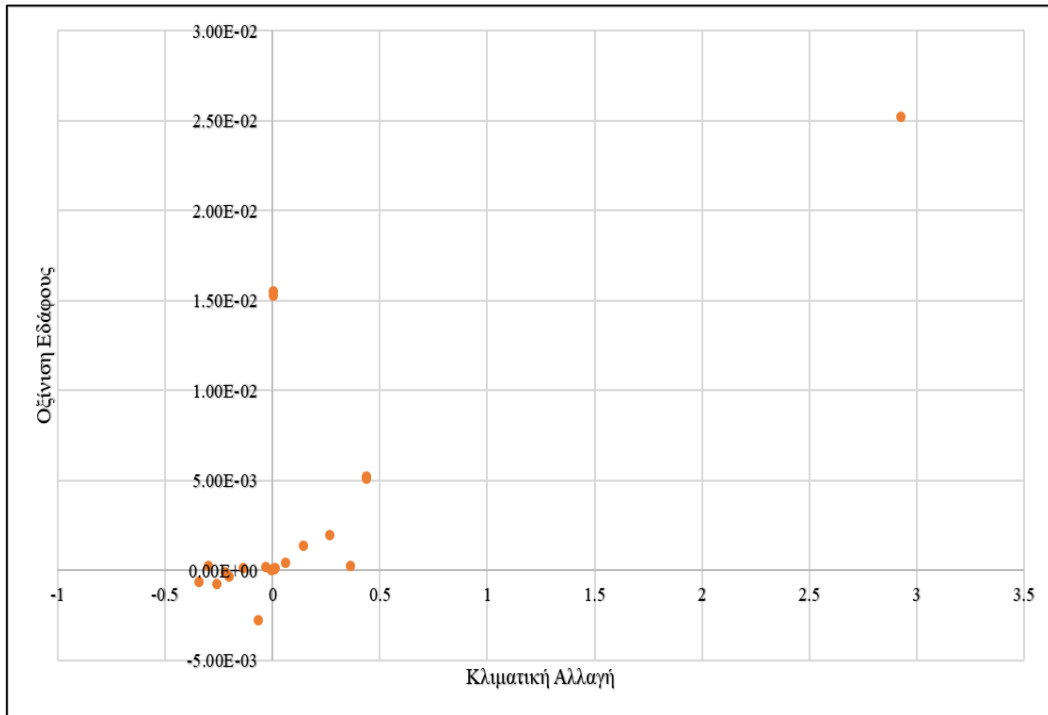
3.5.3 Αλληλοαντιστάθμιση – «Trade-off»

Ένα πολύ σημαντικό στοιχείο που μας βοηθάει στην εξαγωγή συμπερασμάτων και στην «χάραξη» πολιτικών, είναι η εύρεση αλληλοαντιστάθμισης ή αλλιώς ανταλλαγμάτων μεταξύ περιβαλλοντικών επιδόσεων ή οικονομικής βιωσιμότητας και ενεργειακής κατανάλωσης. Πιο συγκεκριμένα, παρακάτω θα παρουσιαστούν διαγραμματικά οι θετικές συσχετίσεις μεταξύ τιμών περιβαλλοντικών δεικτών μεταξύ τους, ή με τον οικονομικό δείκτη του κόστους παραγωγής και τον δείκτη κατανάλωσης ενέργειας. Οι τιμές αφορούν τα σενάρια των μελετών που χρησιμοποιήθηκαν στις προηγούμενες υποενότητες.

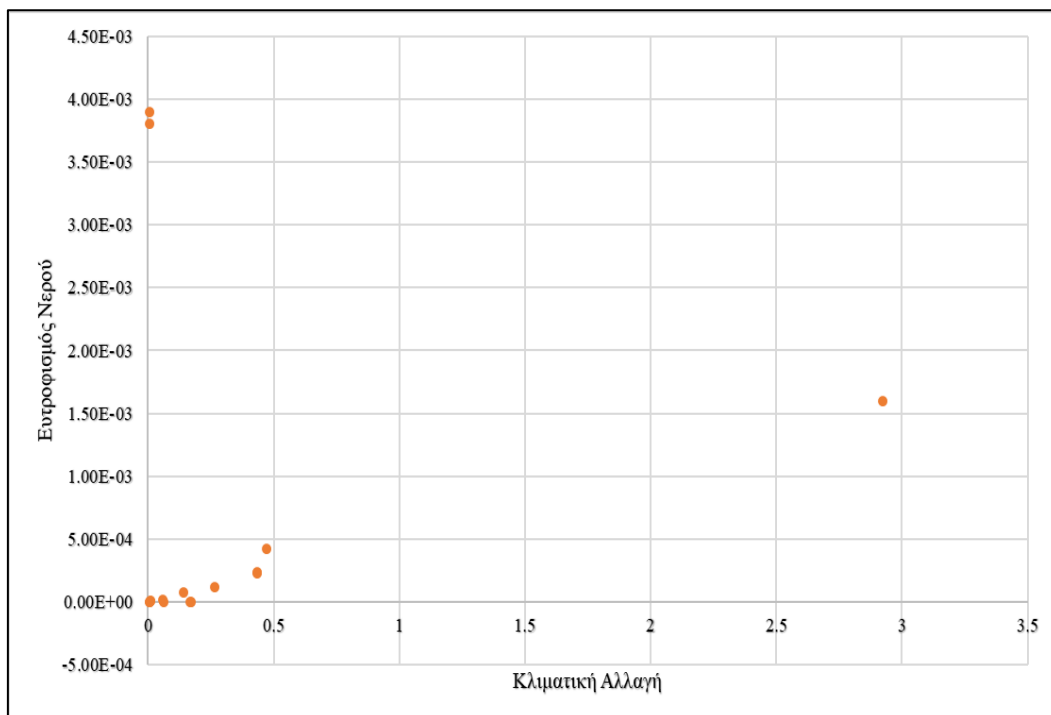
Στα παρακάτω Διαγράμματα 3.21, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25 απεικονίζονται μόνο οι θετικές συσχετίσεις δεικτών μεταξύ τους. Όπως παρατηρείται, θετικές συσχετίσεις υπάρχουν μόνο μεταξύ των περιβαλλοντικών παραγόντων, και όχι με τους δείκτες οικονομίας και ενέργειας, τουλάχιστον στα πλαίσια της παρούσας εργασίας. Ωστόσο, συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν και σε αυτή την περίπτωση, και αφορούν τους παράγοντες λήψης αποφάσεων στη βάση του δόγματος, τι «κερδίζει» και τι «χάνει», η επιχείρηση, ο φορέας, σε επίπεδο περιβαλλοντικής επιβάρυνσης, επιλέγοντας συγκεκριμένα σενάρια αξιοποίησης αποβλήτων βιομηχανίας χυμοποίησης πορτοκαλιών, εν προκειμένω.



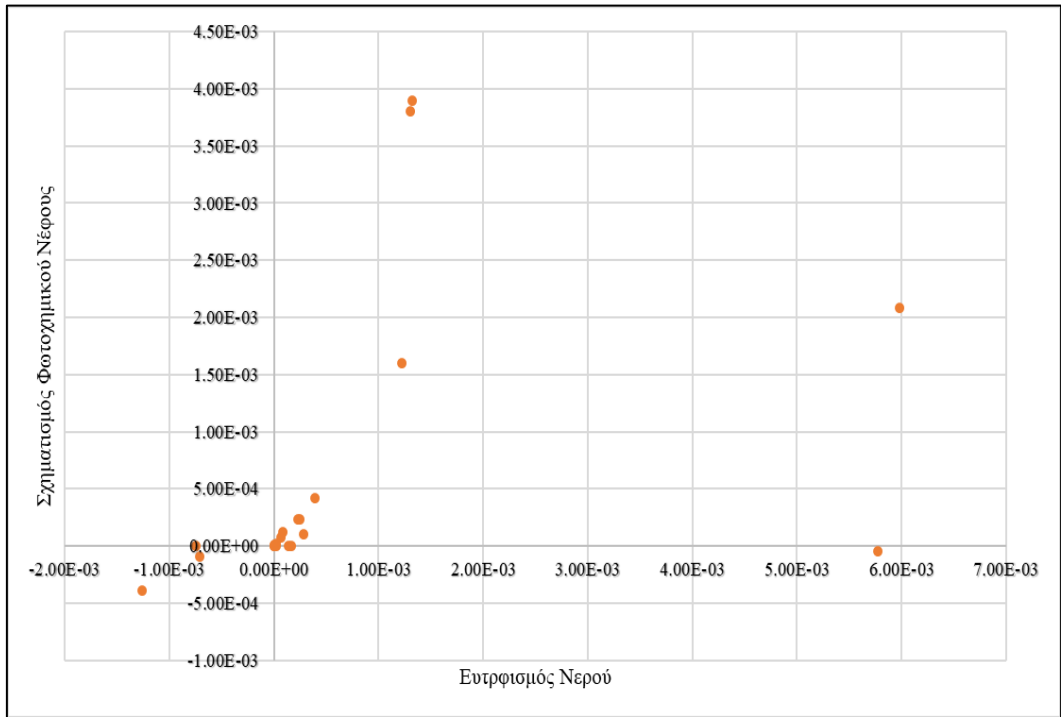
Διάγραμμα 3.21 Συσχέτιση «Κλιματική Αλλαγή»/«Σχηματισμός Φωτοχημικού Νέφους»



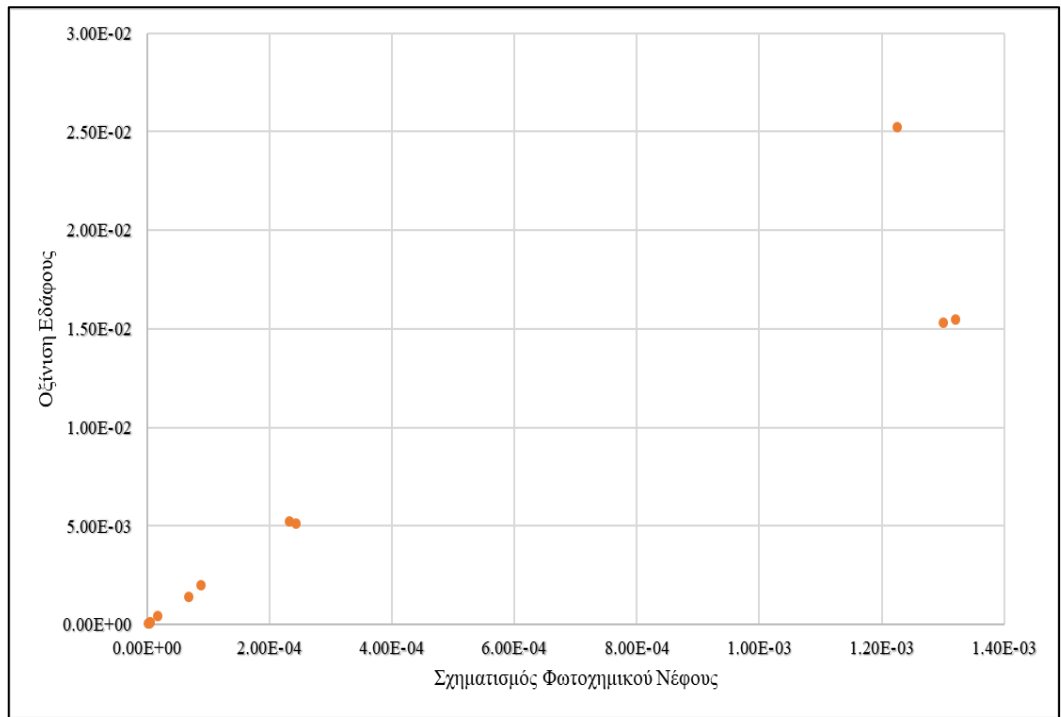
Διάγραμμα 3.22 Συσχέτιση «Κλιματική Αλλαγή»/«Οξίνιση Εδάφους»



Διάγραμμα 3.23 Συσχέτιση «Κλιματική Αλλαγή»/«Ευτροφισμός Νερού»

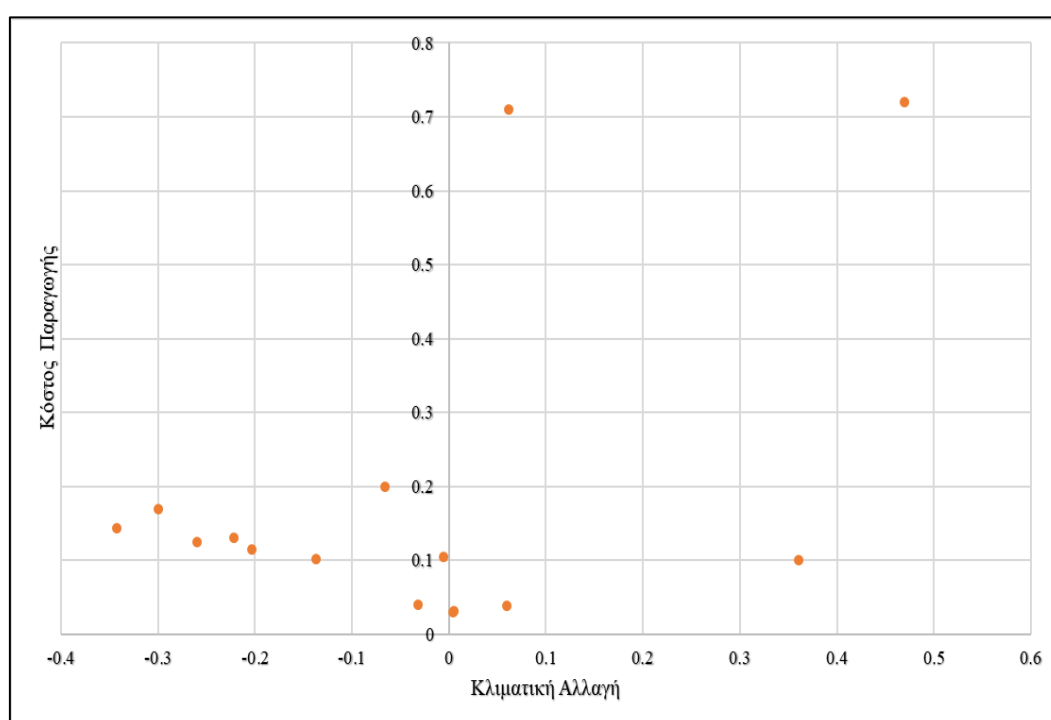


Διάγραμμα 3.24 Συσχέτιση «Σχηματισμός Φωτοχημικού Νέφους»/«Ευτροφισμός Νερού»

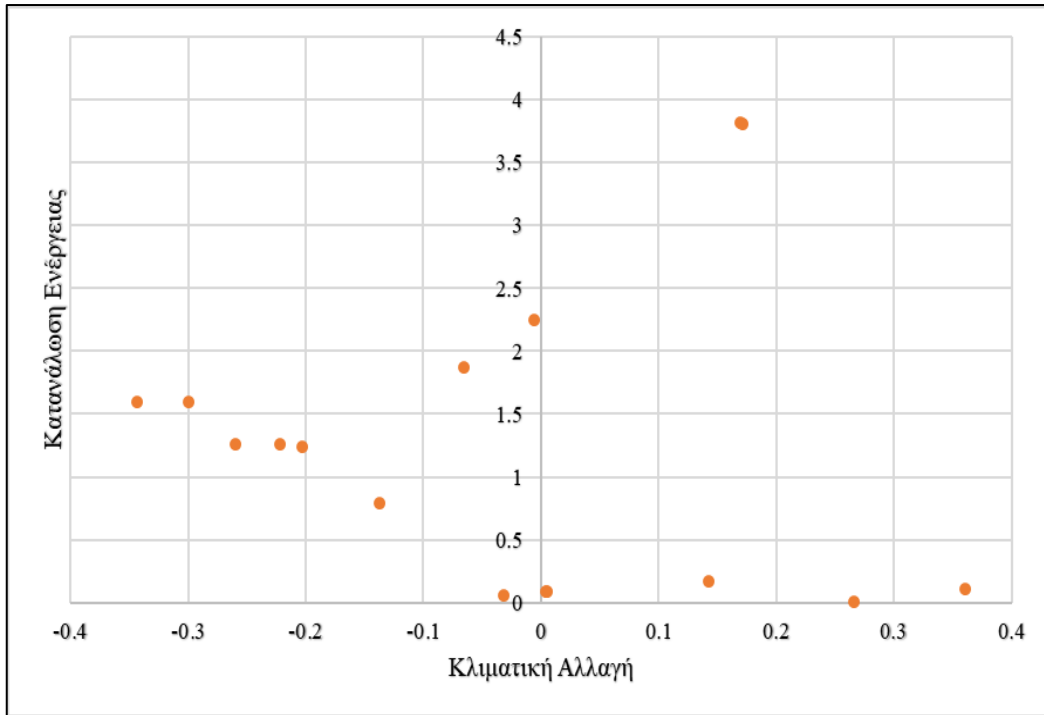


Διάγραμμα 3.25 Συσχέτιση «Σχηματισμός Φωτοχημικού Νέφους»/«Οξίνιση Εδάφους»

Στα Διαγράμματα 3.26 και 3.27 φαίνεται η αρνητική συσχέτιση μεταξύ του περιβαλλοντικού δείκτη «Κλιματική Αλλαγή» και του οικονομικού δείκτη «Κόστος Παραγωγής», αλλά και με τον δείκτη «Κατανάλωση Ενέργειας». Η μη ύπαρξη θετικής συσχέτισης αφορά τα διαθέσιμα στοιχεία μελετών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, ώστε τα συμπεράσματα που προκύπτουν για την σχέση μεταξύ περιβαλλοντικής επιβάρυνσης και ενεργειακής και οικονομικής βιωσιμότητας να μην είναι δεσμευτικού χαρακτήρα.



Διάγραμμα 3.26 Συσχέτιση «Κλιματική Αλλαγή»/«Κόστος Παραγωγής»



Διάγραμμα 3.27 Συσχέτιση «Κλιματική Αλλαγή»/«Κατανάλωση Ενέργειας»

3.6 Ανακεφαλαίωση

Στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων και της συζήτησης, παρουσιάζονται διαγραμματικά τα αποτελέσματα που εξήχθησαν με τρόπο που αναλύθηκε στη μεθοδολογία και με βάση τα εισαγωγικά στοιχεία. Πιο συγκεκριμένα, έγινε οπτικοποίηση, και διαγραμματικοποίηση των αποτελεσμάτων ποσοτικοποίησης αποβλήτων, της γεωγραφικής κατανομής τους και του χαρακτηρισμού τους. Στη συνέχεια παρουσιάστηκε η απόδοση τεχνολογιών αξιοποίησης και η σύγκρισή τους με συμβατικές μεθόδους. Ακολούθησε η παρουσίαση των τιμών των διαθέσιμων δεικτών και εν τέλει η συσχέτιση τους με την πολυπλοκότητα σεναρίων αξιοποίησης αποβλήτων αλλά και μεταξύ τους σε διαγράμματα διασποράς για την καλύτερη εξαγωγή συμπερασμάτων και προτάσεων που ακολουθούν στο επόμενο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα παραπάνω κεφάλαια παρουσιάστηκαν εισαγωγικά στοιχεία, αποτελέσματα και μεθοδολογία εξαγωγής αυτών, τα οποία αφορούσαν την αξιοποίηση αποβλήτων πορτοκαλιών (ή εσπεριδοειδών), προερχόμενων από τη βιομηχανία χυμοποίησης και την βιωσιμότητά τους. Το ερώτημα που πρέπει να απαντηθεί είναι αν τελικά είναι βιώσιμη η αξιοποίηση τους κάνοντας ταυτόχρονα προτάσεις που αφορούν τη λήψη αποφάσεων, εκμεταλλευόμενοι τα στοιχεία της παρούσας εργασίας.

Αρχικά, εκείνο που παρακινεί την επιστημονική έρευνα, είναι ο μεγάλος όγκος παραγόμενων εσπεριδοειδών παγκοσμίως ανά έτος, που έφθασε τα 126 εκατομμύρια τόνους το 2016. Η πλειοψηφία των εσπεριδοειδών είναι τα πορτοκάλια, το 70% των οποίων καταλήγει στην βιομηχανία χυμοποίησης, από την οποία εξάγεται το 50% της μάζας τους ως απόβλητο. Αυτό σημαίνει ότι παγκοσμίως παράγονται περίπου 14,3 εκατομμύρια τόνοι αποβλήτου κάθε χρόνο. Η μεγάλη αυτή ποσότητα αποβλήτων σε συνδυασμό με την ευνοϊκή χημική σύστασή τους για παραγωγή βιοκαυσίμων και βιοπροϊόντων υψηλής αξίας, αυξάνουν το ενδιαφέρον για την αξιοποίησή τους. Ακόμα, η διαχείριση αποβλήτων στα πλαίσια της Κυκλικής Οικονομίας και της Βιώσιμης Ανάπτυξης, αποτελεί βασικό πυλώνα τόσο της πρωτοβουλίας του Ο.Η.Ε «Agenda 2030» και συγκεκριμένα του υποστόχου 12.3, όσο και της Πράσινης Συμφωνίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης με την οδηγία-πλαίσιο για τα απόβλητα.

Όσον αφορά στις μεθόδους αξιοποίησης των αποβλήτων, σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση και τη σύγκριση μεταξύ συμβατικών και καινοτόμων μεθόδων προκύπτει ότι, στις περισσότερες περιπτώσεις εκχύλισης βιοπροϊόντων αξίας, οι καινοτόμες μέθοδοι παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόδοση. Συγκεκριμένα στις περιπτώσεις εκχύλισης πηκτίνης και λιμονένιου η διαφορά είναι πιο σαφής, ενώ στην εκχύλιση φαινολικών ενώσεων και αιθέριων ελαίων ορισμένες καινοτόμες τεχνολογίες παρουσιάζουν χαμηλότερη απόδοση. Εκείνο που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι, οι καινοτόμες τεχνολογίες υπερέχουν των συμβατικών στη βάση του χρόνου εκχύλισης ή/και στην κατανάλωση ενέργειας, αν όχι και στην απόδοσή τους, η οποία λόγω της εργαστηριακής και πιλοτικής κλίμακας στην οποία αναπτύσσονται οι μέθοδοι, ενδέχεται να έχει σημαντικά περιθώρια βελτίωσης όταν κλιμακωθούν οι τεχνολογίες σε βιομηχανική κλίμακα. Επιπλέον, όσο αφορά στην παραγωγή βιοαιθανόλης, βιοαερίου και βιοχημικών, δεν παρουσιάζεται σαφής τάση ως προς την απόδοση των βιολογικών διεργασιών, η οποία εξαρτάται από την απομάκρυνση του λιμονένιου ως

ανασταλτικού παράγοντα και την επιλογή των συνθηκών της ζύμωσης και του ζυμωτικού μικροοργανισμού.

Είναι όμως βιώσιμες οι μέθοδοι αξιοποίησης των αποβλήτων εσπεριδοειδών; Η απάντηση στο ερώτημα δίνεται εξετάζοντας περιβαλλοντικούς δείκτες αειφορίας καθώς και δείκτες κόστους, μάζας και ενέργειας, οι οποίοι προέκυψαν από βιβλιογραφική ανασκόπηση. Η ανάλυση των αποδόσεων των δεικτών σε σενάρια-μεθόδους αξιοποίησης κυρίως αποβλήτων φλούδας πορτοκαλιών, έδειξε ότι η παραδοσιακή μέθοδος διαχείρισης που είναι η υγειονομική ταφή έχει το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα στους περισσότερους υπό εξέταση δείκτες. Ακόμα, στους περισσότερους περιβαλλοντικούς δείκτες, υψηλότερη τιμή καταγράφουν οι μέθοδοι θερμοχημικής επεξεργασίας αποβλήτων, έναντι των μεθόδων βιολογικής μετατροπής, ανάμεσα στις οποίες καλύτερη απόδοση καταγράφει η μέθοδος της αναερόβιας συγχώνευσης. Ακόμα, σαφής είναι και η καλύτερη περιβαλλοντική απόδοση των καινοτόμων τεχνολογιών εκχύλισης πηκτίνης, φαινολικών ενώσεων και αιθερίων ελαίων έναντι των συμβατικών. Όσο αφορά στον δείκτη της ενεργειακής κατανάλωσης είναι σαφές ότι οι θερμοχημικές μέθοδοι, εξαιτίας της απαραίτητης προεπεξεργασίας αποξήρανσης, καθώς και η παραδοσιακή μέθοδος της αξιοποίησης ως ζωοτροφή, για τον ίδιο λόγο, έχουν τις μεγαλύτερες ενεργειακές απαιτήσεις.

Όσον αφορά στον οικονομική δείκτη, πρέπει να σημειωθεί ότι παρουσιάζει μεγάλο ποσοστό αβεβαιότητας λόγω των κυμαινόμενων και ευμετάβλητων τιμών ανά περιοχή και χρόνο που χρησιμοποιήθηκαν στις υπό εξέταση μελέτες. Ωστόσο, εκείνο που μπορεί να εξαχθεί, ασφαλώς, ως συμπέρασμα είναι η σχέση της πολυπλοκότητας των σεναρίων αξιοποίησης αποβλήτων με το κόστος παραγωγής. Όπως προκύπτει, η αξιοποίηση όσο το δυνατόν περισσότερων στοιχείων των αποβλήτων, δηλαδή όσο περισσότερα βιοπροϊόντα παράγονται τόσο μειώνεται το κόστος παραγωγής, ενώ το ίδιο συμβαίνει και όσο αυξάνεται η χωρητικότητα των μονάδων επεξεργασίας των αποβλήτων, όπως προέκυψε από τις μελέτες των Vlysidis et al. (2017) και Lohrasbi et al. (2010). Ακόμα, προέκυψε ότι η πολυπλοκότητα έχει θετική συσχέτιση με τον περιβαλλοντικό δείκτη «Κλιματική Αλλαγή» αλλά και με την κατανάλωση ενέργειας.

Τέλος, ενδιαφέροντα συμπεράσματα προκύπτουν από την εξέταση της αλληλοαντιστάθμισης – «trade-off», μεταξύ των υπό μελέτη δεικτών. Εκείνο που προκύπτει είναι η θετική συσχέτιση μεταξύ περιβαλλοντικών δεικτών, επιτρέποντας την επιλογή σεναρίων αξιοποίησης αποβλήτων για τη βελτίωση ορισμένου δείκτη πετυχαίνοντας την

ταυτόχρονη βελτίωση στην απόδοση κάποιου άλλου. Ενώ, προκαλεί ενδιαφέρον η αρνητική συσχέτιση μεταξύ του περιβαλλοντικού δείκτη «Κλιματική Αλλαγή» και των δεικτών κόστους και ενέργειας, αναλύοντας τα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, όπου η βελτίωση στην απόδοση κάποιου δείκτη οδηγεί στην αύξηση κάποιου άλλου. Συγκεκριμένα, αυτό παρατηρείται στο σενάριο της υγειονομικής ταφής, το οποίο παρουσιάζει μεγάλη περιβαλλοντική επιβάρυνση, με ταυτόχρονη μείωση του κόστους, σε σχέση με άλλα σενάρια αξιοποίησης.

Συμπερασματικά, η αξιοποίηση αποβλήτων της εφοδιαστικής αλυσίδας τροφίμων είναι ένα εγχείρημα που πρέπει να υιοθετηθεί από την παγκόσμια κοινότητα. Η αξιοποίηση αποβλήτων πορτοκαλιών είναι μία πολλά υποσχόμενη λύση προς αυτή την κατεύθυνση. Η ανάπτυξη της σε βιομηχανική κλίμακα μπορεί να αποδώσει πολλαπλά οφέλη που θα υπερκεράσουν τα όποια, με τα τωρινά δεδομένα, αποθαρρυντικά στοιχεία.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

1. Εντολές για Sankey Diagram

Total Amount [298759] Exports	:Total Amount #f39c12
Total Amount [7137955] Available Amount	:Harvested Production #5d6d7e
Available Amount [2141387] Fresh Consumption	:Imports #5d6d7e
Available Amount [4996568] Juice Production	:Available Amount #f39c12
Juice Production [2498284] Juice	:Waste #5e3309
Juice Production [2498284] Waste	:Orange Processing Waste #5e3309
Juice [2173507] Fresh Unconcentrated	:Exports #5d6d7e
Juice [99931] Frozen Unconcentrated	:Fresh Consumption #5d6d7e
Juice [224846] Orange Juice n.e.c.	:Juice Production #5d6d7e
Waste [2498284] Orange Processing Waste	:Juice #5d6d7e

2. Αναζήτηση στο Scopus για χαρακτηρισμό αποβλήτων

TITLE-ABS-KEY (orange AND peel AND characterization) OR (citrus AND waste AND characterization) OR (orange AND waste AND characterization) OR (citrus AND peel AND characterization) OR (citrus AND residues AND characterization) AND (LIMIT-TO (DOCTYPE , "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "re") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "ch")) AND (LIMIT-TO (PUBYEAR , 2022) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2021) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2020) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2019) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2018) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2017) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2016) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2015) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2014) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2013) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2012) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2011) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2010))

3. Αναζήτηση στο Scopus για αξιοποίηση αποβλήτων

TITLE-ABS-KEY (orange AND peel AND management) OR (citrus AND waste AND management) OR (orange AND waste AND management) OR (citrus AND peel AND management) OR (citrus AND residues AND management) (orange AND peel AND valorization) OR (citrus AND waste AND valorization) OR (orange AND waste AND valorization) OR (citrus AND peel AND valorization) OR (citrus AND residues AND valorization) (orange AND peel AND treatment) OR (citrus AND waste AND treatment) OR (orange AND waste AND treatment) OR (citrus AND peel AND treatment) OR (citrus AND residues AND treatment) AND (LIMIT-TO (DOCTYPE , "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "re") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "ch")) AND (LIMIT-TO (PUBYEAR , 2022) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2021) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2020) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2019) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2018) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2017) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2016) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2015) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2014) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2013) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2012) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2011) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2010))

4. Αναζήτηση στο Scopus μελετών βιωσιμότητας

TITLE-ABS-KEY (sustainability AND assessment) OR (life AND cycle AND assessment OR lca) OR (techno-economic AND assessment) AND (orange AND peel AND management) OR (citrus AND waste AND management) OR (orange AND waste AND management) OR (citrus AND peel AND management) OR (citrus AND residues AND management) (orange AND peel AND valorization) OR (citrus AND waste AND valorization) OR (orange AND waste AND valorization) OR (citrus AND peel AND valorization) OR (citrus AND residues AND valorization) (orange AND peel AND treatment) OR (citrus AND waste AND treatment) OR (orange AND waste AND treatment) OR (citrus AND peel AND treatment) OR (citrus AND residues AND treatment) AND (LIMIT-TO (DOCTYPE , "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "re") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "ch")) AND (LIMIT-TO (PUBYEAR , 2022) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2021) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2020) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2019) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2018) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2017) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2016) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2015) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2014) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2013) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2012) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2011) OR LIMIT-TO (PUBYEAR , 2010))

5. Πίνακας τεχνολογιών εκχύλισης πηκτίνης

Πρώτη Ύλη	Τεχνολογία	Απόδοση	TRL	Πηγή
Φλούδα Γκρέιπφρουτ	Συμβατική Εκχύλιση	11%	7-9	[130]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Συμβατική Εκχύλιση	15.47% ± 0.26	7-9	[65]
Φλούδα Γκρέιπφρουτ	Εκχύλιση με Υπερήχους (Ultrasound-Assisted Heating-extraction)	27.34%	3-4	[130]
Φλούδα Γκρέιπφρουτ	Εκχύλιση με Υπερήχους (Ultrasound-Assisted Heating-extraction)	27.27%	3-4	[140]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Εκχύλιση με Μικροκύματα (Microwave-assisted Extraction)	29.1%	3-4	[51]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Εκχύλιση με Μικροκύματα (Microwave-assisted Extraction)	18.13% ± 0.23	7-9	[48]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Εκχύλιση με Μικροκύματα (Microwave-assisted Extraction)	24.2%	3-4	[13]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Εκχύλιση Υψηλής Πίεσης (High Pressure Extraction)	20.44%	7-9	[48]
Φλούδα Εσπεριδοειδούς	Εκχύλιση με Υπερκρίσιμα Ρευστά (Subcritical Water Extraction)	21.95%±0.05	3-4	[128]

6. Πίνακας τεχνολογιών εκχύλισης φαινολικών ενώσεων

Πρώτη Ύλη	Τεχνολογία	Απόδοση	TRL	Πηγή
Φλούδα Πορτοκαλιού	Συμβατική Εκχύλιση	TPC: 1.968 (g/100g DW)	7-9	[89]
	Εκχύλιση με Υπερήχους (Ultrasound-Assisted extraction)	TPC: 2.14 (g/100g DW)	3-4	
	Εκχύλιση με Υψηλή Πίεση (High Pressure Extraction)	TPC: 1.4 (g/100g DW)	3-4	
	Εκχύλιση με Μικροκύματα (Microwave-assisted Extraction)	TPC: 2.34 (g/100g DW)	3-4	
	Εκχύλιση με Υπερκρίσιμο CO ₂ (Supercritical Fluid extraction)	TPC: 1.3 (g/100g DW)	3-4	
Φλούδα Μανταρίνι	Συμβατική Εκχύλιση	Flavones: 5.79 (g/100g DW)	7-9	[69]
	Εκχύλιση με Υπερήχους (Ultrasound-Assisted extraction)	Flavones: 7.79 (g/100g DW)	3-4	
	Εκχύλιση με Υψηλή Πίεση (High Pressure Extraction)	Flavones: 8.04 (g/100g DW)	3-4	
Φλούδα Σατσούμα	Συμβατική Εκχύλιση	Hesperidin: 1.88±0.1 Narirutin: 0.36 Nobiletin: 0.01 (g/100g DW)	7-9	[53]
	Εκχύλιση με Μικροκύματα (Microwave-assisted Extraction)	Hesperidin: 1.94±1.4 Narirutin: 0.36±0.3 Nobiletin: 0.01 (g/100g DW)	3-4	
Φλούδα Γκρέιπφρουτ	Συμβατική Εκχύλιση	Naringin: 1.11±0.6	7-9	[44]
	Εκχύλιση με Υπερκρίσιμο CO ₂ (Supercritical Fluid extraction)	Naringin: 1.44±0.2	3-4	
Φλούδα Πορτοκαλιού	Συμβατική Εκχύλιση	Hesperidin: 0.145 Naringin: 0.051 (g/100g DW)	7-9	[58]
	Εκχύλιση με Υπερήχους (Ultrasound-Assisted extraction)	Hesperidin: 0.250 Naringin: 0.070 (g/100g DW)	3-4	

7. Πίνακας τεχνολογιών εκχύλισης αιθέριων ελαίων

Πρώτη Ύλη	Τεχνολογία	Απόδοση	TRL	Πηγή
Φλούδα Πορτοκαλιού	Συμβατική Εκχύλιση (Steam Distillation)	Limonene: 70%	7-9	[85]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Συμβατική Εκχύλιση (Hydrodistillation)	E.O. : 2% w/w	7-9	[117]
Φλούδα Λεμονιού	Συμβατική Εκχύλιση (Hydrodistillation)	E.O.: 1.5% w/w	7-9	
Φλούδα Λεμονιού	Συμβατική Εκχύλιση (Solid-Liquid Extraction)	E.O.: 2.97% w/w	7-9	[75]
Φλούδα Εσπεριδοειδούς	Εκχύλιση με Υπερκρίσιμα Ρευστά (Supercritical Fluid extraction)	Limonene: 95%	3-4	[144]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Εκχύλιση με Υπερκρίσιμα Ρευστά (Supercritical Fluid extraction)	E.O.: 0.67% w/w Limonene: 91.88%	3-4	[72]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Εκχύλιση με Υπερήχους (Ultrasound-Assisted extraction)	E.O.: 0.7% w/w Limonene: 71.2%	3	[106]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Εκχύλιση με Μικροκύματα (Microwave-assisted Hydrodistillation)	E.O.: 1.8% w/w Limonene: 97.38%	4-6	[14]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Εκχύλιση με Μικροκύματα (Microwave accelerated distillation)	E.O.: 0.42% w/w Limonene: 76.7%	3-4	[37]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Εκχύλιση με Μικροκύματα (Solvent-free Microwave Extraction)	E.O.: 4.22% w/w	4-6	[13]

8. Πίνακας τεχνολογιών παραγωγής βιοαιθανόλης

Πρώτη Ύλη	Προεπεξεργασία	Τύπος Ζύμωσης	Μικροοργανισμός	Απόδοση (g/L/h)	Πηγή
Υδρόλυμα φλούδας πορτοκαλιού	-	Διακριτή Υδρόλυση και Ζύμωση (Separate Hydrolysis & Fermentation)	<i>S. cerevisiae</i>	0.82-0.90	[46]
Υδρόλυμα φλούδας πορτοκαλιού	-	Διακριτή Υδρόλυση και Ζύμωση (Separate Hydrolysis & Fermentation)	<i>E. coli</i>	0.42-0.80	[47]
Φλούδα Εσπεριδοειδούς	Έκρηξη ατμού (Steam Explosion)	Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση (Simultaneous saccharification and fermentation)	<i>S. cerevisiae</i>	1.62	[136]
Υδρόλυμα φλούδας πορτοκαλιού	Όξινη Υδρόλυση δύο σταδίων (Acid Hydrolysis)	Διακριτή Υδρόλυση και Ζύμωση (Separate Hydrolysis & Fermentation)	<i>S. cerevisiae</i>	3.37	[97]
Απόβλητα Μανταρινιού	Υδροθερμική Αποστείρωση (Hydrothermal Sterilization)	Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση (Simultaneous saccharification and fermentation)	<i>S. cerevisiae</i>	3.50	[98]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Έκρηξη ατμού (Steam Explosion)	Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση (Simultaneous saccharification and fermentation)	<i>K. marxianus</i>	3.45	[132]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Έκρηξη ατμού (Steam Explosion)	Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση (Simultaneous saccharification and fermentation)	<i>S. cerevisiae</i>	2.7	[133]

		and fermentation)			
Απόβλητα Μανταρινιού	Ενζυμική Υδρόλυση (Enzyme Hydrolysis)	Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση (Simultaneous saccharification and fermentation)	<i>P. Kudriavzevii</i>	2.82	[114]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Ενζυμική Υδρόλυση (Enzyme Hydrolysis)	Διακριτή Υδρόλυση και Ζύμωση (Separate Hydrolysis & Fermentation)	<i>M. Indicus</i>	0.62	[68]
Απόβλητα Μανταρινιού	Ενζυμική Υδρόλυση (Enzyme Hydrolysis)	Διακριτή Υδρόλυση και Ζύμωση (Separate Hydrolysis & Fermentation)	<i>S. cerevisiae</i>	3.85	[23]
Υδρόλυμα φλούδας πορτοκαλιού	-	Διακριτή Υδρόλυση και Ζύμωση (Separate Hydrolysis & Fermentation)	<i>P. Kudriavzevii</i>	1.08	[64]

9. Πίνακας τεχνολογιών παραγωγής βιοαερίου

Πρώτη Ύλη	Προεπεξεργασία	Τεχνολογία	Απόδοση	Πηγή
Φλούδα Πορτοκαλιού	Απόσταξη με ατμό (Steam Distillation)	Αναερόβια Χώνευση (Anaerobic Digestion)	434LCH ₄ /kgVS	[40]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Εξαγωγή λιμονένιου με διάχυση ατμού με μικροκύματα (Microwave steam diffusion)	Αναερόβια Χώνευση (Anaerobic Digestion)	0.37Nm ³ /kg VS (mesophilic) 0.30 Nm ³ /kgVS (thermophilic)	[15]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Απομάκρυνση λιμονένιου με εξάνιο	Αναερόβια Χώνευση (Anaerobic Digestion)	0.217 mCH ₄ ³ /kgTVS	[135]
Απόβλητα Εσπεριδοειδούς	Χρήση μεμβρανικού βιοαντιδραστήρα	Αναερόβια Χώνευση (Anaerobic Digestion)	0.33 Nm ³ /kgVS	[134]

Απόβλητα Εσπεριδοειδούς	Βιοαποικοδόμηση	Αναερόβια Χώνευση (Anaerobic Digestion)	176.05 mLCH ₄ /kgVS	[124]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Απόσταξη με ατμό (Steam Distillation)	Ημισυνεχής Αναερόβια Χώνευση (Semicontinuous Anaerobic Digestion)	0.12 m ³ /kgVS (thermophilic) 0.46 m ³ /kgVS (mesophilic)	[146]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Μείωση λιμονένιου με συν-χώνευση με ιλύ	Αναερόβια Συν-χώνευση (Anaerobic co-digestion)	0.165 m ³ /kgVS	[116]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Μείωση λιμονένιου με συν-χώνευση με γλυκερόλη	Αναερόβια Συν-χώνευση (Anaerobic co-digestion)	0.330 m ³ /kgVS	[84]

10. Πίνακας τεχνολογιών παραγωγής βιοχημικών

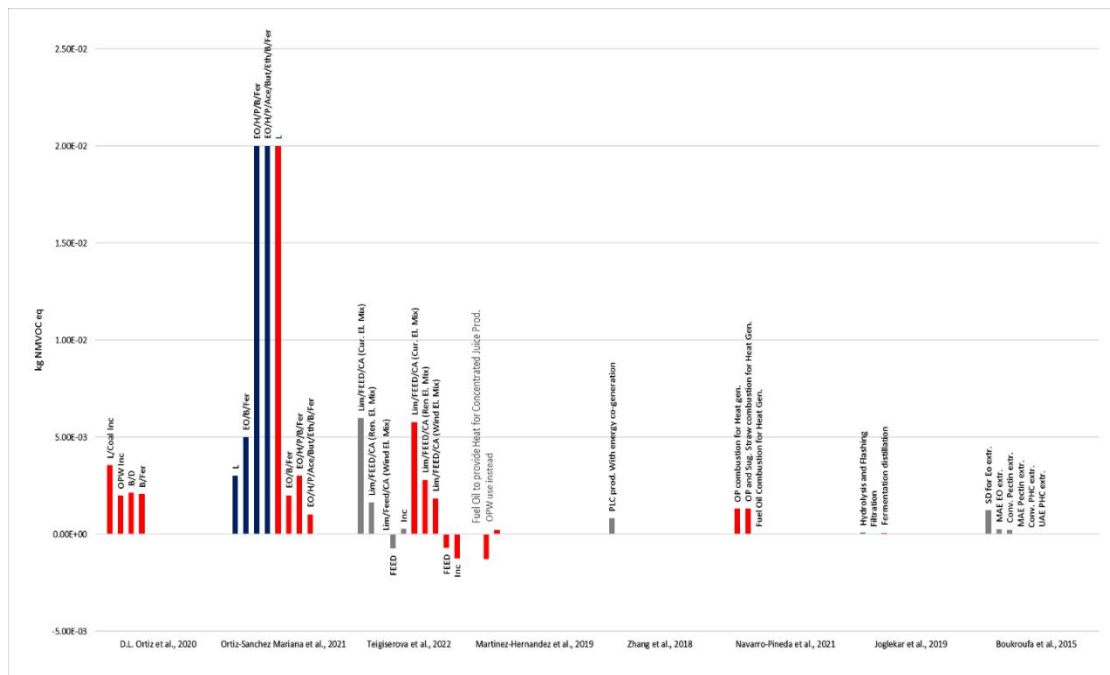
Πρώτη Ύλη	Τεχνολογία-Μικροοργανισμός	Τύπος Οξέος	Απόδοση	Πηγή
Φλούδα Πορτοκαλιού	Ζύμωση Βυθού με <i>Fibrobacter succinogenes</i> S85 (Submerged Fermentation)	Σουκινικό Οξύ	1.9 g/L	[70]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Ζύμωση Βυθού με <i>Aspergillus niger</i> (Submerged Fermentation)	Κιτρικό Οξύ	9.2 g/L	[110]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Ζύμωση Στερεής Φάσης με <i>Aspergillus niger</i> (Solid-State Fermentation)	Κιτρικό Οξύ	2.8 mg/g	[126]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Ζύμωση Βυθού <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (Submerged Fermentation)	Γαλακτικό Οξύ	3.4 g/L	[71]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Ζύμωση Βυθού <i>Lactobacillus delbrueckii</i> ssp. (Submerged Fermentation)	Γαλακτικό Οξύ	2.3g/L	[28]

11. Πίνακας τεχνολογιών παραγωγής ενζύμων

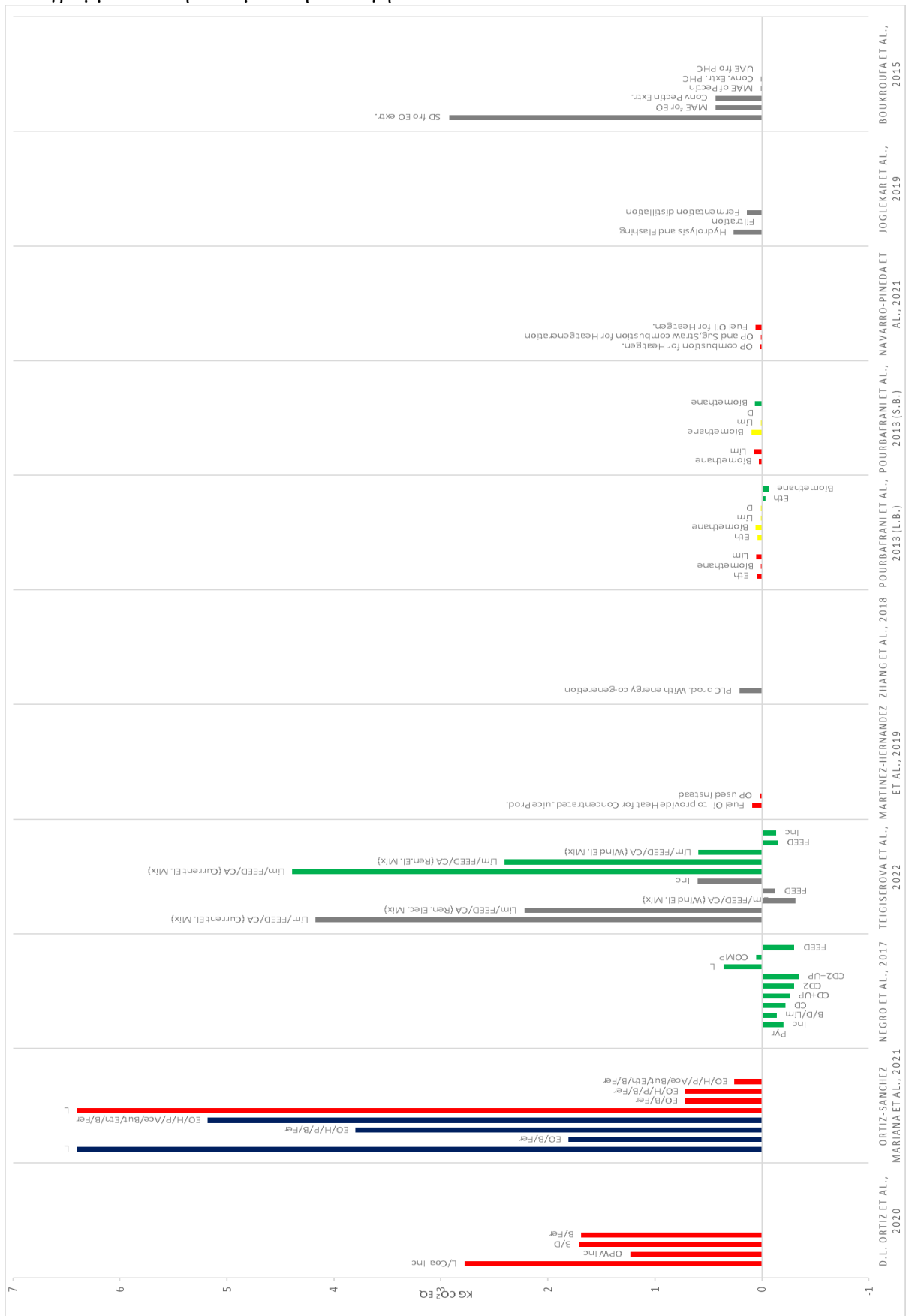
Πρώτη Ύλη	Τεχνολογία-Μικροοργανισμός	Ένζυμο	Πηγή
Φλούδα Πορτοκαλιού	Ζύμωση Στερεής Φάσης	Λιπάσες	[6]
Φλούδα	Ζύμωση Στερεής Φάσης -	Πηκτινάσες	[3]

Πορτοκαλιού	Aspergillus		
Φλούδα Πορτοκαλιού	Ζύμωση Στερεής Φάσης – <i>Emericella varicolor</i>	Κυτταρινάση	[122]
Φλούδα Πορτοκαλιού	Ζύμωση Στερεής Φάσης – Μύκητες	Λιπάσες, Πρωτεάσες, Κυτταρινάσες, Ημικυτταρινάσες, Λιγνινάσες, Γλυκοαμυλάσες, Πηκτινάσες, Ινουλινάσες	[34]

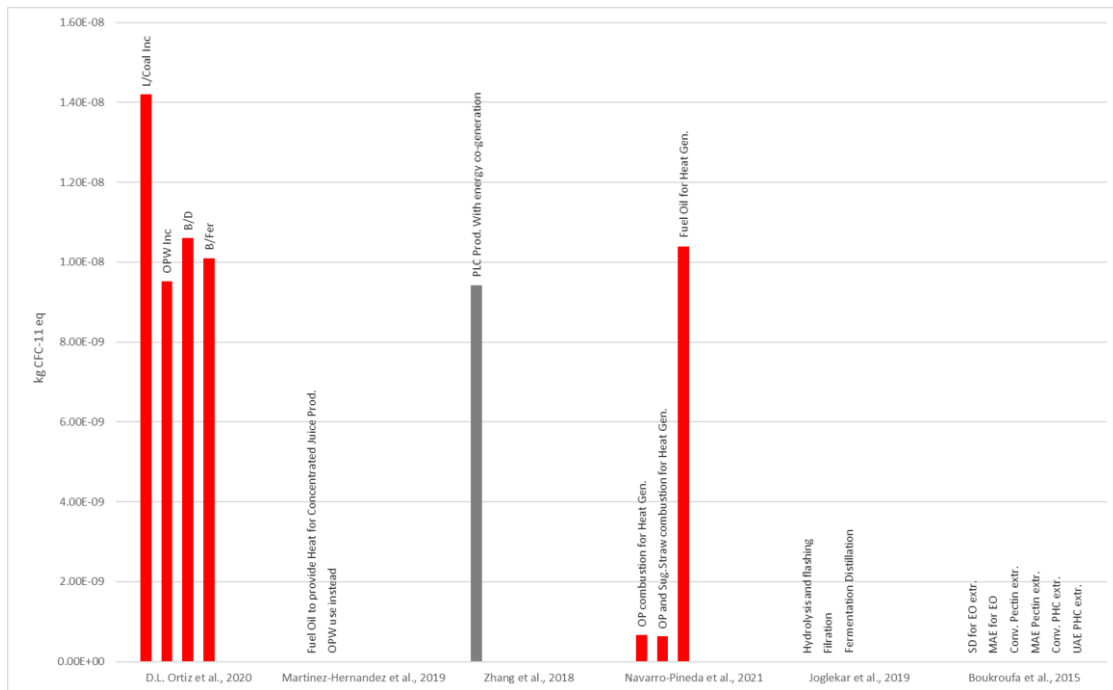
12. Διάγραμμα δείκτη «Σχηματισμός Φωτοχημικού Νέφους»



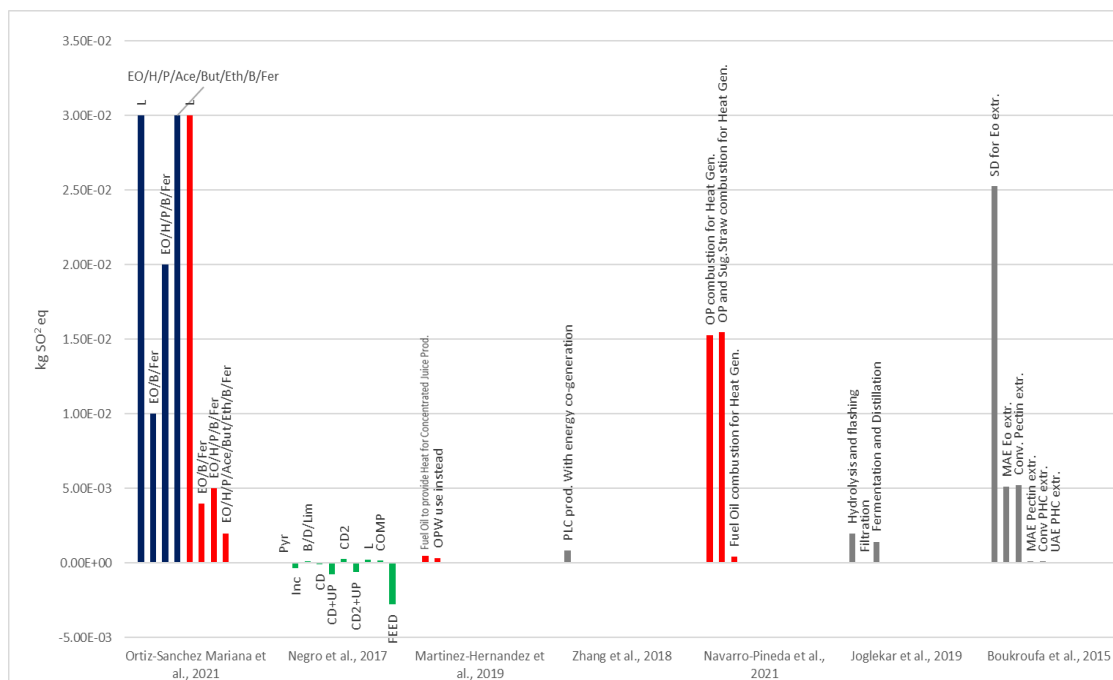
13. Διάγραμμα δείκτη «Κλιματική Αλλαγή»



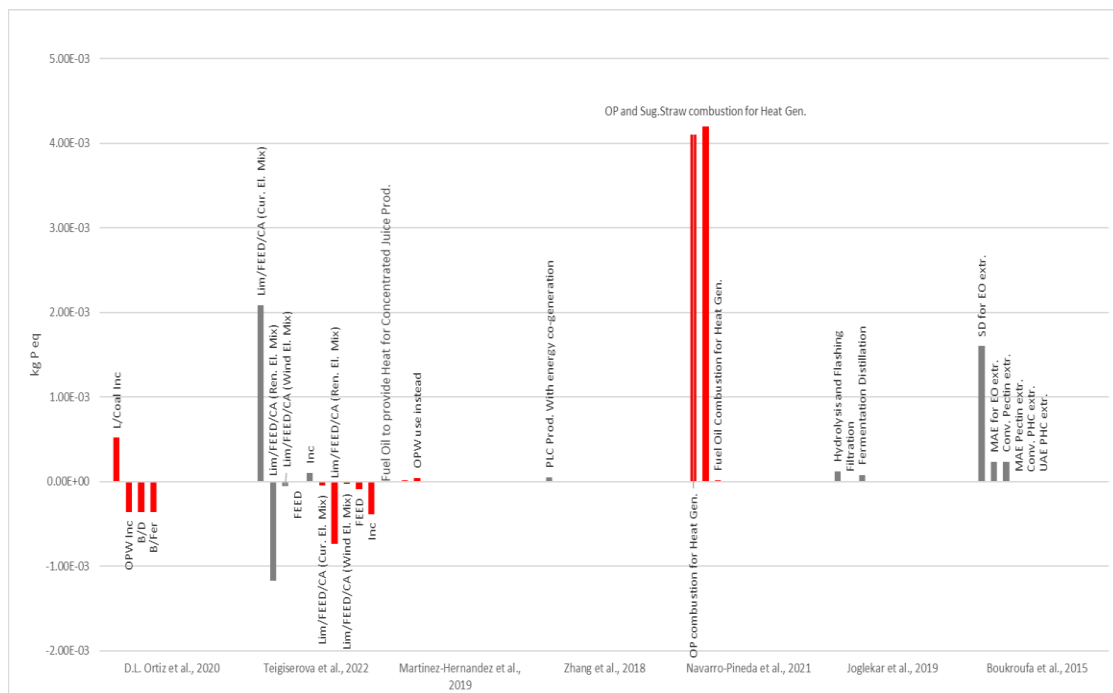
14. Διάγραμμα δείκτη «Μείωση Στιβάδας Όζοντος»



15. Διάγραμμα δείκτη «Οξίνιση Εδάφους»



16. Διάγραμμα δείκτη «Ευτροφισμός νερού»



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξένη

- [1] Abd-Alla, M. H., Gabra, F. A., Danial, A. W., & Abdel-Wahab, A. M. (2019). Enhancement of biohydrogen production from sustainable orange peel wastes using *Enterobacter* species isolated from domestic wastewater. *International Journal of Energy Research*, 43(1). <https://doi.org/10.1002/er.4273>
- [2] Ahmad Dar, R., Yaqoob, M., Parmar, M., & Gupta Phutela, U. (2019). *Biofuels from Food Processing Wastes* (pp. 249–288). <https://doi.org/10.21741/9781644900116-10>
- [3] Ahmed, I., Zia, M. A., Hussain, M. A., Akram, Z., Naveed, M. T., & Nowrouzi, A. (2016). Bioprocessing of citrus waste peel for induced pectinase production by *Aspergillus niger*; its purification and characterization. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(2). <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.11.003>
- [4] Ángel Siles López, J., Li, Q., & Thompson, I. P. (2010). Biorefinery of waste orange peel. *Critical Reviews in Biotechnology*, 30(1), 63–69. <https://doi.org/10.3109/07388550903425201>
- [5] Arevalo-Gallegos, A., Ahmad, Z., Asgher, M., Parra-Saldivar, R., & Iqbal, H. M. N. (2017). Lignocellulose: A sustainable material to produce value-added products with a zero-waste approach—A review. In *International Journal of Biological Macromolecules* (Vol. 99). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.097>
- [6] Athanázio-Heliodoro, J. C., Okino-Delgado, C. H., Fernandes, C. J. da C., Zanutto, M. R., Prado, D. Z. do, da Silva, R. A., Facanali, R., Zambuzzi, W. F., Marques, M. O. M., & Fleuri, L. F. (2018). Improvement of lipase obtaining system by orange waste-based solid-state fermentation: production, characterization and application. In *Preparative Biochemistry and Biotechnology* (Vol. 48, Issue 7). <https://doi.org/10.1080/10826068.2018.1476879>
- [7] Attard, T. M., Watterson, B., Budarin, V. L., Clark, J. H., & Hunt, A. J. (2014). Microwave assisted extraction as an important technology for valorising orange waste. *New Journal of Chemistry*, 38(6). <https://doi.org/10.1039/c4nj00043a>
- [8] Ayala, J. R., Montero, G., Coronado, M. A., García, C., Curiel-Alvarez, M. A., León, J. A., Sagaste, C. A., & Montes, D. G. (2021). Characterization of orange peel waste and valorization to obtain reducing sugars. *Molecules*, 26(5). <https://doi.org/10.3390/molecules26051348>

- [9] Balu, A. M., Budarin, V., Shuttleworth, P. S., Pfaltzgraff, L. A., Waldron, K., Luque, R., & Clark, J. H. (2012). Valorisation of orange peel residues: Waste to biochemicals and nanoporous materials. *ChemSusChem*, 5(9). <https://doi.org/10.1002/cssc.201200381>
- [10] Bampidis, V. A., & Robinson, P. H. (2006). Citrus by-products as ruminant feeds: A review. *Animal Feed Science and Technology*, 128(3–4), 175–217. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2005.12.002>
- [11] Bernal, M. P., Sommer, S. G., Chadwick, D., Qing, C., Guoxue, L., & Michel, F. C. (2017). *Current Approaches and Future Trends in Compost Quality Criteria for Agronomic, Environmental, and Human Health Benefits* (pp. 143–233). <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2017.03.002>
- [12] Birner, R. (2018). Bioeconomy Concepts. In *Bioeconomy* (pp. 17–38). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68152-8_3
- [13] Boukroufa, M., Boutekedjiret, C., Petigny, L., Rakotomanomana, N., & Chemat, F. (2015). Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin. *Ultrasonics Sonochemistry*, 24, 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.11.015>
- [14] Bustamante, J., van Stempvoort, S., García-Gallarreta, M., Houghton, J. A., Briers, H. K., Budarin, V. L., Matharu, A. S., & Clark, J. H. (2016). Microwave assisted hydro-distillation of essential oils from wet citrus peel waste. *Journal of Cleaner Production*, 137, 598–605. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.108>
- [15] Calabrò, P. S., Pontoni, L., Porqueddu, I., Greco, R., Pirozzi, F., & Malpei, F. (2016). Effect of the concentration of essential oil on orange peel waste biomethanization: Preliminary batch results. *Waste Management*, 48. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.032>
- [16] Caldeira, C., de Laurentiis, V., Corrado, S., van Holsteijn, F., & Sala, S. (2019). Quantification of food waste per product group along the food supply chain in the European Union: a mass flow analysis. *Resources, Conservation and Recycling*, 149. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.06.011>
- [17] Caparra, P., Foti, F., Scerra, M., Sinatra, M. C., & Scerra, V. (2007). Solar-dried citrus pulp as an alternative energy source in lamb diets: Effects on growth and carcass and meat quality. *Small Ruminant Research*, 68(3), 303–311. <https://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2005.11.015>

- [18] Carlsson, M., Naroznova, I., Moller, J., Scheutz, C., & Lagerkvist, A. (2015). Importance of food waste pre-treatment efficiency for global warming potential in life cycle assessment of anaerobic digestion systems. *Resources, Conservation and Recycling*, 102. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.06.012>
- [19] Chavan, P., Singh, A. K., & Kaur, G. (2018). Recent progress in the utilization of industrial waste and by-products of citrus fruits: A review. *Journal of Food Process Engineering*, 41(8). <https://doi.org/10.1111/jfpe.12895>
- [20] Chávez-González, M. L., López-López, L. I., Rodríguez-Herrera, R., Contreras-Esquivel, J. C., & Aguilar, C. N. (2016). Enzyme-assisted extraction of citrus essential oil. *Chemical Papers*, 70(4). <https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0234>
- [21] Chemat, F., Vian, M. A., & Cravotto, G. (2012). Green extraction of natural products: Concept and principles. In *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 13, Issue 7). <https://doi.org/10.3390/ijms13078615>
- [22] Chen, Y., Barzee, T. J., Zhang, R., & Pan, Z. (2019). Citrus. In *Integrated Processing Technologies for Food and Agricultural By-Products* (pp. 217–242). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814138-0.00009-5>
- [23] Choi, I. S., Kim, J. H., Wi, S. G., Kim, K. H., & Bae, H. J. (2013). Bioethanol production from mandarin (*Citrus unshiu*) peel waste using popping pretreatment. *Applied Energy*, 102. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.03.066>
- [24] Ciriminna, R., Lomeli-Rodriguez, M., Demma Carà, P., Lopez-Sanchez, J. A., & Pagliaro, M. (2014). Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy. *Chem. Commun.*, 50(97), 15288–15296. <https://doi.org/10.1039/C4CC06147K>
- [25] Corrado, S., & Sala, S. (2018). Food waste accounting along global and European food supply chains: State of the art and outlook. *Waste Management*, 79, 120–131. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.07.032>
- [26] Cusenza, M. A., Longo, S., Cellura, M., Guarino, F., Messineo, A., Mistretta, M., & Volpe, M. (2021). Environmental assessment of a waste-to-energy practice: The pyrolysis of agro-industrial biomass residues. *Sustainable Production and Consumption*, 28. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2021.07.015>
- [27] Cypriano, D. Z., da Silva, L. L., & Tasic, L. (2018). High value-added products from the orange juice industry waste. *Waste Management*, 79. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.07.028>

- [28] de la Torre, I., Ladero, M., & Santos, V. E. (2018). Production of d-lactic acid by *Lactobacillus delbrueckii* ssp. *delbrueckii* from orange peel waste: techno-economical assessment of nitrogen sources. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 102(24). <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9432-4>
- [29] de la Torre, I., Martin-Dominguez, V., Acedos, M. G., Esteban, J., Santos, V. E., & Ladero, M. (2019). Utilization/upgrading of orange peel waste from a biological biorefinery perspective. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 103(15), 5975–5991. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-09929-2>
- [30] de la Torre, I., Ravelo, M., Segarra, S., Tortajada, M., Santos, V. E., & Ladero, M. (2017). Study on the effects of several operational variables on the enzymatic batch saccharification of orange solid waste. *Bioresource Technology*, 245. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.094>
- [31] del Rio Osorio, L. L., Flórez-López, E., & Grande-Tovar, C. D. (2021). The potential of selected agri-food loss and waste to contribute to a circular economy: Applications in the food, cosmetic and pharmaceutical industries. In *Molecules* (Vol. 26, Issue 2). <https://doi.org/10.3390/molecules26020515>
- [32] Economos, C. D. , C. W. D. (1999). Nutritional and health benefits of citrus fruits. *Food, Nutrition and Agriculture*, 11–18.
- [33] Ekvall, T. (2020). Attributional and Consequential Life Cycle Assessment. In *Sustainability Assessment at the 21st century*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.89202>
- [34] El-Bakry, M., Abraham, J., Cerda, A., Barrena, R., Ponsá, S., Gea, T., & Sanchez, A. (2015). From wastes to high value added products: Novel aspects of SSF in the production of enzymes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(18). <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1010423>
- [35] Farinas, C. S. (2015). Developments in solid-state fermentation for the production of biomass-degrading enzymes for the bioenergy sector. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 52). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.092>
- [36] Farjana, S. H., Mahmud, M. A. P., & Huda, N. (2021). Introduction to Life Cycle Assessment. In *Life Cycle Assessment for Sustainable Mining* (pp. 1–13). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85451-1.00001-9>
- [37] Ferhat, M. A., Meklati, B. Y., & Chemat, F. (2007). Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave

- ‘dry’ distillation. *Flavour and Fragrance Journal*, 22(6), 494–504. <https://doi.org/10.1002/ffj.1829>
- [38] Ferhat, M. A., Meklati, B. Y., Smadja, J., & Chemat, F. (2006). An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel. *Journal of Chromatography A*, 1112(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.12.030>
- [39] Fiorentino, G., Ripa, M., & Ulgiati, S. (2017). Chemicals from biomass: technological versus environmental feasibility. A review. In *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* (Vol. 11, Issue 1). <https://doi.org/10.1002/bbb.1729>
- [40] Forgács, G., Pourbafrani, M., Niklasson, C., Taherzadeh, M. J., & Hováth, I. S. (2012). Methane production from citrus wastes: Process development and cost estimation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87(2). <https://doi.org/10.1002/jctb.2707>
- [41] Gavahian, M., Chu, Y.-H., & Mousavi Khaneghah, A. (2019). Recent advances in orange oil extraction: an opportunity for the valorisation of orange peel waste a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 54(4), 925–932. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13987>
- [42] Gavankar, S., Suh, S., & Keller, A. A. (2015). The Role of Scale and Technology Maturity in Life Cycle Assessment of Emerging Technologies: A Case Study on Carbon Nanotubes. *Journal of Industrial Ecology*, 19(1), 51–60. <https://doi.org/10.1111/jiec.12175>
- [43] Ghisellini, P., Cialani, C., & Ulgiati, S. (2016). A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. *Journal of Cleaner Production*, 114, 11–32. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.007>
- [44] Giannuzzo, A. N., Boggetti, H. J., Nazareno, M. A., & Mishima, H. T. (2003). Supercritical fluid extraction of naringin from the peel of *Citrus paradisi*. *Phytochemical Analysis*, 14(4). <https://doi.org/10.1002/pca.706>
- [45] Grohmann, K., & Baldwin, E. A. (1992). Hydrolysis of orange peel with pectinase and cellulase enzymes. *Biotechnology Letters*, 14(12). <https://doi.org/10.1007/BF01027023>
- [46] Grohmann, K., Baldwin, E. A., & Buslig, B. S. (1994). Production of ethanol from enzymatically hydrolyzed orange peel by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 45–46(1). <https://doi.org/10.1007/BF02941808>
- [47] Grohmann, K., Cameron, R. G., & Buslig, B. S. (1996). Fermentation of orange peel hydrolysates by ethanologenic *Escherichia coli* effects of nutritional supplements. *Applied Biochemistry and Biotechnology - Part A Enzyme Engineering and Biotechnology*, 57–58. <https://doi.org/10.1007/bf02941717>

- [48] Guo, X., Han, D., Xi, H., Rao, L., Liao, X., Hu, X., & Wu, J. (2012). Extraction of pectin from navel orange peel assisted by ultra-high pressure, microwave or traditional heating: A comparison. *Carbohydrate Polymers*, 88(2). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.12.026>
- [49] Hashemi, S. M. B., Khaneghah, A. M., & Sant'Ana, A. de S. (2017). Essential oils in food processing: Chemistry, safety and applications. In *Essential Oils in Food Processing: Chemistry, Safety and Applications*. <https://doi.org/10.1002/9781119149392>
- [50] Hoitink, H. A. J. K. H. M. (1993). *Science and engineering of composting: design, environmental, microbiological and utilization aspects / Ed. Harry A. J. Hoitink, Harold M. Keener*. Worthington (Ohio) : Renaissance publ., 1993.
- [51] Hosseini, S. S., Khodaiyan, F., & Yarmand, M. S. (2016). Optimization of microwave assisted extraction of pectin from sour orange peel and its physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, 140. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.051>
- [52] Hutchins, M. J., & Sutherland, J. W. (2008). An exploration of measures of social sustainability and their application to supply chain decisions. *Journal of Cleaner Production*, 16(15). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.06.001>
- [53] Inoue, T., Tsubaki, S., Ogawa, K., Onishi, K., & Azuma, J. ichi. (2010). Isolation of hesperidin from peels of thinned Citrus unshiu fruits by microwave-assisted extraction. *Food Chemistry*, 123(2). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.04.051>
- [54] Ioannidou, S. M., Pateraki, C., Ladakis, D., Papapostolou, H., Tsakona, M., Vlysidis, A., Kookos, I. K., & Koutinas, A. (2020). Sustainable production of bio-based chemicals and polymers via integrated biomass refining and bioprocessing in a circular bioeconomy context. *Bioresource Technology*, 307, 123093. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123093>
- [55] Izad Behnia. (2013). *TREATMENT OF AQUEOUS BIOMASS AND WASTE VIA SUPERCRITICAL WATER GASIFICATION FOR THE PRODUCTION OF CH4 AND H2*. The University of Western Ontario.
- [56] John, I., Muthukumar, K., & Arunagiri, A. (2017). A review on the potential of citrus waste for D-Limonene, pectin, and bioethanol production. *International Journal of Green Energy*, 14(7), 599–612. <https://doi.org/10.1080/15435075.2017.1307753>
- [57] Kamińska-Pietrzak, N., & Smoliński, A. (2013). Selected Environmental Aspects of Gasification and Co-Gasification of Various Types of Waste. *Journal of Sustainable Mining*, 12(4). <https://doi.org/10.7424/jsm130402>

- [58] Khan, M. K., Abert-Vian, M., Fabiano-Tixier, A. S., Dangles, O., & Chemat, F. (2010). Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (*Citrus sinensis* L.) peel. *Food Chemistry*, *119*(2). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.08.046>
- [59] Khandare, R. D., Tomke, P. D., & Rathod, V. K. (2021). Kinetic modeling and process intensification of ultrasound-assisted extraction of d-limonene using citrus industry waste. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, *159*, 108181. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108181>
- [60] Kim, S., Lee, Y., Andrew Lin, K. Y., Hong, E., Kwon, E. E., & Lee, J. (2020). The valorization of food waste via pyrolysis. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 259). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120816>
- [61] Kimball, D. A. (1999). *Citrus Processing*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4973-4>
- [62] Klöpffer, W. G. B. (2014). *Life Cycle Assessment (LCA)* (W. Klöpffer & B. Grahl, Eds.). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527655625>
- [63] Koppar, A., & Pullammanappallil, P. (2013). Anaerobic digestion of peel waste and wastewater for on site energy generation in a citrus processing facility. *Energy*, *60*, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.08.007>
- [64] Koutinas, M., Patsalou, M., Stavrinou, S., & Vyrides, I. (2016). High temperature alcoholic fermentation of orange peel by the newly isolated thermotolerant *Pichia kudriavzevii* KVMP10. *Letters in Applied Microbiology*, *62*(1), 75–83. <https://doi.org/10.1111/lam.12514>
- [65] Kratchanova, M., Pavlova, E., & Panchev, I. (2004). The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin. *Carbohydrate Polymers*, *56*(2). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.01.009>
- [66] Kung, C.-C., & Zhang, N. (2015). Renewable energy from pyrolysis using crops and agricultural residuals: An economic and environmental evaluation. *Energy*, *90*, 1532–1544. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.114>
- [67] Lee, K.-M., & Inaba, A. (2004). Life Cycle Assessment: Best Practices of International Organization for Standardization (ISO) 14040 Series. *Committee on Trade and Investment, February*.
- [68] Lennartsson, P. R., Ylittervo, P., Larsson, C., Edebo, L., & Taherzadeh, M. J. (2012). Growth tolerance of *Zygomycetes Mucor indicus* in orange peel hydrolysate without detoxification. *Process Biochemistry*, *47*(5). <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2012.02.019>

- [69] Li, B. B., Smith, B., & Hossain, M. M. (2006). Extraction of phenolics from citrus peels: I. Solvent extraction method. *Separation and Purification Technology*, 48(2). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.07.005>
- [70] Li, Q., Siles, J. A., & Thompson, I. P. (2010). Succinic acid production from orange peel and wheat straw by batch fermentations of *Fibrobacter succinogenes* S85. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 88(3). <https://doi.org/10.1007/s00253-010-2726-9>
- [71] Liang, S., Gliniewicz, K., Gerritsen, A. T., & McDonald, A. G. (2016). Analysis of microbial community variation during the mixed culture fermentation of agricultural peel wastes to produce lactic acid. *Bioresource Technology*, 208. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.054>
- [72] Liu, B., Bao, F., Pan, W., & Tan, H. (2014). Essential oils extracted from orange peel by steam distillation and supercritical CO₂ extraction and their application in cigarette flavoring. *Tobacco Science and Technology*, 9.
- [73] Liu, Z., Qiao, L., Yang, F., Gu, H., & Yang, L. (2017). Brønsted acidic ionic liquid-based ultrasound-microwave synergistic extraction of pectin from pomelo peels. *International Journal of Biological Macromolecules*, 94. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.10.028>
- [74] Lohrasbi, M., Pourbafrani, M., Niklasson, C., & Taherzadeh, M. J. (2010). Process design and economic analysis of a citrus waste biorefinery with biofuels and limonene as products. *Bioresource Technology*, 101(19), 7382–7388. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.078>
- [75] Lopresto, C. G., Meluso, A., di Sanzo, G., Chakraborty, S., & Calabrò, V. (2019). Process-intensified waste valorization and environmentally friendly d-limonene extraction. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 4(1), 31. <https://doi.org/10.1007/s41207-019-0122-0>
- [76] Lv, X., Zhao, S., Ning, Z., Zeng, H., Shu, Y., Tao, O., Xiao, C., Lu, C., & Liu, Y. (2015). Citrus fruits as a treasure trove of active natural metabolites that potentially provide benefits for human health. *Chemistry Central Journal*, 9(1), 68. <https://doi.org/10.1186/s13065-015-0145-9>
- [77] Ma, Y., & Liu, Y. (2019). Turning food waste to energy and resources towards a great environmental and economic sustainability: An innovative integrated biological approach. *Biotechnology Advances*, 37(7), 107414. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.06.013>

- [78] Mahato, Sinha, Sharma, Koteswararao, & Cho. (2019). Modern Extraction and Purification Techniques for Obtaining High Purity Food-Grade Bioactive Compounds and Value-Added Co-Products from Citrus Wastes. *Foods*, 8(11), 523. <https://doi.org/10.3390/foods8110523>
- [79] Mahmud, R., Moni, S. M., High, K., & Carbajales-Dale, M. (2021). Integration of techno-economic analysis and life cycle assessment for sustainable process design – A review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 317). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128247>
- [80] Mamma, D., & Christakopoulos, P. (2014). Biotransformation of Citrus By-Products into Value Added Products. *Waste and Biomass Valorization*, 5(4), 529–549. <https://doi.org/10.1007/s12649-013-9250-y>
- [81] Mamma, D., Kourtoglou, E., & Christakopoulos, P. (2008). Fungal multienzyme production on industrial by-products of the citrus-processing industry. *Bioresource Technology*, 99(7). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.05.018>
- [82] Marín, F. R., Soler-Rivas, C., Benavente-García, O., Castillo, J., & Pérez-Alvarez, J. A. (2007). By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. *Food Chemistry*, 100(2), 736–741. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.04.040>
- [83] Martin, M. , S. J. , B. H. E. , C. A. M. A. (2010). Orange peel: Organic waste or energetic resource. *Technologies/Systems for Different Manure and Organic Waste Treatment Options*, 25–28.
- [84] Martín, M. A., Fernández, R., Gutiérrez, M. C., & Siles, J. A. (2018). Thermophilic anaerobic digestion of pre-treated orange peel: Modelling of methane production. *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.05.008>
- [85] Martín, M. A., Fernández, R., Serrano, A., & Siles, J. A. (2013). Semi-continuous anaerobic co-digestion of orange peel waste and residual glycerol derived from biodiesel manufacturing. *Waste Management*, 33(7). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.03.027>
- [86] Martín, M. A., Siles, J. A., Chica, A. F., & Martín, A. (2010). Biomethanization of orange peel waste. *Bioresource Technology*, 101(23), 8993–8999. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.133>
- [87] Maurya, D. P., Singla, A., & Negi, S. (2015). An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. In *3 Biotech* (Vol. 5, Issue 5). <https://doi.org/10.1007/s13205-015-0279-4>

- [88] Maxwell, E. G., Belshaw, N. J., Waldron, K. W., & Morris, V. J. (2012). Pectin - An emerging new bioactive food polysaccharide. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 24, Issue 2). <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.11.002>
- [89] Mazumdar, A., & Srivastava, R. (2004). Citrus peel gasification using molten sodium heat pipes. *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*.
- [90] M'hiri, N., Ioannou, I., Mihoubi Boudhrioua, N., & Ghoul, M. (2015). Effect of different operating conditions on the extraction of phenolic compounds in orange peel. *Food and Bioproducts Processing*, 96. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.07.010>
- [91] MISHRA, D., SHUKLA, A. K., DIXIT, A. K., & SINGH, K. (2005). Aqueous Enzymatic Extraction of Oil from Mandarin Peels. *Journal of Oleo Science*, 54(6), 355–359. <https://doi.org/10.5650/jos.54.355>
- [92] Moure, A., Cruz, J. M., Franco, D., Manuel Domínguez, J., Sineiro, J., Domínguez, H., Núñez, M. J., & Carlos Parajó, J. (2001). Natural antioxidants from residual sources. In *Food Chemistry* (Vol. 72, Issue 2). [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00223-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00223-5)
- [93] Muralikrishna, I. v., & Manickam, V. (2017). Life Cycle Assessment. In *Environmental Management* (pp. 57–75). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811989-1.00005-1>
- [94] Naghshineh, M., Olsen, K., & Georgiou, C. A. (2013). Sustainable production of pectin from lime peel by high hydrostatic pressure treatment. *Food Chemistry*, 136(2). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.08.036>
- [95] Negro, V., Mancini, G., Ruggeri, B., & Fino, D. (2016). Citrus waste as feedstock for bio-based products recovery: Review on limonene case study and energy valorization. *Bioresource Technology*, 214, 806–815. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.006>
- [96] Negro, V., Ruggeri, B., Fino, D., & Tonini, D. (2017). Life cycle assessment of orange peel waste management. *Resources, Conservation and Recycling*, 127, 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.014>
- [97] Nizami, A. S., Rehan, M., Waqas, M., Naqvi, M., Ouda, O. K. M., Shahzad, K., Miandad, R., Khan, M. Z., Syamsiro, M., Ismail, I. M. I., & Pant, D. (2017). Waste biorefineries: Enabling circular economies in developing countries. In *Bioresource Technology* (Vol. 241). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.097>
- [98] Oberoi, H. S., Vadlani, P. V., Madl, R. L., Saida, L., & Abeykoon, J. P. (2010). Ethanol Production from Orange Peels: Two-Stage Hydrolysis and Fermentation Studies Using

- Optimized Parameters through Experimental Design. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(6), 3422–3429. <https://doi.org/10.1021/jf903163t>
- [99] Oberoi, H. S., Vadlani, P. v., Nanjundaswamy, A., Bansal, S., Singh, S., Kaur, S., & Babbar, N. (2011). Enhanced ethanol production from Kinnow mandarin (*Citrus reticulata*) waste via a statistically optimized simultaneous saccharification and fermentation process. *Bioresource Technology*, 102(2). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.111>
- [100] Okolie, C. L., Akanbi, T. O., Mason, B., Udenigwe, C. C., & Aryee, A. N. A. (2019). Influence of conventional and recent extraction technologies on physicochemical properties of bioactive macromolecules from natural sources: A review. In *Food Research International* (Vol. 116). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.09.018>
- [101] Orozco, R. S., Hernández, P. B., Morales, G. R., Núñez, F. U., Villafuerte, J. O., Lugo, V. L., Ramírez, N. F., Díaz, C. E. B., & Vázquez, P. C. (2014). Characterization of lignocellulosic fruit waste as an alternative feedstock for bioethanol production. In *BioResources* (Vol. 9, Issue 2).
- [102] Ortiz-Sanchez, M., Solarte-Toro, J. C., Orrego-Alzate, C. E., Acosta-Medina, C. D., & Cardona-Alzate, C. A. (2021). Integral use of orange peel waste through the biorefinery concept: an experimental, technical, energy, and economic assessment. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(2). <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00627-y>
- [103] Otlés, S., Despoudi, S., Bucatariu, C., & Kartal, C. (2015). Chapter 1 - Food waste management, valorization, and sustainability in the food industry A2 - Galanakis, Charis M. BT - Food Waste Recovery. In *Food Waste Recovery*.
- [104] Pathak, P. D., Mandavgane, S. A., & Kulkarni, B. D. (2017). Fruit peel waste: Characterization and its potential uses. *Current Science*, 113(3). <https://doi.org/10.18520/cs/v113/i03/444-454>
- [105] Pesta, G. (2007). Anaerobic Digestion of Organic Residues and Wastes. In *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry* (pp. 53–72). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-0-387-35766-9_4
- [106] Piccolo, C., & Bezzo, F. (2009). A techno-economic comparison between two technologies for bioethanol production from lignocellulose. *Biomass and Bioenergy*, 33(3), 478–491. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.08.008>

- [107] Pingret, D., Fabiano-Tixier, A. S., & Chemat, F. (2014). An Improved Ultrasound Clevenger for Extraction of Essential Oils. *Food Analytical Methods*, 7(1). <https://doi.org/10.1007/s12161-013-9581-0>
- [108] Popovic, T., Barbosa-Póvoa, A., Kraslawski, A., & Carvalho, A. (2018). Quantitative indicators for social sustainability assessment of supply chains. *Journal of Cleaner Production*, 180. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.142>
- [109] Pourbafrani, M., Forgács, G., Horváth, I. S., Niklasson, C., & Taherzadeh, M. J. (2010). Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. *Bioresource Technology*, 101(11). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.077>
- [110] Rezzadori, K., Benedetti, S., & Amante, E. R. (2012). Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. *Food and Bioproducts Processing*, 90(4), 606–614. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2012.06.002>
- [111] Rivas, B., Torrado, A., Torre, P., Converti, A., & Domínguez, J. M. (2008). Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(7). <https://doi.org/10.1021/jf073388r>
- [112] Rodríguez-Fernández, D. E., Rodríguez-León, J. A., de Carvalho, J. C., Sturm, W., & Soccol, C. R. (2011). The behavior of kinetic parameters in production of pectinase and xylanase by solid-state fermentation. *Bioresource Technology*, 102(22). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.106>
- [113] Roy, P., & Dias, G. (2017). Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 77). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.136>
- [114] Ruiz, B., & Flotats, X. (2014). Citrus essential oils and their influence on the anaerobic digestion process: An overview. In *Waste Management* (Vol. 34, Issue 11). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.026>
- [115] Sandhu, S. K., Oberoi, H. S., Dhaliwal, S. S., Babbar, N., Kaur, U., Nanda, D., & Kumar, D. (2012). Ethanol production from Kinnow mandarin (*Citrus reticulata*) peels via simultaneous saccharification and fermentation using crude enzyme produced by *Aspergillus oryzae* and the thermotolerant *Pichia kudriavzevii* strain. *Annals of Microbiology*, 62(2). <https://doi.org/10.1007/s13213-011-0302-x>

- [116] Satari, B., & Karimi, K. (2018). Citrus processing wastes: Environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization. *Resources, Conservation and Recycling*, *129*, 153–167. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.032>
- [117] Serrano, A., Ángel Siles López, J., Chica, A. F., Ángeles Martín, M., Karouach, F., Mesfioui, A., & el Bari, H. (2014). Mesophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge and orange peel waste. *Environmental Technology (United Kingdom)*, *35*(7). <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.855822>
- [118] Sharma, D., & Vashist, H. (2015). Hydrodistillation and Comparative Report of Percentage Yield on Leaves and Fruit Peels from Different Citrus Plants of Rutaceae Family. *Journal of Plant Sciences*, *10*(2), 75–78. <https://doi.org/10.3923/jps.2015.75.78>
- [119] Sharma, K., Mahato, N., Cho, M. H., & Lee, Y. R. (2017). Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmently friendly approaches. *Nutrition*, *34*, 29–46. <https://doi.org/10.1016/j.nut.2016.09.006>
- [120] Sharma, K., Mahato, N., & Lee, Y. R. (2019). Extraction, characterization and biological activity of citrus flavonoids. *Reviews in Chemical Engineering*, *35*(2). <https://doi.org/10.1515/revce-2017-0027>
- [121] Siles, J. A., Vargas, F., Gutiérrez, M. C., Chica, A. F., & Martín, M. A. (2016). Integral valorisation of waste orange peel using combustion, biomethanisation and co-composting technologies. *Bioresource Technology*, *211*, 173–182. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.056>
- [122] Sparr Eskilsson, C., & Björklund, E. (2000). Analytical-scale microwave-assisted extraction. In *Journal of Chromatography A* (Vol. 902, Issue 1). [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00921-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00921-3)
- [123] Srivastava, N., Srivastava, M., Manikanta, A., Singh, P., Ramteke, P. W., Mishra, P. K., & Malhotra, B. D. (2017). Production and Optimization of Physicochemical Parameters of Cellulase Using Untreated Orange Waste by Newly Isolated *Emericella varicolor* NS3. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, *183*(2). <https://doi.org/10.1007/s12010-017-2561-x>
- [124] Stinco, C. M., Escudero-Gilete, M. L., Heredia, F. J., Vicario, I. M., & Meléndez-Martínez, A. J. (2016). Multivariate analyses of a wide selection of orange varieties based on carotenoid contents, color and in vitro antioxidant capacity. *Food Research International*, *90*, 194–204. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.11.005>

- [125] Su, H., Tan, F., & Xu, Y. (2016). Enhancement of biogas and methanization of citrus waste via biodegradation pretreatment and subsequent optimized fermentation. *Fuel*, 181. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.055>
- [126] Teigiserova, D. A., Tiruta-Barna, L., Ahmadi, A., Hamelin, L., & Thomsen, M. (2021). A step closer to circular bioeconomy for citrus peel waste: A review of yields and technologies for sustainable management of essential oils. *Journal of Environmental Management*, 280, 111832. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111832>
- [127] Tillman, A.-M., Ekvall, T., Baumann, H., & Rydberg, T. (1994). Choice of system boundaries in life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production*, 2(1), 21–29. [https://doi.org/10.1016/0959-6526\(94\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0959-6526(94)90021-3)
- [128] Torrado, A. M., Cortés, S., Salgado, J. M., Max, B., Rodríguez, N., Bibbins, B. P., Converti, A., & Domínguez, J. M. (2011). Citric acid production from orange peel wastes by solid-state fermentation. *Brazilian Journal of Microbiology*, 42(1). <https://doi.org/10.1590/S1517-83822011000100049>
- [129] Vlysidis, A., Koutinas, A., & Kookos, I. (2017). Techno-Economic Evaluation of Refining of Food Supply Chain Wastes for the Production of Chemicals and Biopolymers. In *Food Waste Reduction and Valorisation* (pp. 147–164). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-50088-1_8
- [130] Waheed, A., Akram, S., Ashraf, R., Mushtaq, M., & Adnan, A. (2020). Kinetic model and optimization for enzyme-assisted hydrodistillation of d-limonene-rich essential oil from orange peel. *Flavour and Fragrance Journal*, 35(5), 561–569. <https://doi.org/10.1002/ffj.3598>
- [131] Wang, X., Chen, Q., & Lü, X. (2014). Pectin extracted from apple pomace and citrus peel by subcritical water. *Food Hydrocolloids*, 38. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.12.003>
- [132] Wang, A. Y., Zhou, M. Y., & Lin, W. C. (2011). Antioxidative and anti-inflammatory properties of *Citrus sulcata* extracts. *Food Chemistry*, 124(3). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.07.035>
- [133] Wang, W., Ma, X., Xu, Y., Cao, Y., Jiang, Z., Ding, T., Ye, X., & Liu, D. (2015). Ultrasound-assisted heating extraction of pectin from grapefruit peel: Optimization and comparison with the conventional method. *Food Chemistry*, 178. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.080>

- [134] Widmer, W. W., Narciso, J. A., Grohmann, K., & Wilkins, M. R. (2009). Simultaneous saccharification and fermentation of orange processing waste to ethanol using *Kluyveromyces marxianus*. *Biological Engineering*, 2(1). <https://doi.org/10.3172/BB.2.1.17>
- [135] Widmer, W., Zhou, W., & Grohmann, K. (2010). Pretreatment effects on orange processing waste for making ethanol by simultaneous saccharification and fermentation. *Bioresource Technology*, 101(14). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.038>
- [136] Wikandari, R., Millati, R., Cahyanto, M. N., & Taherzadeh, M. J. (2014). Biogas production from citrus waste by membrane bioreactor. *Membranes*, 4(3). <https://doi.org/10.3390/membranes4030596>
- [137] Wikandari, R., Nguyen, H., Millati, R., Niklasson, C., & Taherzadeh, M. J. (2015). Improvement of Biogas Production from Orange Peel Waste by Leaching of Limonene. *BioMed Research International*, 2015, 1–6. <https://doi.org/10.1155/2015/494182>
- [138] Wilkins, M. R., Suryawati, L., Maness, N. O., & Chrz, D. (2007). Ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae* and *Kluyveromyces marxianus* in the presence of orange-peel oil. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 23(8), 1161–1168. <https://doi.org/10.1007/s11274-007-9346-2>
- [139] Wilkins, M. R., Widmer, W. W., Grohmann, K., & Cameron, R. G. (2007). Hydrolysis of grapefruit peel waste with cellulase and pectinase enzymes. *Bioresource Technology*, 98(8), 1596–1601. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.06.022>
- [140] Willats, W. G. T., Knox, J. P., & Mikkelsen, J. D. (2006). Pectin: New insights into an old polymer are starting to gel. *Trends in Food Science and Technology*, 17(3). <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2005.10.008>
- [141] Wingren, A., Galbe, M., & Zacchi, G. (2008). Techno-Economic Evaluation of Producing Ethanol from Softwood: Comparison of SSF and SHF and Identification of Bottlenecks. *Biotechnology Progress*, 19(4), 1109–1117. <https://doi.org/10.1021/bp0340180>
- [142] Wright, M. M., Dugaard, D. E., Satrio, J. A., & Brown, R. C. (2010). Techno-economic analysis of biomass fast pyrolysis to transportation fuels. *Fuel*, 89, S2–S10. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.029>
- [143] Xu, Y., Zhang, L., Bailina, Y., Ge, Z., Ding, T., Ye, X., & Liu, D. (2014). Effects of ultrasound and/or heating on the extraction of pectin from grapefruit peel. *Journal of Food Engineering*, 126. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.11.004>

- [144] Xu, F., Li, Y., Ge, X., Yang, L., & Li, Y. (2018). Anaerobic digestion of food waste – Challenges and opportunities. In *Bioresource Technology* (Vol. 247). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.020>
- [145] Yapo, B. M. (2009). Pectin quantity, composition and physicochemical behaviour as influenced by the purification process. *Food Research International*, 42(8). <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.06.002>
- [146] Yasumoto, S., Quitain, A. T., Sasaki, M., Iwai, H., Tanaka, M., & Hoshino, M. (2015). Supercritical CO₂-mediated countercurrent separation of essential oil and seed oil. *The Journal of Supercritical Fluids*, 104, 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.05.008>
- [147] Zeki Berk. (2018). *Food Process Engineering and Technology*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-03186-8>
- [148] Zema, D. A., Calabrò, P. S., Folino, A., Tamburino, V., Zappia, G., & Zimbone, S. M. (2018). Valorisation of citrus processing waste: A review. *Waste Management*, 80, 252–273. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.024>
- [149] Zema, D. A., Fòlino, A., Zappia, G., Calabrò, P. S., Tamburino, V., & Zimbone, S. M. (2018). Anaerobic digestion of orange peel in a semi-continuous pilot plant: An environmentally sound way of citrus waste management in agro-ecosystems. *Science of The Total Environment*, 630, 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.168>
- [150] Zhu, G., Zhu, X., Fan, Q., & Wan, X. (2011). Recovery of biomass wastes by hydrolysis in sub-critical water. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(4), 409–416. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.12.012>
- [151] Zhu, Z., Gavahian, M., Barba, F. J., Roselló-Soto, E., Bursac Kovačević, D., Putnik, P., & Denoya, G. I. (2020). Valorization of waste and by-products from food industries through the use of innovative technologies. In *Agri-Food Industry Strategies for Healthy Diets and Sustainability*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817226-1.00011-4>

Ελληνική

- [146] Ασημομύτης Γεώργιος. (2021). *ΜΕΛΕΤΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΛΑΒΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗΣ ΑΞΙΑΣΚΛΑΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΚΑΙΝΟΤΟΜΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ*. Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής.

- [147] Παπαγεωργίου Παναγιώτα-Παρασκευή. (2018). *ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ ΝΑΝΟΎΛΙΚΩΝ*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- [148] Πέτρου Αργύρης. (2014). *Η ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ ΩΣ ΕΡΓΑΛΕΙΟ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ ΤΟΥΡΙΣΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑΣ: ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ ΕΞΕΛΙΞΕΩΝ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗΣ ΚΑΤΑΛΥΜΑΤΩΝ ΜΙΚΡΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- [149] Στεργιοπούλου Ελένη. (2021). *ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΚΛΟΥ ΖΩΗΣ (ΑΚΖ) ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΡΟΔΑΚΙΝΩΝ*. Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο.
- [150] Τσίππρας Διονύσιος. (2021). *ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΧΥΜΩΝ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΥ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Διαδικτυακοί Τόποι

- [151] <https://ec.europa.eu/eurostat>.
- [152] https://ec.europa.eu/info/index_en.
- [153] <https://sustainabledevelopment.un.org/milestones/wced>.
- [154] <https://tools.genless.govt.nz/>.
- [155] <https://www.eu-fusions.org/>.
- [156] <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>.
- [157] <https://www.un.org/en/>.
- [158] <http://www.agrocycle.eu/general-documents/>.
- [159] <http://www.feedipedia.org/>.
- [160] <http://www.star-probio.eu/>.
- [161] <https://cefic.org/a-solution-provider-for-sustainability/safe-and-sustainable-by-design/>.
- [162] <https://www.statsilk.com/>
- [163] <https://sankeymatic.com/>