



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Περιβαλλοντική αποτύπωση παραμετρικής βελτιστοποίησης
διεργασίας παραγωγής βιοπλαστικών



Ναυσικά Αγγελική Ζαφείρη

Αθήνα, Οκτώβριος 2023

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ

Διπλωματική Εργασία Ναυσικάς Ζαφείρη

‘Περιβαλλοντική αποτύπωση παραμετρικής βελτιστοποίησης
διεργασίας παραγωγής βιοπλαστικών’

Επιβλέπων: Αντώνιος Πέππας, Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Μέλη εξεταστικής επιτροπής:

Αντώνιος Πέππας, Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Μαρία Ταξιάρχου, Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αρτίν Χατζηκιοσεγιάν, Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Πρόλογος

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία, η οποία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών Μηχανικών, σε συνεργασία με τη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Πραγματοποιήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. Πέππα Αντώνη.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου για την εμπιστοσύνη του και την καθοδήγηση του, όπως επίσης και την Σκεντεράς Ντόρις για την πολύτιμη βοήθεια της στην εκπόνηση της Ανάλυσης Κύκλου Ζωής.

Θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια Δρ. Μαρία Λοϊζίδου, τον Δρ. Κων/νο Μουστάκα, τον Δρ. Δημήτρη Μαλαμή για την προσφορά τους να πραγματοποιήσω εκεί το μέρος της πειραματικής μου μελέτης που αφορούσε την παραμετρική βελτιστοποίηση παραγωγής βιοπλαστικών, καθώς και το προσωπικό του εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Επιστήμης για την αδιάκοπη στήριξη τους. Εγκάρδιες ευχαριστίες οφείλω στην υποψήφια διδάκτορα Σταυρούλα Κλεμπετσάνη, καθώς η επιτυχής ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας θα ήταν αδύνατη χωρίς την επιστημονική και ψυχολογική συνεισφορά της.

Επίσης, ένα ακόμη ευχαριστώ στην Δρ. Jelica Novakovic, υπεύθυνη ποιότητας και αναλύσεων του εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Επιστήμης για την επιστημονική υποστήριξη της.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένεια μου για την αμέριστη στήριξη και συμπαράσταση τους καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου, όπως επίσης και στο κοντινό μου φιλικό περιβάλλον.

Περίληψη

Τα βιοπολυμερή [PHAs (Πολύ-Υδρόξυ-Αλκανεστέρες)] αποτελούν μια περιβαλλοντικά βιώσιμη λύση για να αντιμετωπίσει την ρύπανση που έχει προκληθεί από την υπέρμετρη χρήση των συμβατικών πολυμερών. Η μη τοξικότητα τους, η βιολογική προέλευση τους και η ικανότητα τους να βιοδιασπώνται πλήρως τα καθιστούν φιλικά προς το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Τα τελευταία χρόνια έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον, διότι είναι βιοπλαστικά βιολογικής προέλευσης και βιοαποικοδομούνται πλήρως, με αποτέλεσμα να είναι φιλικότερα προς στο περιβάλλον, σε σχέση με τα συμβατικά πλαστικά.

Στην παρούσα διπλωματική μελετάται η Ανάλυση του Κύκλου Ζωής (AKZ) παραγωγής των βιοπολυμερών PHA από διατροφικά απόβλητα με τη χρήση μεικτής μικροβιακής καλλιέργειας. Ο σκοπός της συγκεκριμένης ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός και η ποσοτικοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προκαλούνται από την εφαρμοζόμενη μέθοδο παραγωγής.

Πιο συγκεκριμένα, η AKZ βασίστηκε σε πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν με στόχο την παραμετρική βελτιστοποίηση παραγωγής του βιοπολυμερούς PHA. Ειδικότερα, μελετήθηκαν δύο μελέτες AKZ. Η πρώτη αφορούσε τη συνολική διεργασία παραγωγής των PHAs και στόχο είχε να υποδείξει τις διεργασίες με το υψηλότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο.

Η δεύτερη μελέτη AKZ, στόχευσε στην ανάλυση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που σχετίζονται ειδικότερα με τη διεργασία της ζύμωσης των διατροφικών αποβλήτων, δεδομένου ότι αυτή επέδειξε αυξημένο περιβαλλοντικό φορτίο κατά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της προηγούμενης μελέτης. Ο στόχος σε αυτήν την περίπτωση ήταν ο εντοπισμός των λειτουργικών παραμέτρων, που κατά τη βελτιστοποίησή τους δύναται να επιφέρουν το βέλτιστο περιβαλλοντικό αποτύπωμα της συνολικής διεργασίας. Τα δεδομένα λήφθηκαν και στην δεύτερη περίπτωση από πειραματικές μετρήσεις και μελετήθηκε η επίδραση της διάρκειας της επώασης, της θερμοκρασίας, της περιεκτικότητας σε στερεά και του pH.

Η διεξαγωγή τους ανάλυσης πραγματοποιήθηκε σε τέσσερα στάδια με χρήση του λογισμικού Sphera. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει τον ορισμό του σκοπού και του αντικειμένου της μελέτης, της λειτουργικής μονάδας και των ορίων του συστήματος. Ως λειτουργική μονάδα ορίστηκε «η παραγωγή 1 kg βιοπολυμερούς PHA». Εντός των ορίων του συστήματος περιλαμβάνονται όλες οι διεργασίες του συστήματος και οι εισερχόμενες και εξερχόμενες ροές. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την απογραφή των δεδομένων που αφορούν τις εισροές και εκροές κάθε διεργασίας, καθώς και τις καταναλώσεις ενέργειας και χημικών. Στο επόμενο στάδιο γίνεται η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων του συστήματος, η οποία πραγματοποιήθηκε με χρήση τους μεθόδου CML, 2001 του προγράμματος Sphera. Με βάση τις παραπάνω εκτιμήσεις προσδιορίστηκαν τα περιβαλλοντικά φορτία των διεργασιών και οι κύριοι παράγοντες που είναι υπαίτιοι για την πρόκληση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (τέταρτο στάδιο). Η αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων βασίστηκε κυρίως στους δείκτες της κλιματικής αλλαγής, της οξίνισης, του ευτροφισμού, της τοξικότητας για τον άνθρωπο, και της εξάντλησης πόρων – ορυκτών, μεταλλευμάτων.

Από την αξιολόγηση των επιπτώσεων, συμπεραίνεται ότι η κύρια κατηγορία που συνεισφέρει στην περιβαλλοντική ταυτότητα της διεργασίας παραγωγής PHAs είναι η κλιματική αλλαγή, κυρίως λόγω της υψηλής ενεργειακής κατανάλωσης. Ομοίως, στη δεύτερη μελέτη AKZ διαπιστώθηκε ότι η θερμοκρασία και η διάρκεια της ζύμωσης είναι οι παράγοντες που

επιφέρουν αύξηση στις ενεργειακές απαιτήσεις με αντίστοιχες επιπτώσεις στη κλιματική αλλαγή.

Συμπερασματικά, το LCA είναι ένα εργαλείο, το οποίο σε ένα πολυπαραμετρικό σύστημα, όπως αυτό που μελετήθηκε, υποδεικνύει το περιβαλλοντικό αντίκτυπο για κάθε κατηγορία επιπτώσεων και εντοπίζει τα σημεία αιχμής και τις παραμέτρους από τις οποίες προκαλούνται. Η μελέτη αυτή δημιουργεί τη βάση για την ανάπτυξη της διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα με οδηγό τη περιβαλλοντικά βιώσιμη ανάπτυξη. Συνδυαστικά με παράγοντες, όπως το κόστος και το κοινωνικό αντίκτυπο παρέχει τη συνολική επίδοση ενός προϊόντος ή μιας διαδικασίας. Η εγκυρότητα και η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων έχει άμεση συνάρτηση της ακρίβειας των δεδομένων απογραφής. Τα συμπεράσματα της μελέτης αποτελούν έναυσμα για περαιτέρω βελτιστοποίηση των παραμέτρων με την μεγαλύτερη περιβαλλοντική επιβάρυνση.

Λέξεις – κλειδιά: Ανάλυση του Κύκλου Ζωής, Βιοπλαστικά, Πολύ-Υδρόξυ-Αλκανεστέρες, Πτητικά Λιπαρά Οξέα, Περιβαλλοντικό Αποτύπωμα, Διατροφικά Απόβλητα, Μικτή Μικροβιακή Καλλιέργεια

Abstract

Biopolymers [PHAs (Polyhydroxyalkanoates)] are an environmentally sustainable solution to address the pollution caused by the overuse of conventional polymers. Their non-toxicity, biological origin and ability to fully biodegrade make them environmentally and human health friendly. In recent years they have attracted interest because they are bio-based bioplastics and fully biodegradable, making them more environmentally friendly than conventional plastics.

In this thesis, the Life Cycle Analysis (LCA) of the production of PHA biopolymers from food waste with the use of mixed microbial cultures is studied. The purpose of this analysis is to identify and quantify the environmental impacts caused by the applied production method.

More specifically, LCA was based on experimental data obtained with the aim of parametric optimization of PHA biopolymer production. Two LCA studies were studied. The first one concerned the overall production process of PHAs and aimed to indicate the processes with the highest environmental impact.

The second LCA study aimed to analyse the environmental impacts related specifically to the fermentation process of food waste, since it showed an increased environmental burden when evaluating the results of the previous study. The objective in this case was to identify the operational parameters which, when optimised, can bring about the optimal environmental footprint of the overall process. Data were also obtained in the second case from experimental measurements and the influence of incubation time, temperature, total solids and pH were studied.

The analysis was conducted in four stages using Sphera software. The first stage involves defining the purpose and scope of the study, the functional unit and the system boundaries. The functional unit was defined as "the production of 1 kg of PHA biopolymer". Within the system boundary all system processes and incoming and outgoing flows are included. The second stage includes the inventory of data concerning the inputs and outputs of each process, as well as the energy and chemical consumptions. The next stage is the assessment of the environmental impact of the system, which was carried out using the CML, 2001 method of the Sphera program. Based on these assessments, the environmental loads of the processes and the main factors responsible for causing the environmental impacts were identified (stage four). The assessment of environmental impacts was mainly based on the indicators of global warming, acidification, eutrophication, human toxicity and abiotic depletion.

From the impact assessment, it is concluded that the main category contributing to the environmental identity of the PHAs production process is global warming, mainly due to high energy consumption. Similarly, the second LCA study found that temperature and fermentation duration are the factors that bring about an increase in energy requirements with corresponding impacts on global warming.

In conclusion, LCA is a tool which, in a multiparameter system such as the one studied, indicates the environmental impact for each impact category and identifies the peak points and the parameters that cause them. This study provides the basis for the development of the process on an industrial scale to drive environmentally sustainable development. Combined with factors such as cost and social impact, it provides the overall performance of a product

or process. The validity and reliability of the results is a direct function of the accuracy of the inventory data. The conclusions of the study are a trigger for further optimisation of the parameters with the highest environmental impact.

Keywords: Life Cycle Analysis, Bioplastics, Polyhydroxyalkanoates, Volatile Fatty Acids, Environmental Footprint, Food Waste, Mixed Microbial Cultures

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την απόρριψη πλαστικών.....	15
1.1	Ορισμός και βασικά χαρακτηριστικά.....	15
1.2	Βιομηχανική παραγωγή συνθετικών πλαστικών	15
1.3	Στατιστικά δεδομένα για την παραγωγή πλαστικών	17
1.3.1	Κατανάλωση ενέργειας και πρώτων υλών	17
1.3.2	Παραγωγή πλαστικών σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο	18
1.4	Εφαρμογές.....	20
1.5	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την παραγωγή συμβατικών πλαστικών	21
1.6	Κύκλος ζωής	22
1.7	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την απόρριψη των πλαστικών.....	22
1.7.1	Μακρο- και μικρο-πλαστικά.....	22
1.7.2	Επίδραση στην ανθρώπινη υγεία.....	23
1.7.3	Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα.....	23
1.8	Κοινοτικές κατευθύνσεις για ανακύκλωση και αντικατάσταση συμβατικών πολυμερών από βιοπλαστικά	25
2	Τεχνολογίες παραγωγής Βιοπολυμερών	28
2.1	Ανάπτυξη στη χρήση βιοπολυμερών	28
2.2	Περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα συμβατικά πλαστικά	29
2.3	Πρώτη ύλη βιοπλαστικών	30
2.4	Κατηγορίες βιοπλαστικών (PHAs, PLAs).....	31
2.5	PHAs (Πολύ-υδροξύ-αλκανεστέρες)	32
2.5.1	Ορισμός PHAs.....	32
2.5.2	Καθαρές και μεικτές καλλιέργειες	32
2.5.3	Αερόβιο δυναμικό σύστημα τροφοδοσίας (ADF)	33
2.5.4	Ιδιότητες των PHAs.....	33
2.5.5	Εφαρμογές.....	34
2.5.6	Ανάλυση αγοράς, τιμή πώλησης.....	35
2.5.7	Ιστορική αναδρομή παραγωγής PHAs	36
2.6	Χρήση διατροφικών αποβλήτων για παραγωγή PHAs	36
2.7	Ζύμωση food waste προς παραγωγή VFAs	37
3	Η μεθοδολογία της ανάλυσης κύκλου ζωής	38
3.1	Εισαγωγή στην Ανάλυση Κύκλου Ζωής.....	38
3.2	Ιστορική αναδρομή	39

3.3	Πρότυπα ISO (14040, 14044)	40
3.3.1	Ορισμός σκοπού, καθορισμός αντικειμένου	41
3.3.2	Απογραφή δεδομένων (Life-Cycle Inventory ή LCI)	43
3.3.3	Εκτίμηση επιπτώσεων (impact assessment)	45
3.3.4	Ερμηνεία αποτελεσμάτων (Interpretation)	47
3.4	Πλεονεκτήματα και περιορισμοί της ΑΚΖ	48
3.5	Εφαρμογές του LCA	50
3.6	Λογισμικά διεξαγωγής LCA	51
4	Μεθοδολογία	52
4.1	Καθορισμός στόχων και ανάλυση μεθοδολογίας	52
4.1.1	Σκοπός της μελέτης	52
4.1.2	Καθορισμός λειτουργικής μονάδας αναφοράς	52
4.1.3	Καθορισμός των ορίων του συστήματος	52
4.1.4	Καθορισμός σεναρίων	53
4.1.5	Πειραματικός σχεδιασμός, παράμετροι διεργασίας προς μελέτη στην ΑΚΖ και απογραφή δεδομένων κύκλου ζωής (LCI)	53
4.1.6	Αναλυτικές μέθοδοι	62
5	Εκτίμηση επιπτώσεων και ερμηνεία αποτελεσμάτων	65
5.1	Ανάλυση περιβαλλοντικών επιπτώσεων των επιμέρους σταδίων παραγωγής PHAs 65	
5.2	Ανάλυση περιβαλλοντικών επιπτώσεων των συνθηκών ζύμωσης	68
5.3	Σύγκριση επιπτώσεων πειραματικής και βιομηχανικής κλίμακας	71
6	Συμπεράσματα	73
7	Βιβλιογραφία	76

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Ορισμένα από τα πιο διαδεδομένα πολυμερή και τα πεδία εφαρμογής τους [8].	20
Πίνακας 2: Εμπορική ονομασία βιοπλαστικών PHA και οι εκάστοτε εφαρμογές τους [27].	34
Πίνακας 3: Παράμετροι που διαφοροποιούνταν κατά τα 6 πειράματα ζύμωσης και το ποσοστό απόδοσης τους.....	55
Πίνακας 4: Περιβαλλοντικό αποτύπωμα των τεσσάρων σεναρίων [49].....	72

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Στάδια διεργασίας παραγωγής πλαστικών [2].	16
Εικόνα 2: Μερίδιο στην αγορά της Ευρώπης, της Αμερικής, της Κίνας και της Ασίας για την παραγωγή πλαστικών	17
Εικόνα 3: Η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών από το 1950 [5].	18
Εικόνα 4: Η παγκόσμια παραγωγή των πλαστικών το 2021 και το ποσοστό που παράχθηκε από το κάθε είδος πλαστικού [7].	19
Εικόνα 5: Η Ευρωπαϊκή παραγωγή των πλαστικών το 2021 και το ποσοστό κάθε τύπου πολυμερούς στην παραγωγή [7].	19
Εικόνα 6: Διάσπαση και κατακερματισμός των πλαστικών στους ωκεανούς [11].	23
Εικόνα 7: Ποσοστά ανακύκλωσης, ανάκτησης ενέργειας και υγειονομικής ταφής στην ΕΕ [4].	24
Εικόνα 8: Διαφορετικές ιδιότητες των πλαστικών ανάλογα με την προέλευση τους και την βιοδιάσπαση τους [19].	29
Εικόνα 9: Κατηγορίες βιοδιασπώμενων πολυεστέρων [26].	31
Εικόνα 10: PHAs από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο [28].	32
Εικόνα 11: Στάδια αναερόβιας χώνευσης προς παραγωγή VFAs	37
Εικόνα 12: Σχηματική απεικόνιση κύκλου ζωής ενός προϊόντος [37].	38
Εικόνα 13: Μεθοδολογία ανάλυσης του κύκλου Ζωής [35].	41
Εικόνα 14: Μοντέλα των όρων συστήματος του LCA [45].	43
Εικόνα 15: Διάγραμμα ροής ενός προϊόντος [35].	44
Εικόνα 16: Υπολογιστικά στάδια για την διεξαγωγή μίας μελέτης AKZ [47].	48
Εικόνα 17: Διάγραμμα ροής με τις εισροές, εκροές και τα στάδια επεξεργασίας που συμπεριλαμβάνονται στα όρια του συστήματος.	53
Εικόνα 18: Σχηματική απεικόνιση πειραματικών σταδίων.	53
Εικόνα 19: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για το πρώτο πείραμα της ζύμωσης.	55
Εικόνα 20: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για το δεύτερο πείραμα της ζύμωσης.	56
Εικόνα 21: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για το τρίτο πείραμα της ζύμωσης.	56
Εικόνα 22: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για το τέταρτο πείραμα της ζύμωσης.	57
Εικόνα 23: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για το πέμπτο πείραμα της ζύμωσης.	57
Εικόνα 24: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για το έκτο πείραμα της ζύμωσης.	58
Εικόνα 25: Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου με Περιοδική Λειτουργία.	59
Εικόνα 26: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για τη διεργασία ADF.	60
Εικόνα 27: Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα συσσώρευσης PHA.	60
Εικόνα 28: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για τη διεργασία συσσώρευσης PHA.	61
Εικόνα 29: Μηχάνημα λυοφιλίωσης.	61
Εικόνα 30: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για τη διεργασία εξαγωγής PHAs.	62
Εικόνα 31: Φούρνος μέτρησης TS, TSS (αριστερά). Φούρνος μέτρησης VS, VSS (δεξιά).	64
Εικόνα 32: Συμμετοχή των σταδίων παραγωγής βιοπλαστικών στην κλιματική αλλαγή.	65
Εικόνα 33: Συμμετοχή των σταδίων παραγωγής βιοπλαστικών στην εξάντληση πόρων, ορυκτών και μεταλλευμάτων.	66
Εικόνα 34: Συμμετοχή των σταδίων παραγωγής βιοπλαστικών στην οξίνιση.	66
Εικόνα 35: Συμμετοχή των σταδίων παραγωγής βιοπλαστικών στον ευτροφισμό.	67
Εικόνα 36: Συμμετοχή των σταδίων παραγωγής βιοπλαστικών στην τοξικότητα για τον άνθρωπο.	67

Εικόνα 37: Συμμετοχή των πειραμάτων οξεοπαραγωγικής ζύμωσης διατροφικών αποβλήτων στην κλιματική αλλαγή (α), στην εξάντληση πόρων, ορυκτών και μεταλλευμάτων (β), στην οξίνιση (γ), στον ευτροφισμό (δ) και στην τοξικότητα για τον άνθρωπο (ε).....	70
Εικόνα 38: Διάγραμμα ροής παραγωγής PHAs [49].	71
Εικόνα 40: Πιστοποίηση EPD [52].	74

Συντομογραφίες

ADF: Αεροδυναμικό σύστημα τροφοδοσίας

CO₂: Διοξείδιο του άνθρακα

DO: Dissolved Oxygen (Διαλυμένο Οξυγόνο)

GAOs: Glycogen Accumulating Organisms

ISO: International Standardization Organization (Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης)

LCA: Life Cycle Analysis (Ανάλυση Κύκλου Ζωής- AKZ)

NO_x: Οξείδια αζώτου

PAOs: Polyphosphate Accumulating Organisms

PE: Πολυαιθυλένιο

PHA: Polyhydroxyalkanoates (Πολύ-Υδροξυ-Αλκανεστέρες)

PP: Πολυπροπυλένιο

SBR: Sequencing Batch Reactor (Αντιδραστήρας Διαλείποντος Έργου με Περιοδική Λειτουργία)

SETAC: Society for Environmental Toxicology and Chemistry

SO_x: Οξείδια του θείου,

TS: Total Solids (Ολικά Στερεά)

TSS: Ολικά Αιωρούμενα Στερεά (Total Suspended Solids)

VFAs: Πτητικά λιπαρά οξέα

VOCs: Πτητικές οργανικές ενώσεις

VS: Πτητικά Στερεά (Volatile Solids)

VSS: Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά (Volatile Suspended Solids)

ΟΗΕ: Οργανισμός Ηνωμένων Εθνών

ΠΔΠ: Περιβαλλοντική Δήλωση Προϊόντος (Environmental Product Declaration -EPD)

Εισαγωγή

Τα πλαστικά είναι μια από τις μεγαλύτερες εφευρέσεις του ανθρώπου, καθώς έχουν εισβάλει σε κάθε πτυχή της καθημερινότητάς μας. Είναι οργανικά πολυμερή με πολύ καλές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών.

Η βιομηχανική παραγωγή των πλαστικών βασίζεται κυρίως στην αξιοποίηση ορυκτών πόρων, όπως το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, και αυτό έχει συνδέσει την παραγωγή τους με την εξάντληση αυτών των πόρων και την αύξηση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Το γεγονός της φθηνής παραγωγής τους τα καθιστά οικονομικά προσιτά σε όλο τον κόσμο. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή τους το 2021 ανήρθε σε 390,7 Mt και με την πάροδο των χρόνων ο ρυθμός παραγωγής τους αυξάνεται συνεχώς.

Ωστόσο, η κατανάλωση και η απόρριψη πλαστικών έχει φθάσει σε ανησυχητικά υψηλά επίπεδα, δημιουργώντας ερωτήματα για την σωστή διαχείριση τους. Η συστηματική απόρριψη πλαστικών φαίνεται πρωτίστως από τους ωκεανούς, στους οποίους εισέρχονται ετησίως περίπου 11 εκατομμύρια τόνοι, βλάπτοντας τη θαλάσσια ζωή και καταστρέφοντας οικοτόπους.

Σε αυτό το πλαίσιο, τα βιοπλαστικά έρχονται να αποτελέσουν μια βιωσιμότερη λύση για την περιβαλλοντική ρύπανση που έχει προκληθεί από την υπέρμετρη χρήση των συμβατικών πολυμερών. Η μη τοξικότητα τους, η βιολογική προέλευση τους και η ικανότητα τους να βιοδιασπώνται πλήρως τα καθιστούν φιλικά προς το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Στην κατηγορία των βιοπλαστικών ανήκουν τα PHAs, τα οποία είναι πολυεστέρες βιολογικής προέλευσης και είναι πλήρως βιοαποικοδομήσιμοι.

Τα βιοπλαστικά παρασκευάζονται από καθαρές καλλιέργειες και εξευγενισμένα υποστρώματα, όμως τα τελευταία χρόνια για τη μείωση του κόστους παραγωγής χρησιμοποιούνται μικτές καλλιέργειες από βιολογικούς καθαρισμούς. Συγχρόνως, τα υποστρώματα μπορεί να είναι απόβλητα αποφεύγοντας την χρήση ακριβών πηγών άνθρακα. Τα βιοαπόβλητα είναι ένα πολλά υποσχόμενο υπόστρωμα, γιατί εκτός από το υψηλό δυναμικό τους, η αξιοποίησή τους έχει περιβαλλοντικό όφελος, αφού αντί να απορριφθούν στο περιβάλλον, χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παρασκευή ενός άλλου προϊόντος.

Σε αυτή τη διπλωματική γίνεται ανάλυση του κύκλου ζωής ενός συστήματος παραγωγής βιοπολυμερούς PHA από διατροφικά απόβλητα και με τη χρήση μεικτής μικροβιακής καλλιέργειας. Η παραγωγή του βιοπολυμερούς έγινε σε πειραματική κλίμακα σε αντιδραστήρες batch. Οι πειραματικές μετρήσεις και η εκπόνηση του πειράματος έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης των Χημικών Μηχανικών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε επεξεργασία των μετρήσεων και τα δεδομένα εισάχθηκαν σε λογισμικό AKZ της σχολής Μεταλλειολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Κύριος στόχος της μελέτης είναι ο προσδιορισμός και η αξιολόγηση του περιβαλλοντικού αντικτύπου της παραγωγής PHAs από μικτή καλλιέργεια και διατροφικά απόβλητα. Περαιτέρω, εξετάζονται εναλλακτικά σενάρια στα πλαίσια της βελτίωσης του περιβαλλοντικού αποτυπώματος.

Θεωρητικό μέρος

1 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την απόρριψη πλαστικών

1.1 Ορισμός και βασικά χαρακτηριστικά

Ο όρος πλαστικό είναι κοινή ονομασία που χρησιμοποιείται για να περιγράψει μια ευρεία ποικιλία συνθετικών ή ημι-συνθετικών οργανικών στερεών υλικών. Τα πλαστικά είναι σχεδόν αποκλειστικά πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους, τα οποία αποτελούνται από πολλές επαναλαμβανόμενες υπομονάδες που ονομάζονται μονομερή. Τα μονομερή είναι μόρια ή ενώσεις, που συνήθως περιέχουν άνθρακα, τα οποία ενώνονται μέσω ομοιοπολικών κατά κύριο λόγο δεσμών. Η ονοματολογία των πολυμερών προκύπτει από τον τύπο των μονομερών στην πολυμερική αλυσίδα [1]. Ταξινομούνται σε δύο βασικές κατηγορίες, τα φυσικά πολυμερή (πρωτεΐνες, κυτταρίνες) και τα συνθετικά πολυμερή (πολυαιθυλένιο, πολυεστέρες). Τα πολυμερή δεν αποτελούνται υποχρεωτικά από ένα μόνο είδος μονομερών, αλλά κι από την επανάληψη περισσότερων από ένα, συντάσσοντας έτσι τα συμπολυμερή [1].

Το πλαστικό, το οποίο χρησιμοποιείται στην καθομιλουμένη ως συνώνυμο του πολυμερούς, είναι μίγμα οργανικού πολυμερούς ή συμπολυμερούς, το οποίο αναμιγνύεται με άλλες ουσίες που ονομάζονται πρόσθετα. Αποτελείται συνήθως από άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο, θείο και χλώριο. Έχει υψηλό μοριακό βάρος και μπορεί επίσης να παραχθεί από άτομο πυριτίου (σιλικόνη) μαζί με άνθρακα [2].

1.2 Βιομηχανική παραγωγή συνθετικών πλαστικών

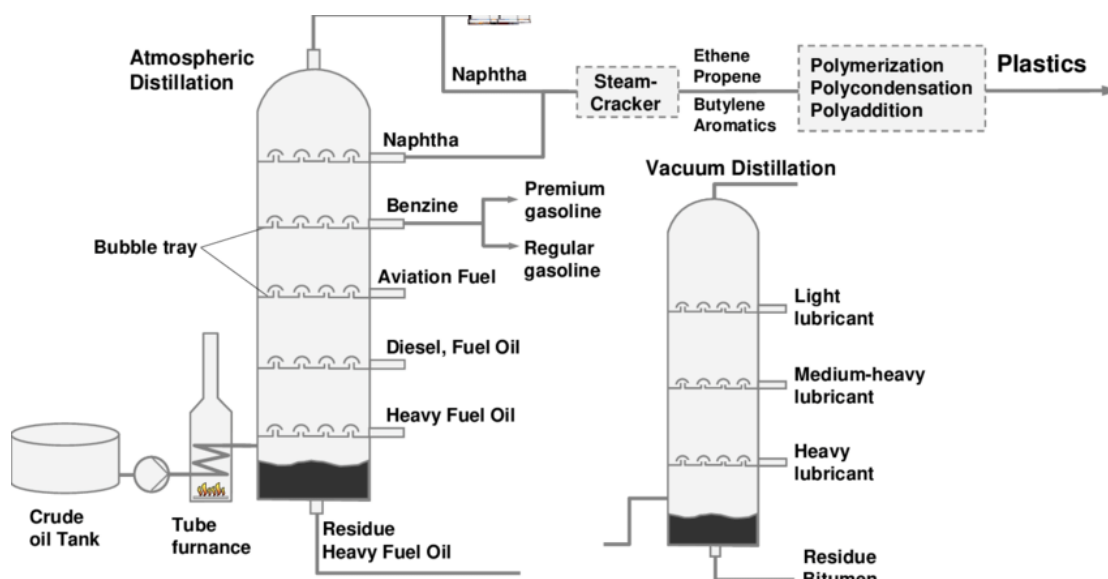
Η συντριπτική πλειοψηφία των πλαστικών που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι συνθετικά κι αυτό οφείλεται στην ευκολία των μεθόδων παρασκευής από την επεξεργασία του αργού πετρελαίου [2]. Η γραμμή παραγωγής τους αποτελείται κυρίως από τέσσερα στάδια:

- ✓ Εξόρυξη των πρώτων υλών
 - ✓ Διύλιση προς δημιουργία κλάσματος
 - ✓ Πολυμερισμός
 - ✓ Σύνθεση και διαμόρφωση του επιθυμητού πολυμερούς
- ❖ *Εξόρυξη πρώτων υλών*

Αρχικά, γίνεται η εξόρυξη των πρώτων υλών, που συνήθως είναι αργό πετρέλαιο, φυσικό αέριο ή και άνθρακας, τα οποία στη συνέχεια υφίστανται επεξεργασία για τον καθαρισμό τους, καθώς αποτελούνται από μείγμα χιλιάδων ενώσεων [2].

❖ *Διύλιση*

Έπειτα, γίνεται η διύλιση κατά την οποία το αργό πετρέλαιο μετατρέπεται σε διάφορα πετρελαϊκά προϊόντα. Αναλυτικότερα, στη διύλιση το αργό πετρέλαιο θερμαίνεται σε κλίβανο κι ακολούθως μεταφέρεται στη μονάδα απόσταξης, στην οποία το βαρύ αργό πετρέλαιο διαχωρίζεται σε ελαφρύτερα συστατικά που ονομάζονται κλάσματα. Ένα κρίσιμο κλάσμα για την παραγωγή μεγάλης ποσότητας πλαστικού είναι η νάφθα. Ωστόσο, υπάρχουν και άλλοι τρόποι, όπως η χρήση φυσικού αερίου [2].



Εικόνα 1: Στάδια διεργασίας παραγωγής πλαστικών [2].

❖ Πολυμερισμός

Ακολουθεί το στάδιο του πολυμερισμού, κατά το οποίο μονομερή (ολεφινικοί υδρογονάνθρακες, όπως το αιθυλένιο και το προπυλένιο) με μικρό μοριακό βάρος μετατρέπονται σε υδρογονάνθρακες υψηλότερου μοριακού βάρους. Αυτό συμβαίνει όταν τα μονομερή συνδέονται χημικά και δημιουργούν αλυσίδες [2]. Υπάρχουν δύο διαφορετικοί μηχανισμοί πολυμερισμού:

Πολυμερισμός προσθήκης

Η αντίδραση πολυμερισμού προσθήκης είναι όταν ένα μονομερές συνδέεται με το επόμενο (διμερές) και το διμερές με το επόμενο (τριμερές) κ.ο.κ. Αυτό επιτυγχάνεται με την προσθήκη ενός καταλύτη, συνήθως ενός υπεροξειδίου. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή ως ανάπτυξη αλυσίδας πολυμερούς, καθώς προσθέτει μία μονάδα μονομερούς κάθε φορά. Συνήθη παραδείγματα πολυμερών προσθήκης είναι το πολυαιθυλένιο, το πολυστυρένιο και το πολυβινυλοχλωρίδιο [2].

Πολυμερισμός συμπύκνωσης

Ο πολυμερισμός συμπύκνωσης περιλαμβάνει την ένωση δύο ή περισσότερων διαφορετικών μονομερών, με την απομάκρυνση μικρών μορίων, όπως το νερό. Απαιτείται κι εδώ ένας καταλύτης, για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση μεταξύ γειτονικών μονομερών. Αυτό είναι γνωστό ως βηματική ανάπτυξη, επειδή προστίθεται μια υπάρχουσα αλυσίδα σε μια άλλη αλυσίδα. Συνήθη παραδείγματα πολυμερών συμπύκνωσης είναι ο πολυεστέρας και το νάιλον [2].

❖ Σύνθεση και επεξεργασία

Διάφορα μείγματα υλικών αναμειγνύονται με τήξη, για την παρασκευή των τελικών προϊόντων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται ένας εξωθητήρας, ο οποίος ακολουθείται από τη σφαιροποίηση του μείγματος. Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα μια διεργασία μεταποίησης (εξώθηση ή χύτευση με έγχυση ή συμπίεση), κατά την οποία τα σφαιρίδια μετατρέπονται σε τελικό ή ημιτελές προϊόν. Η σύντηξη συχνά γίνεται σε εξωθητή διπλού κοχλία, όπου τα

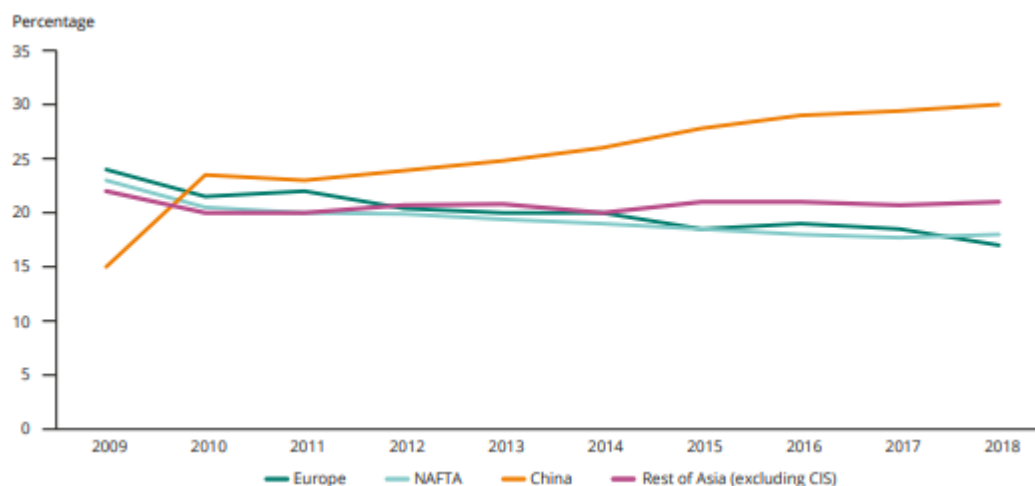
σφαιρίδια στη συνέχεια επεξεργάζονται σε πλαστικά αντικείμενα μοναδικού σχεδιασμού, διαφόρων μεγεθών, σχήματος, χρώματος με ακριβείς ιδιότητες σύμφωνα με τις προκαθορισμένες συνθήκες που έχουν οριστεί στη μηχανή επεξεργασίας [2].

1.3 Στατιστικά δεδομένα για την παραγωγή πλαστικών

1.3.1 Κατανάλωση ενέργειας και πρώτων υλών

Από το 1950 και μετά η παραγωγή των πλαστικών εκτοξεύτηκε και πλέον είναι ένας από τους ισχυρότερους βιομηχανικούς κλάδους. Το 2022 το μέγεθος της παγκόσμιας αγοράς πλαστικών αποτιμήθηκε σε 609,01 δισεκατομμύρια δολάρια και αναμένεται να αυξηθεί με σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης 4,0% από το 2023 έως το 2030 [3]. Στην Ευρώπη απασχολεί πάνω από 1,6 εκατομμύρια άτομα, από τους παραγωγούς πρώτων υλών, μέχρι και τους κατασκευαστές μηχανημάτων [4].

Η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών αυξήθηκε με μέσο ρυθμό 4,6 % ετησίως την δεκαετία 2010-2019. Όμως, η γεωγραφική κατανομή της παραγωγής πλαστικών σε όλο τον κόσμο δεν είναι ίδια. Ενώ η παραγωγή στα 28 κράτη μέλη της ΕΕ από την 1η Ιουλίου 2013, καθώς και στη Νορβηγία και την Ελβετία, αυξήθηκε μόνο κατά περίπου 1,2 % ετησίως, η Κίνα διπλασίασε το μερίδιό της στην παγκόσμια αγορά από 15 % σε 30 %. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειωθεί το μερίδιο αγοράς της ευρωπαϊκής παραγωγής πλαστικών από περίπου 24 % σε 17 %. Η Βόρεια Αμερική έχασε επίσης μέρος του μεριδίου αγοράς της, αλλά λιγότερο από την Ευρώπη, λόγω των πρόσφατων επενδύσεων των ΗΠΑ στην παραγωγή με βάση το σχιστολιθικό αέριο [4].



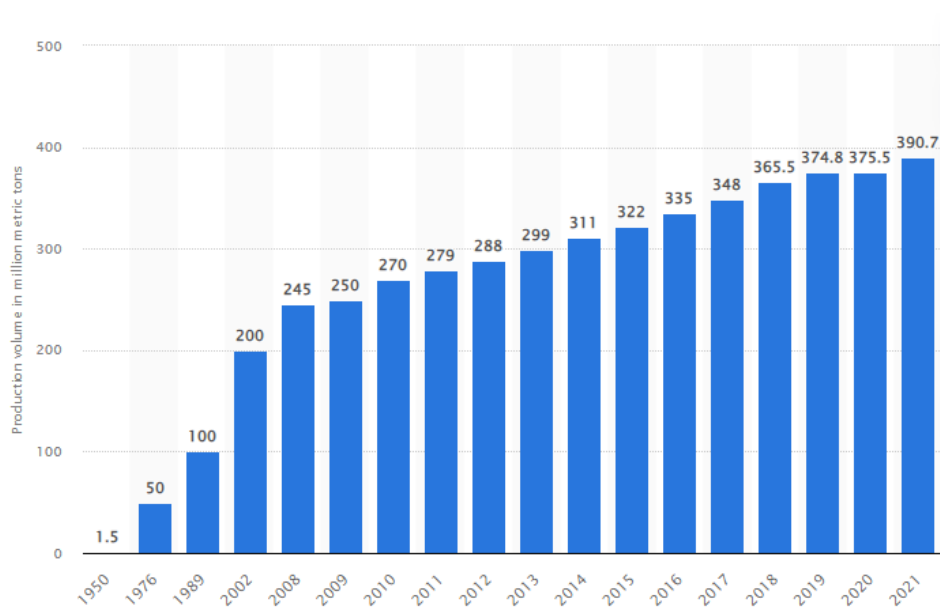
Εικόνα 2: Μερίδιο στην αγορά της Ευρώπης, της Αμερικής, της Κίνας και της Ασίας για την παραγωγή πλαστικών
*NAFTA: North American Free Trade Agreement [4].

Σήμερα, το μεγαλύτερο μέρος του πετρελαίου που εξορύσσεται, χρησιμοποιείται για καύσιμα, όμως το μερίδιο αυτό αναμένεται να μειωθεί, καθώς η αυτοκινητοβιομηχανία μεταβαίνει όλο και περισσότερο στα ηλεκτρικά οχήματα κι έτσι μειώνεται η απαίτηση σε πετρέλαιο και ντίζελ. Αυτό καθιστά την βιομηχανία των πλαστικών και των πετροχημικών, ως τον πιθανά μεγαλύτερο τομέα ζήτησης πετρελαίου μέχρι το 2030, υποστηρίζει ο Διεθνής Οργανισμός Ενέργειας [4].

Ετησίως, η παγκόσμια κατανάλωση πετρελαίου είναι περίπου 4.500 εκατομμύρια τόνοι, εκ των οποίων 1.000 εκατ. τόνοι πετροχημικών (πετρέλαιο και φυσικό αέριο) χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χημικών προϊόντων. Από αυτούς τους 1.000 εκατ. τόνους, περίπου 350 εκατ. τόνοι είναι πλαστικά [5], το οποίο υπολογίζεται ότι αποτελεί το 8% της παγκόσμιας παραγωγής πετρελαίου. Για να γίνει πιο αντιληπτό, εκτιμάται ότι στις Ηνωμένες Πολιτείες για την κάλυψη των αναγκών μόνο σε πλαστικές σακούλες απαιτούνται 12 εκατ. βαρέλια (ή περίπου 1,4 εκατ. τόνοι) πετρελαίου. Υπολογίζεται ότι κάθε χρόνο μέχρι το 2050 η ζήτηση στην αγορά θα αυξάνεται κατά 10 εκατ. τόνους σε πετροχημικά [6].

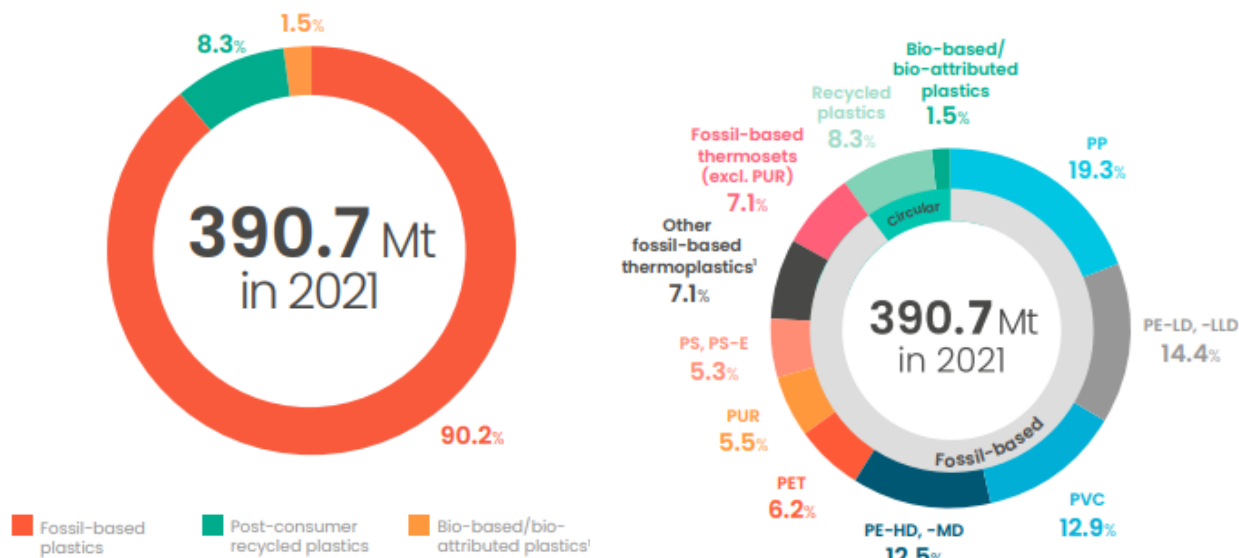
Όσον αφορά την ΕΕ, η παραγωγή πλαστικών σε βιομηχανική κλίμακα απαιτεί περισσότερο πετρέλαιο, φυσικό αέριο και ηλεκτρική ενέργεια από άλλες ενεργοβόρες βιομηχανίες, όπως ο χάλυβας, η αυτοκινητοβιομηχανία, τα τρόφιμα και τα ποτά. Συγκεκριμένα, η βιομηχανία πλαστικών για το 2020 ήταν υπεύθυνη για σχεδόν το 9% και το 8% της τελικής κατανάλωσης ορυκτού φυσικού αερίου και πετρελαίου της ΕΕ, αντίστοιχα. Στην πραγματικότητα, αυτό αντιστοιχεί περίπου στην συνολική κατανάλωση φυσικού αερίου των Κάτω Χωρών και σχεδόν στην τελική κατανάλωση πετρελαίου της Ιταλίας το 2020. Για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της Ευρώπης, το 38 % του φυσικού αερίου και το 22 % του πετρελαίου προήλθαν από την Ρωσία, καθιστώντας την πετροχημική βιομηχανία σημαντικά εξαρτημένη από τα ρωσικά ορυκτά καύσιμα [6].

1.3.2 Παραγωγή πλαστικών σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο



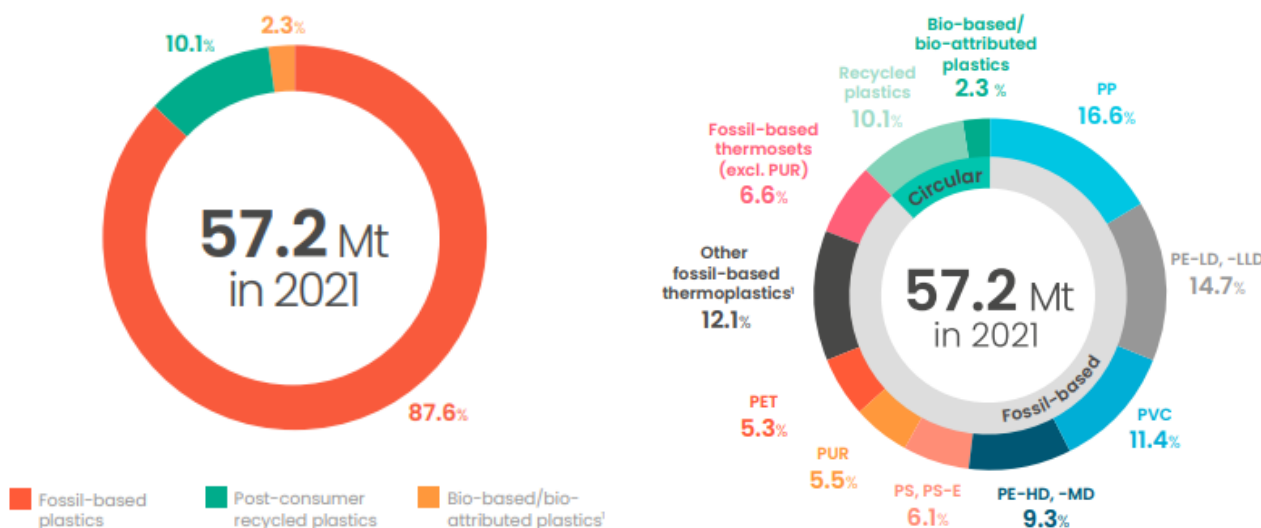
Εικόνα 3: Η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών από το 1950 [5].

Το 2021 η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών υπολογίστηκε σε 390.7 εκατ. τόνους, εκ των οποίων το 90,2 % προήλθε από ορυκτές πρώτες ύλες, το 8.3 % από ανακυκλωμένα πλαστικά και μόλις 1.5 % από πλαστικά βιολογικής προέλευσης [7].



Εικόνα 4: Η παγκόσμια παραγωγή των πλαστικών το 2021 και το ποσοστό που παράχθηκε από το κάθε είδος πλαστικού [7].

Όσον αφορά την Ευρώπη, το 2020 λόγω της πανδημίας COVID-19, η παραγωγή πλαστικών ήταν 53.9 εκατ. τόνους, ενώ το 2021 η παραγωγή αυξήθηκε στους 57.2 εκατ. τόνους. Από αυτά, η πλειοψηφία (87.6%) προήρθε από ορυκτές πρώτες ύλες, το 10.1% από ανακυκλωμένα πλαστικά και το υπόλοιπο 2.3% από βιολογικής προέλευσης [7].



Εικόνα 5: Η Ευρωπαϊκή παραγωγή των πλαστικών το 2021 και το ποσοστό κάθε τύπου πολυμερούς στην παραγωγή [7].

1.4 Εφαρμογές

Λόγω του πλήθους των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν, τα πολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως στην καθημερινότητα μας. Τα συνηθέστερα καταναλωτικά και βιομηχανικά προϊόντα που κατασκευάζονται από πλαστικά είναι δοχεία τροφών και αναψυκτικών, υλικά συσκευασίας, ιατρικές συσκευές και σκεύη οικιακής χρήσης, υφάσματα, υλικά βαφής, παιχνίδια, ηλεκτρονικά και ηλεκτρικά προϊόντα, αμαξώματα αυτοκίνητων, εξαρτήματα για αεροσκάφη. Μάλιστα, τα πολυμερή έχουν αντικαταστήσει και εξακολουθούν να αντικαθιστούν με αυξανόμενο ρυθμό, μεταλλικά εξαρτήματα σε διάφορους τομείς εφαρμογών, όπως αυτοκίνητα, πολιτικά και στρατιωτικά αεροσκάφη, είδη άθλησης, παιχνίδια, συσκευές, σκεύη γενικής χρήσης και εξοπλισμός γραφείου [7]. Οι ιδιότητες που τα καθιστούν προσιτά είναι οι εξής:

- Έχουν χαμηλό ειδικό βάρος εξαιτίας της μικρής τους πυκνότητας.
- Είναι ελαφριά κι έτσι χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές που απαιτούν μικρό βάρος – φορητότητα.
- Έχουν σχετικά χαμηλό κόστος.
- Παρουσιάζουν καλή μηχανική αντοχή, ανθεκτικότητα και αντίσταση στη διάβρωση.
- Παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε χημική προσβολή.
- Έχουν εύκολη κατεργασιμότητα και μορφοποίηση, με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές αυξημένης πολυπλοκότητας.
- Μπορούν να αποκτήσουν ιδιαίτερες ιδιότητες, όπως η ευκαμψία και η διαφάνεια ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή.
- Παρουσιάζουν ιδιότητες θερμικής και ηλεκτρικής μόνωσης.

Υπάρχουν πολλά είδη πολυμερών και ανάλογα με τις ιδιότητες που παρουσιάζουν χρησιμοποιούνται για διαφορετικό σκοπό [8]. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα συνηθέστερα πολυμερή και οι εφαρμογές τους.

Πίνακας 1: Ορισμένα από τα πιο διαδεδομένα πολυμερή και τα πεδία εφαρμογής τους [8].

Πολυμερές	Πεδία εφαρμογής
Πολυαιθυλένιο (PE)	Υλικά συσκευασίας τροφίμων, μπουκάλια, κιβώτια, δοχεία, σαν μονωτικό για σύρματα και καλώδια, για οικιακά είδη, σακούλες ρούχων, φιλμ
Πολυπροπυλένιο (PP)	Φύλλα, σωλήνες, καλύμματα, συσκευασίες, φλάντζες, γρανάζια, οικιακά είδη, ορθοπεδικά, ίνες, δεξαμενές
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	Εσωτερική επικάλυψη (δάπεδα, ταπετσαρίες, κουφώματα) σωλήνες, εύκαμπτα φύλλα
Πολυστυρένιο (PS)	Δοχεία, αφρώδη υλικά σε συσκευασίες, κιβώτια, κρεμάστρες ρούχων, μόνωση, διακόσμηση
Θερμοπλαστικός πολυεστέρας (PET, Dacron, Mylar)	Μαγνητικές ταινίες, ίνες, μεμβράνες, φιλμ, δοχεία, συσκευασίες
Nylon	Ρουχισμός, σχοινιά, χαλιά, γρανάζια, μουσικές χορδές, χαρτιά συσκευασίας
Σιλικόνη	Κόλλες, φλάντζες
Ρητίνες	Κόλλες, σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού (fiberglass), επικαλύψεις

Όμως, τα συνθετικά πολυμερή παρουσιάζουν και συγκεκριμένα μειονεκτήματα, όπως η συμβολή τους στην περιβαλλοντική ρύπανση (όπου θα γίνει ενδελεχής ανάπτυξη παρακάτω), είναι ιδιαίτερα εύφλεκτα και τήκονται εύκολα καθώς χαρακτηρίζονται από χαμηλό σημείο τήξεως. Πάραυτα, τα μειονεκτήματα τους δεν περιορίζουν αισθητά την αυξημένη χρησιμότητα και το ευρύ πεδίο εφαρμογών τους [8].

1.5 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την παραγωγή συμβατικών πλαστικών

Η παραγωγή πλαστικών απαιτεί σημαντική χρήση πόρων, κυρίως ορυκτών καυσίμων, γεγονός που επιβαρύνει το περιβάλλον. Περίπου η μισή ποσότητα πετρελαίου που απαιτείται για την παραγωγή δεσμεύεται ως πρώτη ύλη, ενώ η υπόλοιπη μισή χρησιμοποιείται ως καύσιμο στη διαδικασία παραγωγής. Τόσο κατά την εξαγωγή των πρώτων υλών όσο και στην παραγωγική διαδικασία εκπέμπονται ατμοσφαιρικοί ρύποι [4].

❖ Εξαγωγή πρώτων υλών

Η εξαγωγή του πετρελαίου και του φυσικού αερίου απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας. Για την λειτουργία μηχανημάτων και αντλιών γεώτρησης καίγεται μεγάλη ποσότητα πετρελαίου και ντίζελ, γεγονός που συμβάλλει στην εκπομπή ατμοσφαιρικών ρύπων. Αυτοί μπορεί να είναι εκτός από το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), οξείδια αζώτου (NO_x), οξείδια του θείου (SO_x), πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), βαρέα μέταλλα κι άλλες τοξικές οργανικές χημικές ουσίες.

Η απαιτούμενη ενέργεια αυξάνεται όσο ελαττώνονται τα αποθέματα, καθώς χρειάζεται περισσότερη εισπίαση νερού στους ταμειυτήρες για την απόληψη του πετρελαίου. Πάνω από 170 χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη διάρρηξη είναι γνωστό ότι προκαλούν προβλήματα υγείας, όπως καρκίνο και βλάβες στο ανοσοποιητικό σύστημα, ειδικά για όσους ζουν κοντά σε χώρους εκμετάλλευσης των υδρογονανθράκων. Πιθανή διαρροή μπορεί να υποβαθμίσει την ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Κατά την εξαγωγή απαραίτητη είναι η λίπανση και η ψύξη του γεωτρύπανου. Το νερό που προέρχεται από τους ταμειυτήρες περιέχει πολλά απόβλητα, όπως βαρέα μέταλλα, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, κι άλλες επικίνδυνες ουσίες που εμπεριέχονται στο πετρέλαιο, που είναι επιβλαβή για το περιβάλλον [4].

❖ Παραγωγική διαδικασία

Στην Ευρώπη ετησίως οι εκπομπές αερίων θερμοκηπίου που σχετίζονται με την παραγωγή πλαστικών, δηλαδή το μερίδιο των εκπομπών από τα διυλιστήρια πετρελαίου και την παραγωγή χημικών προϊόντων, ανέρχονται σε 13,4 εκατ. τόνους CO₂, το οποίο αναλογεί στο 20 % των εκπομπών της χημικής βιομηχανίας σε ολόκληρη την ΕΕ.

Κατά την παραγωγή πολυμερών εκπέμπονται σημαντικές ποσότητες NO_x, SO_x, ουσίες που προκαλούν οξίνιση. Η οξίνιση μπορεί να οδηγήσει στην εξάπλωση τοξικών μετάλλων, καθώς αυξάνει την κινητικότητα τους. Επίσης, τοξικά μέταλλα όπως, ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος, καθώς και τοξικές οργανικές ενώσεις, απελευθερώνονται στον αέρα και στο νερό κατά την παραγωγή πλαστικών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να συσσωρεύονται σε ζώα και φυτά και η συγκέντρωσή τους αυξάνεται όσο ψηλότερα ανέρχονται στην τροφική αλυσίδα.

Η παραγωγή πλαστικών και τα απόβλητα που δημιουργούνται έχουν μερίδιο ευθύνης για τα αυξημένα επίπεδα θρεπτικών ουσιών στα υδάτινα συστήματα, τα οποία οδηγούν στον ευτροφισμό [4].

1.6 Κύκλος ζωής

Τα περισσότερα πλαστικά χρησιμοποιούνται σε προϊόντα που κυκλοφορούν μόνο για λίγο στην οικονομία πριν απορριφθούν. Συγκεκριμένα, το 40 % του πλαστικού που παράγεται χρησιμοποιείται για συσκευασίες με τυπική διάρκεια ζωής ένα έτος ή λιγότερο, το 35 - 40 % σε προϊόντα όπως ηλεκτρικός και ηλεκτρονικός εξοπλισμός ή οικιακά είδη με διάρκεια ζωής 3 - 18 έτη. Αυτό σημαίνει ότι περίπου το 90 % των πλαστικών γίνεται απόβλητο μέσα σε 20 χρόνια από την πρώτη τους χρήση. Εξαιρεση αποτελεί το 20 % των πλαστικών που χρησιμοποιούνται στις κατασκευές. Συνολικά, η μέση διάρκεια ζωής των πλαστικών στην οικονομία είναι 12 χρόνια, ενώ για παράδειγμα για τον χάλυβα είναι περίπου 40 χρόνια.

1.7 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την απόρριψη των πλαστικών

Η συστηματική απόρριψη πλαστικών φαίνεται πρωτίστως από τους ωκεανούς, τις θάλασσες και τα γλυκά νερά. Ετησίως, τα πλαστικά απόβλητα που εισέρχονται στον ωκεανό είναι περίπου 11 εκατομμύρια τόνοι, βλάπτοντας τη θαλάσσια ζωή και καταστρέφοντας οικοτόπους. Πάνω από 200.000 τόνοι πλαστικών απορριμμάτων εισέρχονται στη Μεσόγειο Θάλασσα κάθε χρόνο, αριθμός που αναμένεται να διπλασιαστεί εάν δεν ληφθούν σημαντικά μέτρα. Το 40 % των πλαστικών αντικειμένων που συναντώνται στα ευρωπαϊκά νερά, είναι καταναλωτικά προϊόντα, και η πλειοψηφία τους είναι πλαστικά μίας χρήσης [4].

Στην Ελλάδα το 80% της πλαστικής ρύπανσης των θαλασσών οφείλεται σε χερσαίες δραστηριότητες, ενώ το 20% από θαλάσσιες. Η ελλιπής διαχείριση των απορριμμάτων είναι μια κύρια πηγή της πλαστικής ρύπανσης στην Ελλάδα, καθώς το 81% των σκουπιδιών καταλήγει σε ταφή ενώ ανακυκλώνεται μόλις το 18,9% [9].

1.7.1 Μακρο- και μικρο-πλαστικά

Τα πλαστικά στο περιβάλλον συνήθως κατηγοριοποιούνται σε μακροπλαστικά, μικροπλαστικά και νανοπλαστικά. Τα μακροπλαστικά αναφέρονται γενικά ως πλαστικά σωματίδια μεγαλύτερα από 5 mm. Σωματίδια μικρότερα από 5 mm ονομάζονται μικροπλαστικά και τα πλαστικά μικρότερα από 0,1 mm, νανοπλαστικά.

Τα μικρο- και νανοπλαστικά μπορούν να απελευθερωθούν είτε ως τα λεγόμενα πρωτογενή μικροπλαστικά είτε ως δευτερογενή. Ως πρωτογενή μικροπλαστικά απελευθερώνονται στο περιβάλλον στην αρχική τους μορφή, για παράδειγμα από το πλύσιμο των συνθετικών ρούχων, είτε από μικροσφαιρίδια σε καλλυντικά και προϊόντα προσωπικής φροντίδας [4], [10]. Εκτιμάται ότι αποτελούν το 15-31 % των μικροπλαστικών στους ωκεανούς [10].

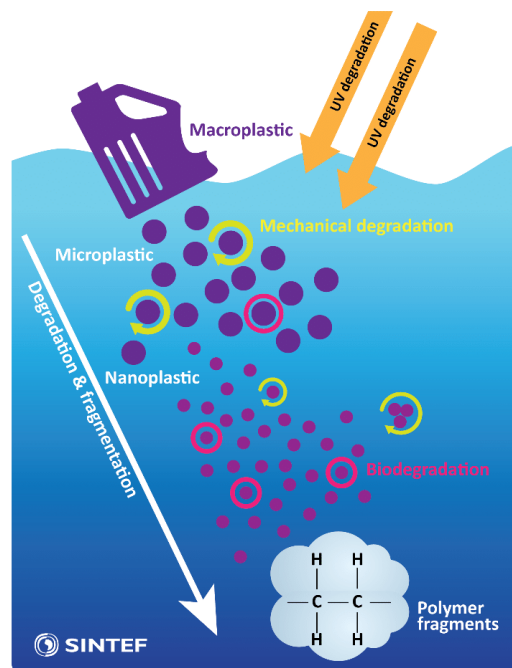
Τα μικροπλαστικά μπορούν επίσης να προέρχονται από τον κατακερματισμό των μακροπλαστικών (δευτερογενή μικροπλαστικά), δηλαδή από τη φθορά πλαστικών απορριμμάτων και υπολογίζεται ότι αποτελούν το 69-81 % των μικροπλαστικών στους ωκεανούς [4],[10]. Η ταχύτητα του κατακερματισμού, όπως φαίνεται στην Εικόνα 6,

εξαρτάται από το είδος του πλαστικού, την έκθεση του σε υψηλές θερμοκρασίες, σε ηλιακό φως, σε άνεμο και κύματα [4].

Η ποσότητα των μικροπλαστικών στους ωκεανούς όλο και αυξάνεται. Ο ΟΗΕ δήλωσε το 2017, ότι υπάρχουν τουλάχιστον 51 τρισεκατομμύρια μικροπλαστικά σωματίδια στις θάλασσες [10].

Οι γνώσεις σχετικά με τους κινδύνους και τις επιπτώσεις των ναυοπλαστικών στο περιβάλλον, στον άνθρωπο και στα ζώα είναι πολύ περιορισμένες [4], [10].

Τα μακροπλαστικά αποτελούν σημαντικό κίνδυνο για τα θαλάσσια ζώα και οι κυριότεροι λόγοι είναι ότι συχνά παγιδεύονται και τραυματίζονται από αυτά, είτε τα συγχέουν με την τροφή τους και τα καταναλώνουν. Οι χημικές ουσίες από τα πλαστικά μπορεί να εισέλθουν στα ζώα άμεσα με την κατάποση, ή έμμεσα μέσω της τροφικής αλυσίδας. Τα πτηνά και τα θαλάσσια θηλαστικά, που βρίσκονται ψηλότερα στην τροφική πυραμίδα συγκεντρώνουν υψηλότερες χημικές ουσίες, ενώ τα πλαγκτόν και τα ψάρια που βρίσκονται χαμηλότερα, προσλαμβάνουν χημικές ουσίες παθητικά, μέσω της επιφάνειας του σώματος ή μέσω των αναπνευστικών οργάνων [4]. Στην τελική, τα μικροπλαστικά μπορεί να καταλήξουν και στον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς αυτός βρίσκεται ακόμα υψηλότερα στην τροφική αλυσίδα.



Εικόνα 6: Διάσπαση και κατακερματισμός των πλαστικών στους ωκεανούς [11].

1.7.2 Επίδραση στην ανθρώπινη υγεία

Τα πρόσθετα είναι ουσίες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή των πλαστικών για να τους προσδώσουν βελτιωμένες ιδιότητες, όπως σταθεροποιητές, πλαστικοποιητές, πληρωτικά, χρωστικές ουσίες και επιβραδυντές φλόγας. Οι ουσίες αυτές δεν έχουν απαραίτητα αρνητική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον. Βλάβη μπορεί να προκληθεί αν η συγκέντρωσή τους στα πλαστικά υπερβεί ένα προκαθορισμένο όριο, σε συνδυασμό με την παρατεταμένη έκθεση του ανθρώπου σε αυτές [7], [10]. Η έκθεση σε αυτά γίνεται μέσω της μετανάστευσης των σωματιδίων, καθώς τα πρόσθετα δεν είναι συνήθως χημικά συνδεδεμένα με τη δομή του πλαστικού, οπότε δυνητικά μπορούν να διαρρεύσουν από το πλαστικό σε ένα μέσο που έρχεται σε επαφή με αυτό. Οι επιπτώσεις στην υγεία αφορούν αναπαραγωγικές διαταραχές, διαταραχές συμπεριφοράς, διαβήτη και παχυσαρκία, άσθμα και καρκίνο [4].

1.7.3 Εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα

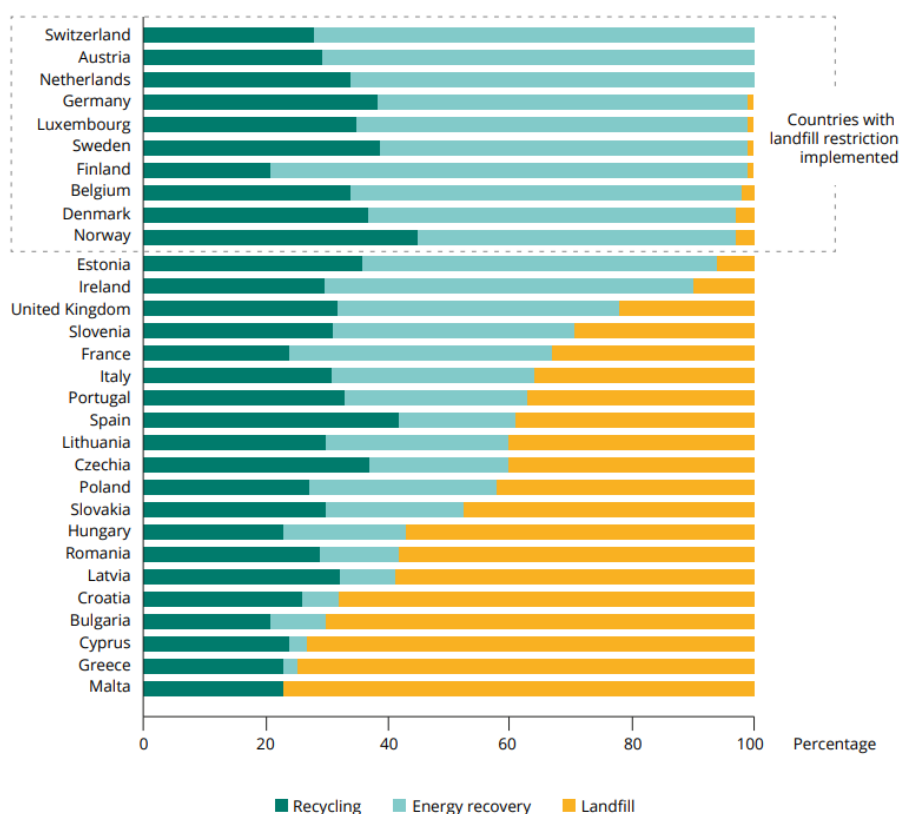
Διαπιστώνεται ότι η Ευρώπη παράγει περίπου 45 εκατομμύρια τόνους πλαστικών αποβλήτων ετησίως, δηλαδή περίπου το διπλάσιο από αυτό που ορίζουν οι υπεύθυνοι χάραξης πολιτικής και η βιομηχανία (25-30 εκατομμύρια τόνους). Η διαχείριση τους αποτελεί μείζον πρόβλημα στη σημερινή εποχή. Εκτιμάται ότι το 2018 στην Ευρώπη μόνο το 32 %

ανακυκλώθηκε, ενώ το 43 % αποτεφρώθηκε και το υπόλοιπο 25 % κατέληξε σε υγειονομική ταφή [4].

Η αποτέφρωση και η υγειονομική ταφή, συμβάλλουν σημαντικά στις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Εκτιμάται ότι 24 εκατ. τόνοι ευρωπαϊκών πλαστικών αποτεφρώνονται ετησίως προκαλώντας σχεδόν 70 εκατ. τόνους εκπομπών CO₂. Μέρος των εκπομπών αυτών αντισταθμίζεται από το γεγονός ότι ανακτάται ενέργεια κατά την αποτέφρωση κι έτσι τα πλαστικά αντικαθιστούν άλλα ορυκτά καύσιμα, αλλά ο καθαρός αντίκτυπος στις εκπομπές εξακολουθεί να είναι υψηλός (38 εκατομμύρια τόνοι CO₂). Αυτή η ποσότητα αντιστοιχεί στην εκπομπή CO₂ από περίπου 15 εκατομμύρια επιβατικά αυτοκίνητα σε ένα χρόνο [12].

❖ Επιπτώσεις από την αποτέφρωση των πλαστικών

Όταν τα πλαστικά αποτεφρώνονται, με ή χωρίς ανάκτηση ενέργειας, ο άνθρακας που είναι εγκλωβισμένος σε αυτά απελευθερώνεται απευθείας στην ατμόσφαιρα με τη μορφή CO₂. Η περιεκτικότητα σε άνθρακα αντιπροσωπεύει συνήθως το 50-80 % του βάρους των πλαστικών. Κατά μέσο όρο απελευθερώνονται 2.7 τόνοι CO₂ για κάθε τόνο αποτεφρωμένων πλαστικών. Η συνολική ποσότητα πλαστικών αποβλήτων που αποτεφρώνονται στην ΕΕ είναι αβέβαιη, αλλά οι εκτιμήσεις δείχνουν ότι είναι 20-30 εκατομμύρια τόνοι ετησίως, με συνέπεια το εκλυόμενο CO₂ να είναι 50-80 εκατ. τόνοι [4].



Εικόνα 7: Ποσοστά ανακύκλωσης, ανάκτησης ενέργειας και υγειονομικής ταφής στην ΕΕ [4].

❖ Επιπτώσεις από την υγειονομική ταφή

Η δυσμενέστερη από περιβαλλοντική άποψη επιλογή επεξεργασίας αποβλήτων είναι η υγειονομική ταφή. Η Ελλάδα είναι η δεύτερη σε σειρά ευρωπαϊκή χώρα με το μεγαλύτερο ποσοστό υγειονομικής ταφής (Εικόνα 7). Η αποσύνθεση των πλαστικών επί εκατοντάδες χρόνια μπορεί τελικά να οδηγήσει σε διαρροή αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Οι πυρκαγιές σε χώρους υγειονομικής ταφής (νόμιμες ή παράνομες) οδηγούν σε ανεξέλεγκτες εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Η ΕΕ έχει υιοθετήσει έναν στόχο μηδενικής υγειονομικής ταφής που πρέπει να επιτευχθεί έως το 2030 για τα ανακυκλώσιμα πλαστικά απόβλητα. Μάλιστα, σε μερικές χώρες έχει ήδη απαγορευτεί εξολοκλήρου η υγειονομική ταφή πλαστικών, με συνέπεια να ευνοείται η ανακύκλωση και η επαναχρησιμοποίηση έναντι της υγειονομικής ταφής και της αποτέφρωσης [4].

1.8 Κοινοτικές κατευθύνσεις για ανακύκλωση και αντικατάσταση συμβατικών πολυμερών από βιοπλαστικά

Στις 16 Ιανουαρίου 2018, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή δημοσίευσε μια ανακοίνωση που καθορίζει μια στρατηγική για τα πλαστικά σε μια κυκλική οικονομία. Η στρατηγική ανέφερε σημαντικές προκλήσεις, όπως τα χαμηλά ποσοστά επαναχρησιμοποίησης και ανακύκλωσης των πλαστικών αποβλήτων, τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου που προκαλούνται από την παραγωγή και την αποτέφρωση πλαστικών και την παρουσία πλαστικών αποβλήτων (συμπεριλαμβανομένων των μικροπλαστικών) στους ωκεανούς [13]. Υπό αυτό το πρίσμα, το 2019 τα κράτη μέλη της ΕΕ αποφάσισαν την απαγόρευση της παραγωγής και πώλησης πλαστικών προϊόντων μιας χρήσης με κριτήριο τη συχνότητα εμφάνισης τους στο υδάτινο περιβάλλον. Έκτοτε, δημοσιεύονταν αναθεωρήσεις με τη τελευταία να είναι η Ευρωπαϊκή πράσινη συμφωνία που εκδόθηκε στις 30 Νοεμβρίου του 2022.

Σύμφωνα λοιπόν με την Ευρωπαϊκή πράσινη συμφωνία, η αναθεώρηση της νομοθεσίας για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασιών έχει τρεις κύριους στόχους [14]:

- ✓ Την πρόληψη παραγωγής απορριμμάτων συσκευασιών, μέσω της μείωσης των πλεονασμάτων και προώθηση των επαναχρησιμοποιήσιμων.
- ✓ Την ενίσχυση της ανακύκλωσης καθιστώντας την παραγωγή νέων συσκευασιών από πλήρως ανακυκλωμένες ύλες.
- ✓ Την απεξάρτηση από πρωτογενείς φυσικούς πόρους, προωθώντας την αγορά δευτερογενών πρώτων υλών.

Αναλυτικότερα, η μείωση των απορριμμάτων από τις συσκευασίες θα επιτευχθεί τόσο μέσω της επαναχρησιμοποίησης όσο και μέσω της ανακύκλωσης. Στόχος είναι αυτά να μειωθούν κατά 15 % έως το 2040 κατά κεφαλήν ανά κράτος μέλος, σε σύγκριση με το 2018. Αυτό θα έχει ως συνέπεια τη συνολική μείωση των αποβλήτων στην ΕΕ κατά περίπου 37 % χωρίς αλλαγή της νομοθεσίας [14].

Όσον αφορά την προώθηση της επαναχρησιμοποίησης των συσκευασιών, οι εταιρείες θα πρέπει να προσφέρουν ένα ορισμένο ποσοστό των προϊόντων τους στους καταναλωτές σε επαναχρησιμοποιήσιμες συσκευασίες, για παράδειγμα για ποτά και γεύματα του κλάδου γρήγορης εστίασης. Θα υπάρξει επίσης σαφής επισήμανση των επαναχρησιμοποιήσιμων συσκευασιών [14].

Για την αντιμετώπιση της πλεονασματικής παραγωγής συσκευασιών, θα απαγορευτούν μερικά είδη συσκευασίας, όπως αυτές της μιας χρήσης για τρόφιμα και ποτά που καταναλώνονται εντός των εστιατορίων και καφετεριών, συσκευασίες μιας χρήσης για φρούτα και λαχανικά και μικρές συσκευασίες σε ξενοδοχεία [14].

Επίσης, οι παραγωγοί πλαστικών θα υποχρεούνται να περιλαμβάνουν ποσοστά ανακυκλωμένου υλικού σε νέες πλαστικές συσκευασίες. Έτσι, το ανακυκλωμένο πλαστικό θα θεωρείται πολύτιμη πρώτη ύλη, όπως φαίνεται ήδη από τις φιάλες από PET [14].

Έτσι λοιπόν, πολλά μέτρα στοχεύουν στο να καταστήσουν τις συσκευασίες πλήρως ανακυκλώσιμες έως το 2030. Αυτό περιλαμβάνει τον προσδιορισμό νέων κριτηρίων σχεδιασμού των συσκευασιών, τη δημιουργία υποχρεωτικών συστημάτων ανταποδοτικής ανακύκλωσης για τις πλαστικές φιάλες και τα δοχεία αλουμινίου, και τον σαφή προσδιορισμό των λιγοστών συσκευασιών που είναι κομποστοποιήσιμες, ώστε οι καταναλωτές να τις απορρίπτουν σε κάδους βιολογικών αποβλήτων [14].

Αναφορικά με την σήμανση, κάθε συσκευασία θα φέρει επισήμανση στην οποία θα αναγράφεται από τι υλικά παρασκευάστηκε και σε ποια ροή αποβλήτων πρέπει να απορρίπτεται. Οι περιέκτες συλλογής αποβλήτων θα φέρουν τις ίδιες επισημάνσεις. Τα ίδια σύμβολα θα χρησιμοποιούνται παντού στην ΕΕ [14].

Με βάση την παραπάνω νομοθεσία αναμένεται μέχρι το 2030 να μειωθούν οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου από τις συσκευασίες κατά 23 εκατ. τόνους. Οι βιομηχανίες συσκευασιών μιας χρήσης θα πρέπει να επενδύσουν σε μια μετάβαση, αλλά ο συνολικός αντίκτυπος στην οικονομία και στη δημιουργία θέσεων εργασίας στην ΕΕ είναι θετικός. Μόνο η προώθηση της επαναχρησιμοποίησης αναμένεται να οδηγήσει σε περισσότερες από 600,000 θέσεις εργασίας στον τομέα της επαναχρησιμοποίησης έως το 2030, πολλές από τις οποίες σε τοπικές μικρές και μεσαίες επιχειρήσεις [14].

Όσον αφορά τα βιοπλαστικά, επί του παρόντος δεν υπάρχει νομοθεσία της ΕΕ που να εφαρμόζεται με ολοκληρωμένο τρόπο. Η τελευταία ανακοίνωση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής εκδόθηκε στις 30 Νοεμβρίου του 2022 σχετικά με ένα πλαίσιο πολιτικής για τα πλαστικά βιολογικής προέλευσης, τα βιοαποδομήσιμα και τα λιπασματοποιήσιμα πλαστικά και συμπεριλαμβάνει τις εξής προτάσεις [12].



✓ Σύμφωνα με τις αρχές της κυκλικής οικονομίας, οι παραγωγοί θα πρέπει να δίνουν προτεραιότητα στη χρήση οργανικών αποβλήτων και υποπροϊόντων ως πρώτη ύλη, ελαχιστοποιώντας έτσι τη χρήση πρωτογενούς βιομάζας, αποφεύγοντας σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Όταν όμως χρησιμοποιείται πρωτογενής βιομάζα, είναι σημαντικό να διασφαλίζεται ότι είναι περιβαλλοντικά βιώσιμη, να πληροί τα κριτήρια αειφορίας της ΕΕ για βιοενέργεια και να μην βλάπτει τη βιοποικιλότητα ή την υγεία του οικοσυστήματος.

✓ Ο κανονισμός για τα λιπαντικά προϊόντα ορίζει ότι έως τις 16 Ιουλίου 2026, οι επικαλύψεις και τα πρόσθετα πρέπει να πληρούν καθορισμένα κριτήρια βιοαποικοδομησιμότητας, ώστε να μην είναι επιβλαβή για το για το περιβάλλον.

✓ Η χρήση πλαστικών που βιοδιασπώνται στο ανοικτό περιβάλλον πρέπει να περιορίζεται σε υλικά για τα οποία η πλήρης βιοαποικοδόμηση έχει αποδειχθεί ότι είναι κάτω από ένα συγκεκριμένο και τεκμηριωμένο χρονικό πλαίσιο για την αποφυγή περιβαλλοντικής βλάβης. Είναι επίσης αποδεκτή και σε περιπτώσεις όπου η μείωση της κατανάλωσης ή η επαναχρησιμοποίηση δεν είναι βιώσιμες επιλογές και η πλήρης απομάκρυνση, συλλογή και ανακύκλωση των πλαστικών προϊόντων δεν είναι εφικτή.

✓ Συνεπείς και επιστημονικά τεκμηριωμένες δοκιμές και πρότυπα πιστοποίησης για τη βιοαποικοδόμηση των πλαστικού στο ανοικτό περιβάλλον είναι απαραίτητα για αυτές τις περιορισμένες εφαρμογές όπου τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά θα μπορούσαν να είναι χρήσιμα [12].

Όσον αφορά τον Ελληνικό χώρο, ενσωματώθηκαν στο εθνικό δίκαιο οι οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όμως σύμφωνα με την πρώτη έκθεση αξιολόγησης της πορείας εφαρμογής του νόμου 4736/2020 της WWF για τον περιορισμό της ρύπανσης από πλαστικά είδη μιας χρήσης, τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά [15].

- ✓ Ο νόμος επιβάλλει 5 λεπτά αντίτιμο για κάθε φαγητοδοχείο μιας χρήσης και άλλο τόσο για το καπάκι του, καθώς και ενημέρωση των πολιτών για την δυνατότητα να ψωνίσουν με το δικό τους σκεύος, ώστε να κερδίσουν έκπτωση. Στην πράξη όμως, η πλειονότητα των καταστημάτων δεν ενημερώνει τους πολίτες, όπως επίσης σε αρκετές περιπτώσεις η εισφορά έχει ενσωματωθεί στην τελική τιμή πώλησης των προϊόντων, με αποτέλεσμα να μην αποδίδεται το περιβαλλοντικό τέλος στην Πολιτεία.
- ✓ Οι δήμοι υποχρεώνονταν να διαθέτουν κοινόχρηστες βρύσες προς δωρεάν διάθεση πόσιμου νερού σε χώρους δημοτικών αθλητικών εγκαταστάσεων και παιδικών χαρών.
- ✓ Το εγγυδοτικό αντίτιμο για την επιστροφή πλαστικών, γυάλινων αλλά και αλουμινένιων δοχείων είναι πολύ χαμηλό (της τάξης των 0,10€ για κάθε φιάλη) σε σχέση με άλλες ευρωπαϊκές χώρες (πχ Γερμανία και Ολλανδία 0,25€

Ένα θετικό σημείο της έκθεσης αναφέρει ότι πολλές επιχειρήσεις έχουν κινητοποιηθεί και ήδη διαθέτουν στην αγορά πλαστικές φιάλες PET που περιέχουν πάνω από 25% ανακυκλωμένο πλαστικό, αλλά και μπουκάλια με προσαρτημένα καπάκια [15].

2 Τεχνολογίες παραγωγής Βιοπολυμερών

2.1 Ανάπτυξη στη χρήση βιοπολυμερών

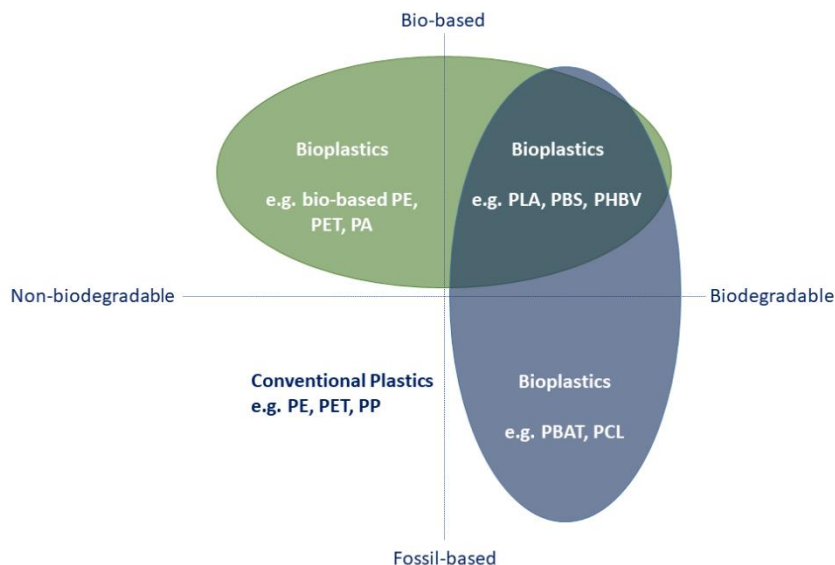
Η περιβαλλοντική ρύπανση που έχει προκληθεί από την υπέρμετρη χρήση των μη αποικοδομήσιμων πετροχημικών πολυμερών έχει καταστήσει αναγκαία την αναζήτηση βιωσιμότερων εναλλακτικών μεθόδων παραγωγής πλαστικών από ανανεώσιμες πηγές. Έτσι, τα τελευταία χρόνια έχει μετατοπιστεί το ενδιαφέρον στα βιοπολυμερή, τα οποία τείνουν να αντικαταστήσουν τα συμβατικά πολυμερή [16].

Τα βιοπλαστικά είναι πολυμερή βιολογικής κυρίως προέλευσης τα οποία λαμβάνονται από οργανικούς ανανεώσιμους πόρους και έχουν μικρό περιβαλλοντικό αντίκτυπο, καθώς στην πλειοψηφία τους είναι πλήρως βιοδιασπώμενα [17]. Έχουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες, όπως είναι η μη τοξικότητα, είναι φιλικά προς το περιβάλλον, είναι βιοαποικοδομήσιμα και βιοσυμβατά. Η πληθώρα των ιδιοτήτων τους σε συνδυασμό με την εύκολη διαθεσιμότητα τους τα καθιστούν προσιτά σε εφαρμογές σε διάφορους τομείς, όπως η συσκευασία, η ιατρική, τα καλλυντικά, τα βιοκαύσιμα, η βιοϊατρική κ.α. [18].

Ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος έδειξε ότι τα βιοπολυμερή ταξινομούνται σε βιοπολυμερή βιολογικής προέλευσης και βιοδιασπώμενα.

- ✓ **Βιολογικής προέλευσης:** Προέρχονται πλήρως ή εν μέρει από βιομάζα, όπως καλαμπόκι, ζαχαροκάλαμο και κυτταρίνη. Πολλά από τα συμβατικά πλαστικά, όπως το PE και το PP διατίθενται στην αγορά ως βιολογικής ή μερικής βιολογικής προέλευσης. Είναι σχεδιασμένα ώστε να έχουν την ίδια χημική δομή και τις ίδιες ιδιότητες με τα πετροχημικά πολυμερή, καθιστώντας τα έτσι τεχνικά ισοδύναμα.
- ✓ **Βιοδιασπώμενα:** Προέρχονται είτε από βιομάζα είτε από ορυκτούς πόρους ή από συνδυασμό και των δύο και έχουν τη δυνατότητα να βιοαποδομούνται και να μετατρέπονται σε φυσικές ουσίες όπως το νερό και το CO₂. Η βιοδιάσπαση στο περιβάλλον λαμβάνει χώρα υπό ορισμένες συνθήκες, όπως η θερμοκρασία, η διάρκεια της διεργασίας, η παρουσία μικροοργανισμών, θρεπτικών συστατικών, οξυγόνου, και υγρασίας. Έτσι λοιπόν, πολλά πλαστικά που υποδεικνύονται ως βιοδιασπώμενα δεν βιοαποδομούνται αν καταλήξουν σε ανοικτό περιβάλλον κι έτσι αποτελούν κίνδυνο για τη θαλάσσια ζωή ή τη συσσώρευση πλαστικού στο περιβάλλον.

Μια παρερμηνεία που προκύπτει είναι ότι τα πλαστικά βιολογικής προέλευσης συχνά εκλαμβάνονται λανθασμένα ως βιοαποικοδομήσιμα στο φυσικό περιβάλλον. Οι διαφορετικοί τύποι πολυμερών σε συνδυασμό με τις πολλές ετικέτες που τα συνοδεύουν, συχνά προκαλούν σύγχυση στους πολίτες ως προς τον τρόπο απόρριψης αυτών των προϊόντων. Συνεπώς, χρειάζεται ένα σαφέστερο σύστημα επισήμανσης, καθώς επίσης και ευαισθητοποίηση των καταναλωτών, για να εξασφαλιστεί η ορθή απόρριψη [15].



Εικόνα 8: Διαφορετικές ιδιότητες των πλαστικών ανάλογα με την προέλευση τους και την βιοδιάσπαση τους [19].

Όσον αφορά το κόστος, τα πλαστικά βιολογικής προέλευσης μπορεί να κοστίζουν σημαντικά περισσότερο από τα αντίστοιχα πλαστικά ορυκτής προέλευσης, με αποτέλεσμα η παραγωγή τους να μην είναι ανταγωνιστική σε σχέση με αυτήν των πετροχημικών. Αυτό οφείλεται στο κόστος των πρώτων υλών και στα στάδια επεξεργασίας που απαιτούνται για τη προετοιμασία τη δημιουργία της πρώτης ύλης κι αφού οι αλυσίδες εφοδιασμού της πρώτης ύλης δεν έχουν φτάσει ακόμα σε βιομηχανική κλίμακα, η βελτιστοποίηση του κόστους είναι περιορισμένη [20].

2.2 Περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα συμβατικά πλαστικά

❖ Βιοαποικοδόμηση

Ο κυριότερος λόγος για τον οποίο υπερέχουν περιβαλλοντικά τα βιοπλαστικά έναντι των συμβατικών πλαστικών είναι η δυνατότητα βιοαποικοδόμησης τους. Με τον όρο «βιοαποικοδόμηση» εννοούμε την αποικοδόμηση που πραγματοποιείται μέσω βιολογικών διεργασιών, κυρίως μέσω ζυμώσεων από μικροοργανισμούς, όπως τα βακτήρια και οι μύκητες [21].

Η βιοαποικοδόμηση των βιοπολυμερών εξαρτάται από την χημική και φυσική δομή των υλικών τους κι όχι από την προέλευση των πρώτων υλών ή τη διαδικασία παραγωγής. Συγχρόνως, για να πραγματοποιηθεί η διεργασία απαιτούνται ορισμένες συνθήκες, όπως η κατάλληλη θερμοκρασία, υγρασία και pH, ακτίνες UV, παρουσία είτε απουσία οξυγόνου [21].

Τα τελικά προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι διοξείδιο του άνθρακα, νερό, ανόργανα συστατικά και βιομάζα κάτω από αερόβιες συνθήκες και υδρογονάνθρακες, μεθάνιο και βιομάζα κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Έτσι, από την στιγμή που οι ενώσεις που προκύπτουν συναντώνται ήδη στο περιβάλλον και δεν περιέχουν τοξικά στοιχεία, η βιοαποικοδόμηση δεν καθίσταται επιζήμια για το περιβάλλον [21].

Προκειμένου να θεωρείται ένα πολυμερές βιοδιασπώμενο, θα πρέπει να καθορίζεται εκ των προτέρων ο χρόνος βιοδιάσπασής του. Ο βαθμός βιοαποικοδόμησης μετριέται με πιστοποιημένα τεστ και υπολογίζεται από την ποσότητα του άνθρακα που προκύπτει από τη βιοαποικοδόμηση, ενώ η τοξικότητα των προϊόντων της βιοαποικοδόμησης υπολογίζεται από δοκιμές τοξικότητας που χρησιμοποιούν σε φυτά και ζώα, ευαίσθητα σε τοξικές ουσίες. Ο ρυθμός βιοαποικοδόμησης εξαρτάται άμεσα από τη γεωμετρία του βιοπλαστικού, από την επιφάνειά του ανά όγκο και το πορώδες του [21].

Τέλος, σε περίπτωση διαρροής, λόγω της μικρής περιβαλλοντικής διάρκειας ζωής τους και της χαμηλής οικοτοξικότητάς τους, έχουν μικρότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε σχέση με τα συμβατικά πλαστικά [22].

❖ Έμμεση μείωση διοξειδίου του άνθρακα

Τα πλαστικά που ως πρώτη ύλη για την παραγωγή τους χρησιμοποιούν ανανεώσιμους ορυκτούς πόρους, υπό ορισμένες συνθήκες, μπορούν να μειώσουν έμμεσα τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα και δυνητικά να λειτουργήσουν ως δεξαμενή διοξειδίου του άνθρακα καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους. Συγκεκριμένα, για την παραγωγή πλαστικών βιολογικής προέλευσης, χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη φυτά. Τα φυτά με την σειρά τους δεσμεύουν διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα κατά την ανάπτυξη τους και αυτός ο άνθρακας στη συνέχεια αξιοποιείται στο πολυμερές. Το αποτύπωμα άνθρακα του PE, για παράδειγμα, έχει βρεθεί ότι ισοδυναμεί με $-2,2 \text{ CO}_2 \text{ eq.}$ (Carbon dioxide equivalent) ανά χιλιόγραμμο παραγόμενου PE βιολογικής προέλευσης σε σύγκριση με $1,8 \text{ CO}_2 \text{ eq.}$ ανά χιλιόγραμμο παραγόμενου PE με βάση τα ορυκτά [20].

❖ Περιορισμός ενεργειακής απαίτησης

Κατά την παραγωγή των βιοπλαστικών απαιτείται λιγότερη ενέργεια (περίπου η μισή) σε σχέση με την παραγωγή των συμβατικών πλαστικών, επίσης εκλύονται και λιγότερα τοξικά αέρια και αέρια του θερμοκηπίου.

Επίσης, ένα άλλο πολύ σημαντικό περιβαλλοντικό πλεονέκτημα είναι ότι μερικά βιοπολυμερή προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, όπως η βιομάζα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παράγονται από εγχώρια πρώτη ύλη κι έτσι να μειώνεται η εξάρτηση από το εισερχόμενο πετρέλαιο.

2.3 Πρώτη ύλη βιοπλαστικών

Η πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοπλαστικών διαφέρει. Υπάρχουν τα βιοπλαστικά 1^{ης} γενιάς, εκ των οποίων η πρώτη ύλη προέρχεται από γεωργικές καλλιέργειες πλούσιες σε υδατάνθρακα, όπως ζαχαροκάλαμο, καλαμπόκι, σιτάρι [20]. Η απαίτηση όμως μεγάλων εκτάσεων γης, νερού και οι επιπτώσεις στο έδαφος και στη βιοποικιλότητα καθιστούν τα βιοπλαστικά 1^{ης} γενιάς μη βιώσιμη λύση [23].

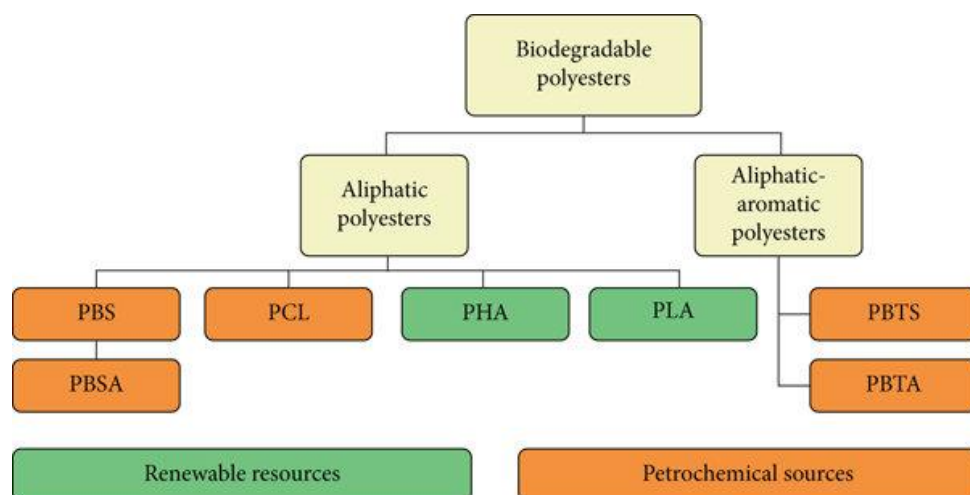
Αυξανόμενο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα βιοπλαστικά 2^{ης} γενιάς, τα οποία προέρχονται είτε από καλλιέργειες μη βρώσιμων φυτών, όπως κυτταρίνη είτε από απόβλητα πρώτης γενιάς, όπως απόβλητα φυτικών ελαίων [20]. Το περιβαλλοντικό τους πλεονέκτημα σε σχέση με τα βιοπλαστικά 1^{ης} γενιάς είναι ότι μειώνουν τον όγκο των αποβλήτων ενισχύοντας έτσι την κυκλική οικονομία. Όμως, η εξέλιξη τους εμποδίζεται, διότι το κόστος για την επεξεργασία των πρώτων υλών, ώστε να μετατραπούν στο τελικό προϊόν είναι αρκετά υψηλό [21].

Τέλος, τα βιοπλαστικά 3^{ης} γενιάς αντιμετωπίζουν πολλά από αυτά τα ζητήματα, καθώς προέρχονται από μικροφύκη, τα οποία δεν εμπλέκονται με την βιομηχανία των τροφίμων, καθώς για την καλλιέργειά τους δεν απαιτείται καλλιεργήσιμη γη, γλυκό νερό ή λιπάσματα [24].

Τα μικροφύκη μετατρέπουν το CO₂ σε πρώτη ύλη για τα βιοπλαστικά, ενώ παράλληλα τα ίδια αξιοποιώντας τα απόβλητα ανακυκλώνουν πολύτιμα στοιχεία όπως ο φώσφορος και το άζωτο, συμβάλλοντας έτσι και στη μείωση του φαινομένου του ευτροφισμού [21]. Η βιομάζα τρίτης γενιάς ή η βιομάζα φυκιών έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη μεμβρανών συσκευασίας και επιστρώσεων, συχνά σε συνδυασμό με φυτικές ίνες και εκχυλίσματα, καθώς και βιοπολυμερή όπως η ζελατίνη [22].

2.4 Κατηγορίες βιοπλαστικών (PHAs, PLAs)

Η πλειοψηφία των βιοδιασπώμενων πολυμερών ανήκει στην κατηγορία των πολυεστέρων, καθώς υπάρχει μια ομάδα εστέρα (RCOOR') στη μονομερική τους αλυσίδα. Οι δύο βασικές ομάδες πολυεστέρων είναι οι αλειφατικοί και οι αρωματικοί. Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή ανήκουν κυρίως στην κατηγορία των αλειφατικών πολυεστέρων. Σε αυτήν συμπεριλαμβάνονται τα φυσικά πολυμερή (PHA) και τα συνθετικά πολυμερή (PLA, PGA, PCL) [25].

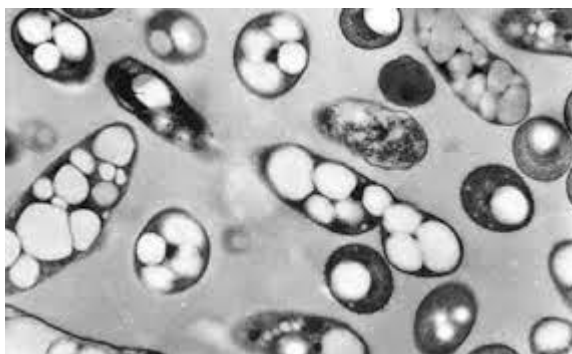


Εικόνα 9: Κατηγορίες βιοδιασπώμενων πολυεστέρων [26].

2.5 PHAs (Πολύ-υδροξυ-αλκανεστέρες)

2.5.1 Ορισμός PHAs

Τα PHAs είναι πολυεστέρες που συντίθενται φυσικά από πολλά είδη βακτηρίων εντός της κυτταρικής τους δομής υπό συνθήκες περιορισμού της ανάπτυξης, που συμβαίνει λόγω της έλλειψης ενός θρεπτικού συστατικού, ενός δότη ηλεκτρονίων ή δέκτη [27]. Είναι πλήρως βιοαποικοδομήσιμα και είναι βιοπλαστικά βιολογικής προέλευσης, με αποτέλεσμα να είναι φιλικά προς το περιβάλλον [17].



Εικόνα 10: PHAs από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο [28].

Παράγονται από μία μεγάλη ποικιλία βακτηρίων, τα οποία αποθηκεύουν τα PHAs ενδοκυτταρικά ως πηγή άνθρακα και ενέργειας. Μέχρι σήμερα έχουν βρεθεί πάνω από 300 είδη βακτηρίων, τα οποία μπορούν να παράγουν PHAs. Αυτά ανήκουν στις κατηγορίες των Gram+ και Gram- βακτηρίων. Τα βακτήρια αυτά μπορεί να είναι ευκαρυωτικά, προκαρυωτικά, ακόμα και αρχαία [27]. Η διεργασία που λαμβάνει χώρα είναι η ζύμωση ενός ευρέος φάσματος οργανικών υποστρωμάτων, συμπεριλαμβανομένων εκείνων που περιέχονται στα ρεύματα αποβλήτων, όπως τα απόβλητα της αγροτικής βιομηχανίας [27]. Η μέγιστη παραγωγικότητα που έχει ανιχνευτεί είναι 2 g PHAs L⁻¹h⁻¹ σε εργαστηριακή κλίμακα [1].

Η παραγωγή των PHAs γίνεται από καθαρές ή μεικτές καλλιέργειες με τη χρήση ενός οργανικού υποστρώματος. Στις καθαρές ή μεικτές καλλιέργειες εμπεριέχονται τα βακτήρια ικανά να συσσωρεύσουν και να αποθηκεύσουν PHAs. Το οργανικό υπόστρωμα είναι μια πηγή άνθρακα, η οποία δρα ως τροφή για το μικροοργανισμό, ώστε να μπορεί να αναπτύξει PHAs.

2.5.2 Καθαρές και μεικτές καλλιέργειες

Στις καθαρές καλλιέργειες απαιτείται ακριβός εξοπλισμός, ο οποίος περιλαμβάνει μηχανήματα αποστείρωσης για την αποφυγή μόλυνσης, η οποία θα καταστρέψει την καλλιέργεια [29]. Ως εκ τούτου, το κόστος συντήρησης της καλλιέργειας, η διαμόρφωση του υποστρώματος και η αποστείρωση του υποστρώματος και του αντιδραστήρα αποτελούν βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν το συνολικό κόστος παραγωγής PHA [1],[17].

Ως εναλλακτική λύση, γίνονται πολλές προσπάθειες τα τελευταία χρόνια για την παραγωγή PHA με τη χρήση μικτών καλλιεργειών. Η χρήση μικτών μικροβιακών καλλιεργειών είναι πολλά υποσχόμενη, διότι θα συμβάλει στη μείωση του κόστους παραγωγής, δεδομένου ότι δεν απαιτούνται αποστειρωμένες συνθήκες, καθώς οι μεικτές καλλιέργειες έχουν ευρύτερο μεταβολικό δυναμικό από ό,τι τα μεμονωμένα στελέχη. Έτσι, παρέχεται η δυνατότητα αξιοποίησης μεγάλου εύρους φθηνότερων υποστρωμάτων, όπως απόβλητα, αποφεύγοντας την χρήση ακριβών πηγών άνθρακα [1],[17]. Όμως, ο περιορισμός τους είναι ότι οδηγούν σε χαμηλότερη συσσώρευση PHA σε σχέση με τις καθαρές καλλιέργειες [27].

Σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιούνται μέχρι τώρα καθαρές καλλιέργειες, με συνέπεια να αυξάνεται σημαντικά το κόστος. Η χρήση μεικτών καλλιεργειών και φθινών υποστρωμάτων, όπως απόβλητα, μπορεί να μειώσει το κόστος παραγωγής πάνω από 50% [30].

Εξάλλου, οι μεικτές καλλιέργειες διευκολύνουν τη χρήση πολύπλοκων υποστρωμάτων, καθώς ο μικροβιακός πληθυσμός μπορεί να προσαρμόζεται συνεχώς στις αλλαγές του υποστρώματος. Ως εκ τούτου, δεν υπάρχει ανάγκη αποστείρωσης και αποστειρωμένων συστημάτων ζύμωσης, γεγονός που συμβάλλει στη μείωση της τελικής τιμής του PHA [31].

2.5.3 Αερόβιο δυναμικό σύστημα τροφοδοσίας (ADF)

Το υπόστρωμα και η καλλιέργεια είναι οι πιο κρίσιμες παράμετροι που επηρεάζουν το κόστος παραγωγής PHAs, γι' αυτό μελετήθηκε η παραγωγή PHA με τη χρήση απόβλητων ως υπόστρωμα και μεικτής καλλιέργειας (ενεργός ιλύς). Έτσι, προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η συσσώρευση PHA σε μια μεικτή καλλιέργεια, εφαρμόστηκε η στρατηγική ADF. Το ADF είναι μια τεχνική τροφοδοσίας που πραγματοποιείται ελεγχόμενα.

Συγκεκριμένα, η ιλύς υποβάλλεται σε συνεπακόλουθες περιόδους προσβασιμότητας σε εξωτερικό υπόστρωμα "φάση τροφοδοσίας" και παρατεταμένης έλλειψης υποστρώματος "φάση πείνας". Κατά τη διάρκεια της περίσσειας εξωτερικού υποστρώματος άνθρακα, οι μικροοργανισμοί που συσσωρεύουν PHA, παράγουν και αποθηκεύουν εσωτερικά το PHA, ενώ συγχρόνως αναπτύσσεται η βιομάζα. Μετά την εξάντληση του υποστρώματος, το αποθηκευμένο πολυμερές μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας και άνθρακα. Υπό αυτές τις συνθήκες, η ενεργός ιλύς είναι σε θέση να συσσωρεύει PHAs έως και 50% του ξηρού βάρους των κυττάρων.

Η ικανότητα αποθήκευσης εσωτερικών αποθεμάτων δίνει στους εν λόγω μικροοργανισμούς ανταγωνιστικό πλεονέκτημα έναντι εκείνων που δεν έχουν αυτή την ικανότητα, με αποτέλεσμα να καθίστανται κυρίαρχοι σε συστήματα που υποβάλλονται σε εναλλασσόμενες συνθήκες τροφοδοσίας-πείνας [31].

2.5.4 Ιδιότητες των PHAs

Η σύνθεση του PHA σχετίζεται άμεσα με τις δομικές και μηχανικές ιδιότητες του βιοπολυμερούς. Γενικά, χαρακτηριστικές ιδιότητες των PHAs είναι η βιοσυμβατότητα, η μη τοξικότητα, η ανθεκτικότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία, η διαλυτότητά τους σε χλωροφόρμιο, και η μη διαλυτότητά τους σε νερό [27].

Τα PHAs κατηγοριοποιούνται σε PHAs μικρού, μεσαίου και μεγάλου μήκους αλυσίδας ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που υπάρχουν στο μονομερές. Διακρίνονται επίσης σε ομοπολυμερή, τα οποία αποτελούνται από έναν τύπο PHA σε όλη τη δομή τους, συμπολυμερή που αποτελούνται από δύο διαφορετικούς τύπους μονομερών και ετεροπολυμερή που περιέχουν 3-υδροξυ λιπαρά οξέα με πολλά διαφορετικά μήκη αλυσίδων. Η δομή του μονομερούς του PHA επηρεάζει άμεσα τις ιδιότητες του. Για παράδειγμα, το PHB, το οποίο είναι ένα τυπικό PHA μικρού μήκους αλυσίδας, είναι εύκαμπτο και άκαμπτο, ενώ το PHO που είναι μεσαίου μήκους αλυσίδας είναι πιο εύκαμπτο. Έτσι, καθένα από αυτά μπορεί να εφαρμοστεί σε διαφορετικούς τομείς σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά του [27].

Υπάρχουν και άλλες οικογένειες εστέρων, που μπορούν να υποστούν πολυμερισμό προς παραγωγή βιοπλαστικών. Τέτοιες είναι τα PLA (poly-lactic acid) και τα PBS (poly-butylenes). Όμως, τα PHAs έχουν πολλαπλές χρήσεις με διάφορες ιδιότητες και δημιουργούν υψηλής ευθραυστότητας και κρυσταλλικότητας βιοπλαστικά [1].

Ενώ τα βιοπλαστικά χαρακτηρίζονται από χαμηλή παραγωγικότητα σε συνδυασμό με υψηλό κόστος παραγωγής, ο οποίος είναι και ο μεγαλύτερος περιορισμός τους, τα βακτήρια που παράγουν PHAs έχουν την δυνατότητα να παράγουν μέχρι και περίπου το 90% του ξηρού βάρους των κυττάρων τους [1].

2.5.5 Εφαρμογές

Τα PHAs από την στιγμή που έχουν παρόμοιες ιδιότητες με αυτές των συμβατικών πολυμερών, είναι κατάλληλα για την αντικατάσταση των συμβατικών πλαστικών σε πολλούς τομείς. Οι εφαρμογές τους κυμαίνονται από αντικείμενα μιας χρήσης και συσκευασίες τροφίμων, μέχρι τη σύνθεση χημικών, τη γεωργία, τις κατασκευές, τα φαρμακευτικά και την βιοϊατρική.

Πίνακας 2: Εμπορική ονομασία βιοπλαστικών PHA και οι εκάστοτε εφαρμογές τους [27].

Εμπορική ονομασία PHA	Παραγωγός, Περιοχή	Ενεργός δραστηριότητα	Εφαρμογές
AirCarbon	Newlight Technologies, USA	Από το 2013	Σε έπιπλα, ηλεκτρονικά είδη και ενδύματα
AOLINEX	Kaneka Co., Japan	Από το 2011	Σε ταινίες συσκευασίας, ειδικά σε γεωργικούς σάκους και σε σακούλες κομποστοποίησης, καθώς βελτιώνει την αντίσταση στο σκίσιμο
Biocycle	PHB Industrial S.A., Brazil	Από το 2000	Σε ίνες, χαρτί επικάλυψης και σε συσκευασίες καλλυντικών
Biomer	Biomer, Germany	Από το 1994	Σε καρδιαγγειακές εφαρμογές, σε εφαρμογές επαφής με το αίμα ή σε ικρίωματα
Biopol	Metabolix, Inc., USA	Από το 1990	Στην παραγωγή υφασμάτων και ταινιών, στη βιομηχανία τροφίμων και σε είδη μίας χρήσης
Ecomann	Shenzhen Ecomann Biotechnology Co., China	Από το 2008	Σε συσκευασίες, επιστρώσεις χαρτιού, καλλυντικά, Είδη προσωπικής φροντίδας και υποδήματα
Enmat	Tianan Biologic, China	Από το 2007	Σε πλαστικές ίνες, ταινίες, φύλλα, ράβδους, σκόνες, φιλμ για γεωργικές καλλιέργειες

			και σε υλικά συσκευασίας από καουτσούκ
Hydal	Nafigate Corporation, Czech Republic	Από το 2012	Η εταιρεία δημιούργησε ένα απολεπιστικό που περιέχει γάλα καρύδας, με PHB αντί για μικροσφαιρίδια και ένα αντηλιακό με PHB με φυσική προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία
Minerv- PHA	Bio-On, Italy	Από το 2007	Σε καλλυντικά, ίνες, παιχνίδια, ηλεκτρονικά, συσκευασίες τροφίμων, στην αυτοκινητοβιομηχανία, και στη φαρμακευτική
Mirel	Metabolix, Inc., USA	Από το 2006	Σε εφαρμογές εμπορευμάτων, σαμπουάν, μπουκάλια καλλυντικών, δοχεία τροφίμων.
Nodax	Danimer Scientific, USA	Από το 2007	Σε συσκευασίες, ελάσματα και επιστρώσεις
TephaFlex	Tepha Inc., USA	Από το 2007	Σε ράμματα, μεμβράνες και κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα
Versamer	PolyFerm Canada, Canada	Από το 2013	Σε κόλλες, πλαστικά πρόσθετα, μελάνια, τόνερ, χρώματα, επιχρίσματα και στην ιατρική

2.5.6 Ανάλυση αγοράς, τιμή πώλησης

Λόγω του μεγάλου εύρους εφαρμογών που είναι κατάλληλα τα PHA, εκτιμάται ότι η αγορά τους θα ανέλθει σε 290 εκατομμύρια δολάρια μέχρι το τέλος του 2025 [27]. Σήμερα, η ποσότητα των PHAs που παράγεται σε βιομηχανική κλίμακα είναι ακόμη μικρή, σε σύγκριση με άλλα βιοδιασπώμενα πολυμερή και συνθετικά πλαστικά. Η τιμή τους είναι περίπου τέσσερις φορές υψηλότερη από εκείνη των συνθετικών πλαστικών, γεγονός που έχει εμποδίσει τη ζήτηση για αυτά τα βιοδιασπώμενα πολυμερή [31]. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με τον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης το πολυμερές PE κοστίζει €1.58/kg και το PET €1.73/kg. Η τιμή αγοράς του PHA ανέρχεται στα €4.3-4.6/kg. Έτσι, η ανάπτυξη οικονομικά αποδοτικών τεχνολογιών για την παραγωγή PHAs, προκειμένου να γίνουν πιο ανταγωνιστικές στην αγορά, αποτελεί υψηλή προτεραιότητα [27].

2.5.7 Ιστορική αναδρομή παραγωγής PHAs

Το απλούστερο PHA, που ονομάζεται PHB, ανακαλύφθηκε το 1926 από έναν Γάλλο ερευνητή, τον Maurice Lemoigne, κατά τη διάρκεια της εργασίας του με το βακτήριο *Bacillus megaterium*.

Το 1974, οι Wallen και Rohwedder παρατήρησαν για πρώτη φορά τη σύνθεση PHA από μικτές καλλιέργειες σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων σχεδιασμένες για βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου [32]. Συγκεκριμένα, παρατήρησαν για πρώτη φορά τη σύνθεση των PHAs από οργανισμούς που συσσωρεύουν πολυφωσφορικά (PAOs). Τα PAOs ανήκουν σε μια από τις δύο κύριες ομάδες βακτηρίων υπεύθυνες για τη συσσώρευση PHA. Η άλλη ομάδα βακτηρίων είναι οργανισμοί που συσσωρεύουν γλυκογόνο (GAOs) [31].

Η επεξεργασία των αποβλήτων με εναλλασσόμενες αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες μπορεί να είναι μια αποτελεσματική διαδικασία, σε σχέση με την ταυτόχρονη κατανάλωσή τους για την παραγωγή PHA (Φουσκάκης, 2020). Υπό αναερόβιες συνθήκες, προσλαμβάνονται υποστρώματα άνθρακα και συντίθεται PHA, με ταυτόχρονη κατανάλωση γλυκογόνου, ενός δευτέρου αποθηκευτικού πολυμερούς. Παρουσία οξυγόνου, τα PAOs και GAOs χρησιμοποιούν αποθηκευμένο PHA για την ανάπτυξη, τη συντήρηση και την αναπλήρωση της δεξαμενής γλυκογόνου. Αν και ο μεταβολισμός του άνθρακα των PAOs και των GAOs είναι παρόμοιος, η τελευταία ομάδα δεν ανακυκλώνει το πολυφωσφορικό όπως τα PAOs. Υπό αναερόβιες συνθήκες, τα PAOs απελευθερώνουν φωσφορικό άλας, κερδίζοντας ενέργεια για τη συσσώρευση PHA, ενώ υπό αερόβιες/ανοξικές συνθήκες, το φωσφορικό άλας προσλαμβάνεται σε περίσσεια για την αναπλήρωση της δεξαμενής πολυφωσφορικού άλατος και το PHA αποικοδομείται για την αποθήκευση ενέργειας. Αντίθετα, τα GAOs κερδίζουν ενέργεια μόνο μέσω της γλυκόλυσης του γλυκογόνου υπό αναερόβιες συνθήκες [31].

2.6 Χρήση διατροφικών αποβλήτων για παραγωγή PHAs

Γεωργικά απόβλητα, αγροτοβιομηχανικά απόβλητα, απόβλητα τροφίμων κ.ά. έχουν χρησιμοποιηθεί πολύ στην πρόσφατη βιβλιογραφία για την παραγωγή PHA επιτυγχάνοντας υψηλή συσσώρευση PHA, ειδικά όταν συνδυάζονται με καθαρές μικροβιακές καλλιέργειες [27].

Όμως τα απόβλητα τροφίμων έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον για την παραγωγή PHAs, διότι είναι ένα πλούσιο οργανικό υλικό ικανό να παρέχει τις απαραίτητες ενώσεις στους μικροοργανισμούς για τη συντήρηση, την ανάπτυξη και τη συσσώρευση PHAs. Η υψηλή περιεκτικότητά τους σε υγρασία και η υψηλή βιοαποδομησιμότητά τους, τα μετατρέπουν σε προβληματικό απόβλητο κατά την απόρριψή τους, καθώς είναι υπεύθυνα για τη δημιουργία οσμών, ρυπογόνων για το νερό στραγγισμάτων και εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση παράγονται ετησίως περίπου 88 εκατομμύρια τόνοι αποβλήτων τροφίμων, επομένως η διαχείρισή τους έχει σήμερα μεγάλη σημασία. Η αξιοποίησή τους για την παραγωγή PHA συμβάλλει στη μείωση των ποσοτήτων αποβλήτων τροφίμων που καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής [27]. Για την παραγωγή PHAs χρησιμοποιούνται επίσης και οικιακά απόβλητα τροφίμων. Τα οικιακά απορρίμματα τροφίμων περιλαμβάνουν ανομοιογενή απόβλητα τροφίμων (σύνθετα απόβλητα τροφίμων) και ομοιογενή ρεύματα αποβλήτων, όπως μαγειρεμένα έλαια και χρησιμοποιημένος καφές [27].

2.7 Ζύμωση food waste προς παραγωγή VFAs

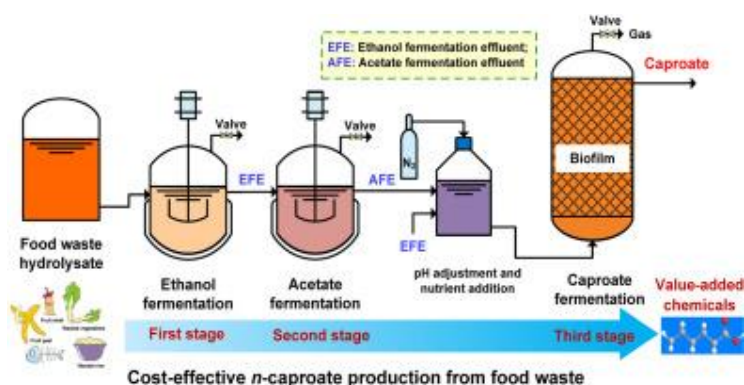
Η αναερόβια χώνευση είναι μια μικροβιακή διεργασία που πραγματοποιείται απουσία μοριακού οξυγόνου και το περιβάλλον αλλάζει από οξειδωτική κατάσταση σε αναγωγική. Χημικά, ως δέκτες ηλεκτρονίων που αντικαθιστούν το μοριακό οξυγόνο είναι συνήθως τα άτομα άνθρακα που συνδέονται με οργανικές ενώσεις και ανάγονται, ενώ άλλες οργανικές ενώσεις οξειδώνονται σε διοξείδιο του άνθρακα και πτητικά οξέα. Το τελικό προϊόν αυτής της αντίδρασης εξακολουθεί να περιέχει μεγάλες ποσότητες ενέργειας (δυνατότητα λήψης ηλεκτρονίων) με τη μορφή μεθανίου [33].

Μέσω της αναερόβιας ζύμωσης οργανικού υποστρώματος, μπορούν να παραχθούν πτητικά λιπαρά οξέα (VFAs), τα οποία δρουν ως πηγές άνθρακα, καθώς είναι άμεσες μεταβολικές πρόδρομες ουσίες των PHAs. Αυτά είναι γραμμικές αλειφατικές μονοκαρβοξυλικές ενώσεις μικρής αλυσίδας, που έχουν από δύο έως έξι άτομα άνθρακα [29].

Τα VFAs έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον ως τελικά προϊόντα προστιθέμενης αξίας. Σήμερα, παράγονται κυρίως μέσω οξείδωσης ή καρβοξυλίωσης χημικών πρόδρομων ουσιών, όπως αλδεΐδες και αλκένια, που προέρχονται από την επεξεργασία πετρελαίου [29]. Όμως, επειδή αυτές οι χημικές διεργασίες είναι ενεργειακά απαιτητικές, έχουν αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Γι' αυτό έχει μετατοπιστεί το ενδιαφέρον στην σύνθεση τους με βιωσιμότερους τρόπους, δηλαδή από ετερογενή ρεύματα οργανικών αποβλήτων σε μεικτές διεργασίες υδρόλυσης και ζύμωσης. Μπορούν να αποτελέσουν μια από τις κύριες πλατφόρμες σε νέα βιοδιυλιστήρια που θα χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοκαυσίμων και πολύτιμων χημικών ουσιών με τη μετατροπή πρώτων υλών με βάση τη βιομάζα.

Οι λειτουργικές παράμετροι, όπως η θερμοκρασία, το pH, ο χρόνος παραμονής, ο ρυθμός οργανικής φόρτισης παίζουν καθοριστικό ρόλο, διότι καθορίζουν ποιες αντιδράσεις είναι θερμοδυναμικά εφικτές και ποιοι μικροοργανισμοί μπορούν να αναπτυχθούν αποτελεσματικότερα. Αυτό με τη σειρά του επηρεάζει τους επιλεκτικούς μηχανισμούς για την παραγωγή των VFA [34].

Στην αναερόβια χώνευση, η παραγωγή των πτητικών λιπαρών οξέων γίνεται σε δύο στάδια. Πρώτα είναι το στάδιο της υδρόλυσης κι έπειτα ακολουθεί η οξεογένεση. Στην υδρόλυση η σύνθετη οργανική ύλη όπως υδατάνθρακες, λιπίδια και πρωτεΐνες διασπώνται σε μόρια γλυκόζης, λιπαρά οξέα και αμινοξέα με τη βοήθεια μεταβολικών ενζύμων όπως οι κυτταρινάσες και οι αμυλάσες.



Εικόνα 11: Στάδια αναερόβιας χώνευσης προς παραγωγή VFAs .

Έπειτα, κατά την οξεογένεση, τα σάκχαρα, τα λιπαρά οξέα και τα αμινοξέα που παρήχθησαν κατά το στάδιο της υδρόλυσης χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα για τους ζυμωτικούς μικροοργανισμούς οι οποίοι παράγουν H₂, CO₂, οξικό οξύ, αλκοόλες, καθώς επίσης και πτητικά λιπαρά οξέα όπως προπιονικό και βουτυρικό οξύ.

3 Η μεθοδολογία της ανάλυσης κύκλου ζωής

3.1 Εισαγωγή στην Ανάλυση Κύκλου Ζωής

Με γνώμονα την αειφόρο ανάπτυξη, ο βιομηχανικός κλάδος, αλλά και οι πάροχοι υπηρεσιών στοχεύουν στη βελτίωση των περιβαλλοντικών επιδόσεων τους ακόμα και για μεμονωμένα προϊόντα. Η ανάγκη αυτή οδήγησε στην ανάπτυξη εργαλείων περιβαλλοντικής διαχείρισης (environmental management tools), όπως για το «Καθαρό Σχεδιασμό» (clean design), την «Ανάλυση Κύκλου Ζωής» (Life Cycle Assessment, LCA), τη «Βιομηχανική Οικολογία» (Industrial Ecology) και τη «Επιστασία Προϊόντων» (Product Stewardship). Μερικά από αυτά τα περιβαλλοντικά διαχειριστικά εργαλεία έχουν αναπτυχθεί σημαντικά και ενσωματωθεί σε υπολογιστικά λογισμικά εργαλεία, τα οποία και χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα για την αξιολόγηση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος και την ανεύρεση λύσεων βελτιστοποίησης [35],[36].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η Ανάλυση του Κύκλου Ζωής, ή LCA όπως συναντάται στην διεθνή βιβλιογραφία, καθώς είναι ένα σημαντικό εργαλείο περιβαλλοντικής διαχείρισης, που αξιολογεί την περιβαλλοντική συμπεριφορά ενός προϊόντος, μιας διεργασίας ή μιας παραγωγικής δραστηριότητας καθ' όλη τη διάρκεια ζωής τους [35].



Εικόνα 12: Σχηματική απεικόνιση κύκλου ζωής ενός προϊόντος [37].

Η μεθοδολογία του συγκεκριμένου εργαλείου βασίζεται στην ανάλυση «από γέννηση έως τον θάνατο» (“from cradle to grave”) ενός προϊόντος. Η βασική αρχή της μεθόδου είναι ότι η ρύπανση του περιβάλλοντος λαμβάνει χώρα σε όλα τα στάδια ζωής ενός προϊόντος, δηλαδή από την εξόρυξη πρώτων υλών μέχρι την επεξεργασία των υλικών, την κατασκευή, τη διανομή, τη χρήση, την επισκευή και συντήρηση, και την τελική διάθεση ή ανακύκλωση [36],[38]. Οποιαδήποτε αλλαγή συνθηκών στα στάδια αυτά, μπορεί να επιφέρει θετικές ή αρνητικές συνέπειες στον τομέα τόσο της ρύπανσης του περιβάλλοντος όσο και της κατανάλωσης ενέργειας και πρώτων υλών. Έτσι λοιπόν, με σαφή καταγραφή όλων των σταδίων ζωής, μέσω της ΑΚΖ, μπορούν διεξαχθούν έγκυρα συμπεράσματα για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις του προϊόντος ή της υπηρεσίας σε όλα τα στάδια [36],[39].

Επίσης, η Ανάλυση Κύκλου Ζωής έχει ποσοτικό χαρακτήρα, δηλαδή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύγκριση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων διαφορετικών διεργασιών και συστημάτων προϊόντων. Αυτό σημαίνει ότι γίνεται χρήση του εργαλείου για να κριθεί ποια προϊόντα ή συστήματα είναι καλύτερα για το περιβάλλον ή για να επισημανθούν οι διεργασίες που συμβάλλουν περισσότερο στις συνολικές επιπτώσεις και ως εκ τούτου, χρήζουν προσοχής [40].

3.2 Ιστορική αναδρομή

Ο πρώτος προβληματισμός που έλαβε χώρα σχετικά με την έννοια του κύκλου ζωής ήταν το 1884 από τον Σκοτσέζο οικονομολόγο Patrick Geddes. Ο προβληματισμός του αφορούσε την αυξανόμενη χρήση του γαιάνθρακα ως μη-ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, κι έτσι ασχολήθηκε με την ανεύρεση λύσεων για τις πιθανές βελτιώσεις της επίδοσης του κύκλου ζωής της αλυσίδας παραγωγής του [35].

Οι πρώτες μέθοδοι σχετικά με τον κύκλο ζωής, οι οποίες αποτέλεσαν πρόδρομες της σημερινής AKZ αναπτύχθηκαν τη δεκαετία του 1960 σε συνεργασία μεταξύ πανεπιστημίων και βιομηχανίας. Αφορούσαν την ενεργειακή αποδοτικότητα, την κατανάλωση των πρώτων υλών, τον έλεγχο της ρύπανσης, τα οποία ήταν ζητήματα που είχαν αρχίσει να προκαλούν ανησυχία στην κοινή γνώμη και σε μικρότερο βαθμό, την παραγωγή και τη διάθεση των αποβλήτων. Ήταν γνωστές ως Ανάλυση Πόρων και Περιβαλλοντικού Προφίλ (REPA) ή Ecobalances μέχρι που ο όρος LCA έγινε κανόνας τη δεκαετία του 1990 [40].

Το 1969 η εταιρεία Coca Cola θέλοντας να ελέγξει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των συσκευασιών των προϊόντων της χρηματοδότησε μια μελέτη, η οποία διεξήχθη από το Midwest Research Institute (MRI) για την ποσοτικοποίηση των απαιτήσεων σε πόρους, σε εκπομπές και απόβλητα [35],[41].

Το 1972, ο Ian Bousted υπολόγισε τη συνολική απαιτούμενη ενέργεια για την παραγωγή διαφόρων τύπων συσκευασιών προερχόμενων από γυαλί, πλαστικό, χάλυβα και αλουμίνιο [35]. Το 1979, στοχεύοντας στη δημιουργία μιας ενιαίας μεθοδολογίας, που θα εφαρμόζεται σε μεγάλο εύρος υλικών, δημοσίευσε το εγχειρίδιο Industrial Energy Analysis.

Το 1974 το MRI έκανε μια μελέτη για την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ και μια παρόμοια μελέτη διεξήχθη από τους Basler & Hofman στην Ελβετία σηματοδοτώντας την αρχή της ανάπτυξης της AKZ όπως την ξέρουμε σήμερα [41].

Από την περίοδο του 1975 μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1980 παρατηρήθηκε μια εξασθένιση του ενδιαφέροντος για τις μελέτες AKZ, λόγω της φαινομενικής ύφεσης των πετρελαϊκών κρίσεων [36].

Το 1984 τα Ελβετικά Ομοσπονδιακά Εργαστήρια Δοκιμών υλικών και Έρευνας δημοσίευσαν μια έκθεση που παρουσίαζε έναν ολοκληρωμένο κατάλογο των δεδομένων που απαιτούνται για τις μελέτες AKZ, καθώς επίσης εισήγαγε μια πρώτη μέθοδο εκτίμησης επιπτώσεων [41].

Το 1989 κυκλοφόρησε το Sphera (πρώην GaBi), το πρώτο ευρέως χρησιμοποιούμενο εμπορικό λογισμικό, στην πρώτη του έκδοση. Ένα χρόνο αργότερα, κυκλοφόρησε το SimaPro, ένα επίσης ευρέως διαδεδομένο εμπορικό λογισμικό του LCA στην πρώτη του έκδοση [40].

Γενικά, την περίοδο 1970-1990 οι αναλύσεις του κύκλου ζωής είχαν ευρέως αποκλίνουσες προσεγγίσεις, ορολογίες και αποτελέσματα, καθώς οι μελέτες πραγματοποιούνταν με τη χρήση διαφορετικών μεθόδων και χωρίς κοινό θεωρητικό πλαίσιο. Υπήρχε επίσης σαφής έλλειψη διεθνούς επιστημονικής συζήτησης. Το λαμβανόμενο αποτέλεσμα διέφεραν σημαντικά, ακόμη και όταν τα αντικείμενα των μελέτης ήταν τα ίδια, γεγονός που εμπόδιζε την ΑΚΖ να γίνει ένα γενικότερα αποδεκτό και εφαρμοσμένο αναλυτικό εργαλείο [41].

Στις αρχές του 1990, αυξήθηκαν οι πιέσεις από τις οικολογικές οργανώσεις και δημιουργήθηκε από την ΕΕ η Γενική Διεύθυνση για το περιβάλλον, τροφίμων και ποτών, η οποία αναφερόταν στην κατανάλωση ενέργειας και πρώτων υλών, καθώς επίσης και στην πρόκληση ρύπανσης από αυτές, με αποτέλεσμα να αυξηθεί το ενδιαφέρον για το LCA [36]. Επίσης, την δεκαετία αυτή παρήχθησαν τα πρώτα εγχειρίδια του LCA και έγιναν οι πρώτες επιστημονικές δημοσιεύσεις σε περιοδικά, όπως στο Journal of Cleaner Production, στο Resources, και σε άλλα περιοδικά [41].

Το 1993 η Εταιρεία Περιβαλλοντικής Τοξικολογίας και Χημείας (SETAC) σε μια προσπάθεια εναρμόνισης της μεθοδολογίας, της ορολογίας και του κανονιστικού πλαισίου του LCA, δημοσίευσε τον Κώδικα Πρακτικής [40],[41].

Παράλληλα με την SETAC, το 1994 ο Διεθνής Οργανισμός για την Τυποποίηση (ISO) υιοθέτησε το επίσημο έργο της τυποποίησης των μεθόδων και των διαδικασιών.

Το 1996 έγινε η πρώτη έκδοση του ακαδημαϊκού περιοδικού πλήρως αφιερωμένο στο LCA, The International Journal of Life Cycle Assessment [40].

Το 1997 δημοσιεύτηκε το πρότυπο ISO 14040 που αναφέρεται στις αρχές και το πλαίσιο του LCA, ένα χρόνο αργότερα κυκλοφόρησε το ISO 14041 που αναφέρεται στον καθορισμό των στόχων και του πεδίου εφαρμογής. Το 2000 κυκλοφόρησε το πρότυπο ISO 14042 για την εκτίμηση των επιπτώσεων του κύκλου ζωής και το πρότυπο ISO 14043 για την ερμηνεία του κύκλου ζωής [40].

Το 2002, ο Οργανισμός Ηνωμένων Εθνών για το Περιβάλλον (UNEP) και η SETAC εγκαινίασαν μια διεθνή εταιρική σχέση για τον κύκλο ζωής, γνωστή ως Πρωτοβουλία για τον κύκλο ζωής [41].

Το 2003 δημοσιεύθηκε η έκδοση 1.01 της βάσης δεδομένων LCI Ecoinvent και το 2006 καθιερώθηκε ένα γενικό πλαίσιο μεθοδολογίας και οδηγιών για το LCA μέσω των προτύπων ISO 14040 και ISO 14044 [40],[41].

Η Ευρωπαϊκή Πλατφόρμα για το LCA ιδρύθηκε το 2005, με εντολή να προωθήσει τη διαθεσιμότητα, την ανταλλαγή και τη χρήση ποιοτικά διασφαλισμένων δεδομένων, μεθόδων και μελετών για την αξιόπιστη υποστήριξη αποφάσεων στη δημόσια πολιτική και στις επιχειρήσεις της ΕΕ [41].

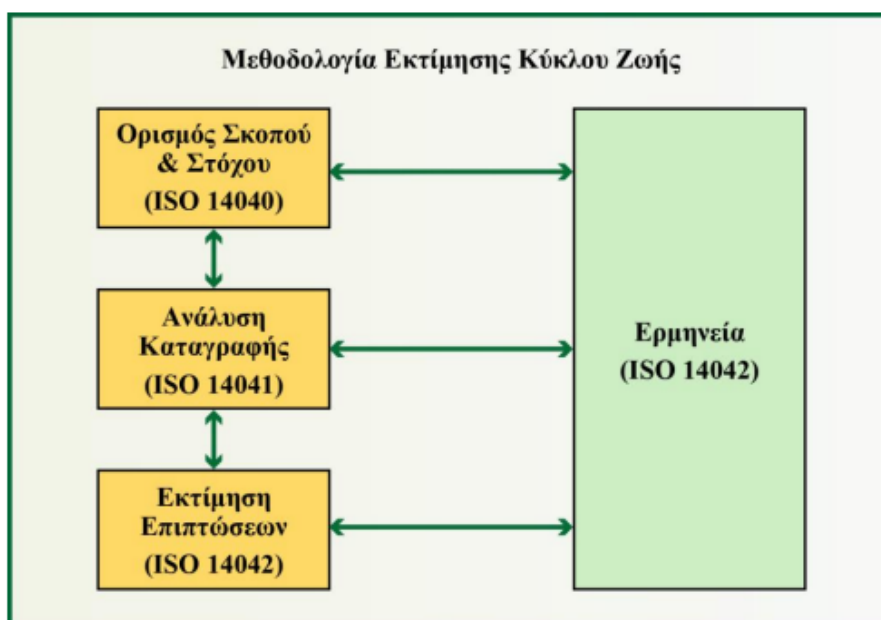
3.3 Πρότυπα ISO (14040, 14044)

Τα πρότυπα ISO αποτελούν μια προσπάθεια καθορισμού ενός κοινώς αποδεκτού μεθοδολογικού πλαισίου για την ανάλυση του κύκλου ζωής [35]. Επί του παρόντος υπάρχουν δύο διεθνή πρότυπα [41]:

- ISO 14040 (2006E): "Περιβαλλοντική διαχείριση – Ανάλυση Κύκλου Ζωής - Αρχές και πλαίσιο"
- ISO 14044 (2006E): "Περιβαλλοντική διαχείριση - Ανάλυση Κύκλου Ζωής - Απαιτήσεις και κατευθυντήριες γραμμές"

Η σειρά ISO 14040 και ειδικότερα τα ISO 14040, 14041, 14042, 14043 επιδιώκουν να προσδιορίσουν αυτήν την κοινή και αντικειμενική προσέγγιση. Συνεπώς, η μεθοδολογία που ακολουθείται για την Ανάλυση του Κύκλου Ζωής αποτελείται από τα ακόλουθα τέσσερα στάδια [35]:

- i. Καθορισμός σκοπού και αντικειμένου της μελέτης (Goal and scope definition - ISO 14040)
- ii. Απογραφή δεδομένων (LCI, Life Cycle Inventory – ISO 14041)
- iii. Εκτίμηση των επιπτώσεων (LCIA, Life Cycle Impact Assessment – ISO 14042)
- iv. Ερμηνεία των αποτελεσμάτων (Interpretation – ISO 14042)



Εικόνα 13: Μεθοδολογία ανάλυσης του κύκλου ζωής [35].

Έτσι λοιπόν, αρχικά γίνεται υπολογισμός των εισροών (πρώτες ύλες, ενέργεια) και των εκροών (εκπομπή ρύπων στην ατμόσφαιρα και παραγωγή στερεών ή υγρών αποβλήτων). Οι εισροές και οι εκροές αυτές στη συνέχεια μετατρέπονται σε περιβαλλοντικές επιπτώσεις, το άθροισμα των οποίων αντιπροσωπεύει τη συνολική επίδραση που επιφέρει στο περιβάλλον ο κύκλος ζωής ενός προϊόντος ή μιας υπηρεσίας [36].

3.3.1 Ορισμός σκοπού, καθορισμός αντικειμένου

Το πρώτο στάδιο της μελέτης είναι ο καθορισμός του σκοπού και του αντικειμένου και είναι ιδιαίτερα κρίσιμο, καθώς σε αυτό το στάδιο καθορίζονται οι βασικοί παράγοντες για τη διεξαγωγή της μελέτης. Συγκεκριμένα, προσδιορίζεται ο λόγος διεξαγωγής της μελέτης, η λειτουργία του προϊόντος και τα όρια του συστήματος [39]. Ο στόχος και ο σκοπός της ανάλυσης καθορίζουν το εύρος του κύκλου ζωής του προϊόντος που θα ληφθεί υπόψιν και αναθεωρούνται συνεχώς κατά την εκπόνηση της μελέτης, λόγω της συνεχούς διάθεσης νέων πληροφοριών [36],[38]. Το πεδίο εφαρμογής καθορίζει ποια συστήματα προϊόντων πρέπει

να αξιολογηθούν και πώς. Παρακάτω αναλύονται τα επιμέρους θέματα που καθορίζονται σε αυτό το στάδιο.

❖ Στόχος

Ως στόχος, καθορίζεται με ακρίβεια η εφαρμογή της ανάλυσης, όπως επίσης και οι αιτίες και το πλαίσιο της διεξαγωγής της μελέτης. Συγχρόνως, γνωστοποιείται η μελλοντική χρήση των αποτελεσμάτων της AKZ και το κοινό στο οποίο αυτή απευθύνεται [36],[39].

❖ Σκοπός

Υπό το πρίσμα του σκοπού, αξιολογούνται οι μέθοδοι εκτίμησης που χρησιμοποιούνται, καθορίζονται τα στοιχεία που πρόκειται να συμπεριληφθούν στην ανάλυση του κύκλου ζωής, και τα όρια εκτίμησης του [36].

❖ Λειτουργική μονάδα

Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 14040:2006, η λειτουργική μονάδα είναι το μέγεθος, το οποίο ποσοτικοποιεί τη χρήση υλικών, τη χρήση ενέργειας, τις περιβαλλοντικές απορρίψεις και τα απόβλητα που σχετίζονται με κάθε στάδιο του κύκλου ζωής [38],[42]. Επίσης, προσδιορίζει τα δεδομένα που εισάγονται και εξάγονται από το σύστημα, με αποτέλεσμα να αποτελεί ένα μέτρο της απόδοσης του συστήματος ή του προϊόντος που μελετάται. Ο πρωταρχικός της σκοπός είναι να παρέχει ένα σημείο αναφοράς για τις εισόδους και εξόδους του συστήματος, ώστε να διασφαλιστεί η σύγκριση των αποτελεσμάτων του LCA [36],[42]. Μια ορθά καθορισμένη λειτουργική μονάδα που διασφαλίζει την ισοδυναμία επιτρέπει την ουσιαστική σύγκριση μεταξύ διαφορετικών συστημάτων [36].

❖ Όρια συστήματος

Τα όρια του συστήματος καθορίζουν επακριβώς τις συγκεκριμένες διεργασίες/λειτουργίες που θα συμπεριληφθούν κατά την ανάλυση του κύκλου ζωής ενός προϊόντος. Αυτές μπορεί να περιλαμβάνουν την κατασκευή, τη μεταφορά και τη διαχείριση των παραγόμενων αποβλήτων [36],[39].

Τα όρια του συστήματος και τα στάδια του κύκλου ζωής που εξετάζονται σε μια μελέτη θα πρέπει να επιλέγονται με βάση το στόχο της μελέτης. Με βάση τις απαιτήσεις του ISO 14044, η παράλειψη σταδίων του κύκλου ζωής, διαδικασιών, εισροών ή εκροών για μια δεδομένη διαδικασία θα πρέπει να συμβεί μόνο εάν δεν αλλάζει σημαντικά τα συνολικά συμπεράσματα της μελέτης. Σε περίπτωση που αυτό πραγματοποιηθεί, θα πρέπει να εξηγούνται με σαφήνεια οι λόγοι της αποφάσεως παράλειψής τους, καθώς ο αποκλεισμός σταδίων του κύκλου ζωής από την ανάλυση θα μπορούσε να οδηγήσει σε παραπλανητικά συμπεράσματα [43].

Παρόλο που υπάρχουν πολυάριθμες εναλλακτικές επιλογές για όρια συστήματος, θα εξεταστούν τα όρια τα οποία περικλείουν ολόκληρες φάσεις ζωής και είναι τα εξής: cradle-to-grave, cradle-to-gate, gate-to-gate, και cradle-to-cradle [42].

cradle-to-grave (από τη γέννηση στο θάνατο)

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η ανάλυση «από τη γέννηση στο θάνατο» ενός προϊόντος ορίζεται ως η πλήρης αξιολόγηση του κύκλου ζωής, από την απόκτηση των πρώτων υλών μέχρι τη χρήση και την τελική απόρριψη, περιλαμβάνοντας όλα τα ενδιάμεσα στάδια. Ένα

μεγάλο μέρος των μελετών LCA παραδοσιακά πραγματοποιείται με αυτήν την προσέγγιση [42].

cradle-to-gate (από τη γέννηση στην πύλη)

Μια άλλη προσέγγιση στην αξιολόγηση κύκλου ζωής αποτελεί η “cradle-to-gate”, στην οποία εξετάζονται οι φάσεις από την παραγωγή των πρώτων υλών μέχρι την “πύλη” του εργοστασίου -εξ’ ού και ο όρος- δηλαδή εξαιρούνται οι φάσεις της διανομής, της χρήσης και της απόρριψης [42].

gate-to-gate (από την πύλη στην πύλη)

Το LCA εφαρμόζεται επίσης για να αξιολογηθεί ένα συγκεκριμένο στάδιο στον κύκλο ζωής ενός προϊόντος, όπως το στάδιο παραγωγής ή το στάδιο διαχείρισης του προϊόντος στο τέλος της ζωής του ή το στάδιο διαχείρισης των αποβλήτων [42].

cradle-to-cradle (από τη γέννηση στον θάνατο)

Το μοντέλο αυτό είναι μια παραλλαγή του cradle-to-grave, αλλά αντικαθιστά το στάδιο της τελικής απόρριψης με επαναχρησιμοποίηση και ανακύκλωση. Έτσι, αξιολογείται ένα μοντέλο κυκλικής οικονομίας, το οποίο είναι περιβαλλοντικά φιλικότερο σε σχέση με το τυπικό ‘γραμμικό’ μοντέλο του κύκλου ζωής ενός προϊόντος [44].



Εικόνα 14: Μοντέλα των όρων συστήματος του LCA [45].

3.3.2 Απογραφή δεδομένων (Life-Cycle Inventory ή LCI)

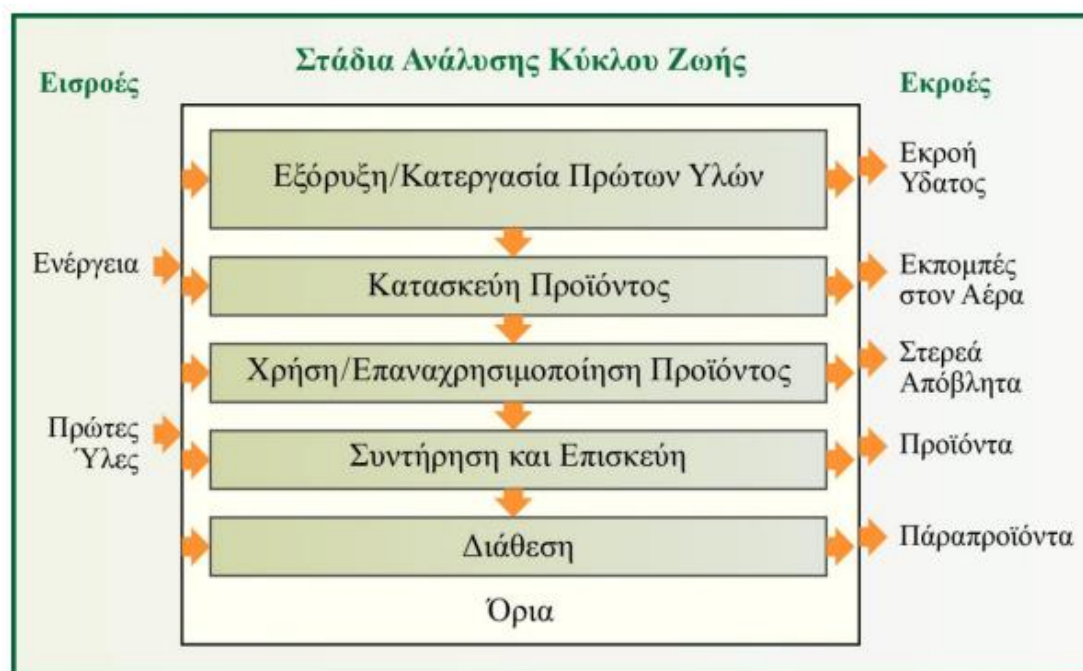
Η ανάλυση απογραφής του κύκλου ζωής είναι η δεύτερη φάση ενός LCA, και χαρακτηρίζεται από τη συλλογή και επεξεργασία των δεδομένων που είναι απαραίτητα για την ικανοποίηση του στόχου και του πεδίου εφαρμογής. Σύμφωνα με το ISO 14040, το LCI ορίζεται ως «η φάση του LCA που περιλαμβάνει τη συλλογή και την ποσοτικοποίηση των εισροών και εκροών ενός προϊόντος καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής του». Στη φάση LCI πρέπει να συλλέγονται και να αναλύονται όλα τα σχετικά δεδομένα για όλα τα εξεταζόμενα στάδια του κύκλου ζωής σύμφωνα με τις μεθόδους, τους κανόνες και τις παραδοχές που καθορίζονται στον στόχο και το πεδίο εφαρμογής της μελέτης. Τα αποτελέσματα της φάσης αυτής αποτελούν τη βάση για τη μετέπειτα φάση της εκτίμησης των επιπτώσεων του κύκλου ζωής [43]. Αναλυτικότερα, περιλαμβάνονται τα ακόλουθα θέματα:

- Συλλογή δεδομένων

Η ανάλυση παρέχει μια περιγραφή των ροών υλικών και ενέργειας εντός του συστήματος προϊόντος και ιδιαίτερα της αλληλεπίδρασής του με το περιβάλλον, τις καταναλισκόμενες πρώτες ύλες και τις εκπομπές στο περιβάλλον [36].

Τα δεδομένα συλλέγονται από μετρήσεις που πραγματοποιούν οι ερευνητές από ήδη υπάρχουσα βιβλιογραφία σχετική με το αντικείμενο μελέτης, αλλά και από ενσωματωμένες βάσεις δεδομένων σε λογισμικά για ΑΚΖ [39],[42]. Η ποιότητα και η ακρίβεια των δεδομένων έχουν καθοριστικό ρόλο στην αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Η συλλογή τους είναι μια επίπονη και χρονοβόρα διαδικασία ενώ συχνά είναι απαραίτητη η χρήση ηλεκτρονικής βάσης δεδομένων για την καταγραφή και τη διαχείριση των δεδομένων [36].

Αρχικά, ορίζονται τα στάδια του κύκλου ζωής τα οποία διακρίνονται στα εξής: απόκτηση πρώτων υλών, βιομηχανική επεξεργασία, μεταφορά και διανομή, χρήση, ανακύκλωση, απόθεση. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η συλλογή και η επεξεργασία των δεδομένων που απαιτούνται για την ποσοτικοποίηση των εισροών και των εκροών του συστήματος. Οι εισροές συνήθως περιλαμβάνουν την καταναλισκόμενη ενέργεια και τις πρώτες ύλες, ενώ οι εκροές τα προϊόντα και τα παραπροϊόντα, αέριους ρύπους, στερεά και υγρά απόβλητα [36],[39].



Εικόνα 15: Διάγραμμα ροής ενός προϊόντος [35].

Στην Εικόνα 15 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής ενός προϊόντος, το οποίο περιλαμβάνει τις εισροές και τις εκροές και τα επιμέρους στάδια που εξετάζονται κατά την ανάλυση του κύκλου ζωής του. Σημειώνεται πως στην περίπτωση που η μελέτη προορίζεται να χρησιμοποιηθεί σε συγκριτικούς ισχυρισμούς που πρόκειται να δημοσιοποιηθούν, σύμφωνα με την ISO 14044, πρέπει κατά την ανάλυση LCA να εξεταστούν οι ακόλουθοι τομείς ποιότητας δεδομένων: Χρονική κάλυψη, γεωγραφική κάλυψη, τεχνολογική κάλυψη, ακρίβεια, πληρότητα, αντιπροσωπευτικότητα, συνέπεια, αναπαραγωγικότητα, πηγές δεδομένων, αβεβαιότητα των πληροφοριών [36],[39].

- Επανακαθορισμός των ορίων του συστήματος

Η αρχική συλλογή των δεδομένων, συνήθως ακολουθείται από την επαναθεώρηση των ορίων του συστήματος που είχαν καθοριστεί στο προηγούμενο στάδιο [35].

- Αναφορά δεδομένων

Τα δεδομένα που έχουν συλλεχθεί κατά την ανάλυση απογραφής αναφέρονται στο ενδιαφερόμενο κοινό, το οποίο υποδεικνύει μέρος των δεδομένων που πρέπει να υποστεί βελτίωση ή διαφοροποίηση [36].

- Συσχέτιση δεδομένων

Έπειτα από την συλλογή των τελικών δεδομένων για τη διεξαγωγή του LCA, πραγματοποιείται η αναγωγή τους στην λειτουργική μονάδα που έχει επιλεγεί στο στάδιο του καθορισμού του σκοπού και του αντικειμένου της μελέτης [36].

- Κατανομή επιπτώσεων και ανακύκλωση

Σε ένα περίπλοκο σύστημα LCA, σε περίπτωση που η εκτίμηση όλων των δυνατών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των επιμέρους συστατικών του, καθώς και των εκροών εντός των ορίων του συστήματος είναι δυσχερής, τότε γίνεται επιλογή μεταξύ των σημαντικότερων από αυτών [35].

3.3.3 Εκτίμηση επιπτώσεων (impact assessment)

Η εκτίμηση των επιπτώσεων αποτελεί την τρίτη φάση της εκτίμησης του κύκλου ζωής ενός προϊόντος ή μιας διεργασίας. Σε αντίθεση με τις άλλες δύο φάσεις, η εκτίμηση των επιπτώσεων είναι στην πράξη σε μεγάλο βαθμό αυτοματοποιημένη από το λογισμικό του LCA, παρόλ' αυτά απαιτείται κατανόηση των μοντέλων και των παραγόντων, ώστε να διασφαλιστεί μια ορθολογική και εξειδικευμένη ερμηνεία των αποτελεσμάτων [40]. Η αξιολόγηση των επιπτώσεων του κύκλου ζωής είναι μια διαδικασία κατά την οποία εντοπίζονται και χαρακτηρίζονται οι πιθανές επιπτώσεις που προκαλούνται στο περιβάλλον από το εξεταζόμενο σύστημα, είτε είναι θετικές είτε αρνητικές. Σύμφωνα με τις πληροφορίες που έχουν συλλεχθεί κατά το στάδιο της απογραφής των δεδομένων, πραγματοποιείται η εκτίμηση των επιπτώσεων, της οποίας η αξιοπιστία εξαρτάται από την ποιότητα των δεδομένων. Στο συγκεκριμένο στάδιο, οι συνέπειες των εισροών και των εκροών που ορίστηκαν κατά την ανάλυση απογραφής παρουσιάζονται ως περιβαλλοντικές επιπτώσεις [36]. Συνοπτικά, τα επιμέρους στάδια που ακολουθούνται στην εκτίμηση των επιπτώσεων είναι η επιλογή της μεθόδου και των κατηγοριών επιπτώσεων που θα εξεταστούν, η κατηγοριοποίηση και ο χαρακτηρισμός των αποτελεσμάτων. Προαιρετικά στάδια είναι η κανονικοποίηση, στάθμιση και ομαδοποίηση των αποτελεσμάτων.

Επιλογή της μεθόδου και των κατηγοριών επιπτώσεων

Αρχικά, γίνεται η επιλογή της μεθόδου και συνεπώς ορίζονται και οι κατηγορίες που εξετάζονται για την παρουσίαση των επιπτώσεων. Η εκτίμηση του περιβαλλοντικού αντικτύπου μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω προσδιορισμού κατηγοριών ενδιάμεσου (midpoint) ή/και τελικού σημείου (endpoint). Οι κατηγορίες ενδιάμεσου σημείου αφορούν επιπτώσεις που ταξινομούνται σε διαφορετικές κατηγορίες. Στις κατηγορίες τελικού σημείου, οι επιπτώσεις που οφείλονται στον κύκλο ζωής του συστήματος ταξινομούνται στα ακόλουθα τρία επίπεδα αντικτύπων: εξάντληση φυσικών πόρων (μη ανανεώσιμων, ανανεώσιμων και βιοτικών), επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (άμεσες και έμμεσες), επιπτώσεις στο οικοσύστημα (δομή και λειτουργίες οικοσυστήματος) [36].

- Οξίνιση (Acidification Potential - AP)

Η οξίνιση αφορά τις όξινες προσμίξεις που συναντώνται στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα, στο έδαφος, στα οικοσυστήματα, στους βιολογικούς οργανισμούς και στις ουσίες. Βασικοί οξινιστικοί ρύποι είναι οξείδια του θείου (SO_x), οξείδια του αζώτου (NO_x) και αμμωνία NH₃. Η μονάδα μέτρησης είναι Equivalent/kg of SO₂ (kg Sb-eq) [46].

- Ευτροφισμός (Eutrophication Potential - EP)

Ο ευτροφισμός αναφέρεται στη συγκέντρωση χημικών θρεπτικών συστατικών σε ένα οικοσύστημα, το οποίο δεν μπορεί να λειτουργήσει ομαλά. Ως συνέπεια, προκαλείται εκτεταμένη ανάπτυξη φυτών (όπως φύκια) τόσο στα χερσαία όσο και στα υδάτινα οικοσυστήματα, με αποτέλεσμα να οδηγεί σε σημαντικές επιπτώσεις τόσο στη ποιότητα του νερού και του εδάφους, όσο και στους ζωντανούς οργανισμούς. Υπεύθυνες ουσίες ευτροφισμού θεωρούνται τα νιτρικά άλατα, η αμμωνία τα οξείδια του αζώτου και του φωσφόρου τα οποία εκπέμπονται είτε στον αέρα είτε στο νερό [36]. Η κατηγορία αυτή μετριέται σε kg Phosphate Equivalent.

- Κλιματική αλλαγή (Global Warming Potential - GWP)

Η κλιματική αλλαγή (GWP) αντιπροσωπεύει την επίδραση των εκπομπών αερίων όπως CO₂, N₂O, CH₄, VOCs που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες. Η πλειονότητα των εν λόγω εκλύσεων προκαλεί την αύξηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια της γης, η οποία γενικά αναφέρεται ως "φαινόμενο του θερμοκηπίου". Η υπερθέρμανση του πλανήτη επηρεάζει την οικολογία και την ανθρώπινη υγεία, η οποία τελικά οδηγεί σε κλιματική αλλαγή. Η κλιματική αλλαγή εκφράζεται με kg διοξειδίου του άνθρακα για χρονικό ορίζοντα 100 ετών (GWP100) [46].

- Τοξικότητα για τον άνθρωπο (Human Toxicity Potential - HTP)

Η κατηγορία της τοξικότητας για τον άνθρωπο αφορά τοξικά συστατικά που απελευθερώνονται στο περιβάλλον, τα οποία βλάπτουν την ανθρώπινη υγεία. Η τοξικότητα βασίζεται τόσο στην με την εγγενή τοξικότητα της ουσίας όσο και με την ποσότητά της. Οι ουσίες αυτές αφορούν το αρσενικό, το διχρωμικό νάτριο και το υδροφθόριο και η παραγωγή τους οφείλεται κυρίως στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και σε ορυκτές πηγές. Οι συγκεκριμένες ουσίες είναι επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία και μπορούν να προσληφθούν μέσω εισπνοής, κατάποσης ή επαφής [36]. Η μονάδα μέτρησης της κατηγορίας αυτής είναι kg DCB Equivalent [46].

- Εξάντληση πόρων, ορυκτών και μεταλλευμάτων (Abiotic Depletion Potential - ADP)

Οι συγκεκριμένες επιπτώσεις αφορούν την εξάντληση της διαθεσιμότητας μη βιολογικών πόρων κι ως επί το πλείστον εξετάζεται η εξόρυξη μη ανανεώσιμων πρώτων υλών [46]. Οι κατηγορίες αυτές αναφέρονται στην κατανάλωση πόρων όπως ορυκτά καύσιμα, ορυκτά, μέταλλα και νερό. Το ισοδύναμο του αντιμονίου (Sb) σε kg είναι ο μοναδιαίος δείκτης που χρησιμοποιείται για την εν λόγω κατηγορία επιπτώσεων [46].

- Καταστροφή του όζοντος (Ozone depletion Potential - ODP)

Το στρώμα του όζοντος στη στρατόσφαιρα υφίσταται καταστροφή από τα τοξικά αέρια που εκλύονται στη στρατόσφαιρα. Οι κύριες ενώσεις που προκαλούν την καταστροφή του όζοντος είναι οι χλωροφθοράνθρακες, οι υδρογονάνθρακες και οι υδρογονωμένοι

χλωροφθοράνθρακες. Οι επιπτώσεις της εξάντλησης του όζοντος οφείλονται στην εμπόδιση της υπεριώδους ακτινοβολίας να εισέλθει στην ατμόσφαιρα, αυξάνοντας την ποσότητα της καρκινογόνου ακτινοβολίας UV-B που φτάνει στην επιφάνεια της γης. Άμεσα επηρεάζεται αρνητικά η υδάτινη και χερσαία οικολογία, η ανθρώπινη υγεία και τα ζώα. Ο δείκτης που χρησιμοποιείται για την καταστροφή του όζοντος είναι (kg CFC-11 equivalent/ kg εκπομπής) [36],[46].

3.3.4 Ερμηνεία αποτελεσμάτων (Interpretation)

Κατά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων μιας μελέτης LCA, εντοπίζονται, ποσοτικοποιούνται, ελέγχονται και αξιολογούνται οι πληροφορίες των υπολογισμών που πραγματοποιήθηκαν στο στάδιο της εκτίμησης των επιπτώσεων. Συγχρόνως, συνοψίζονται τα αποτελέσματα της απογραφής των δεδομένων και εντοπίζονται οι κύριες ροές και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις αυτών. Σύμφωνα με τα συμπεράσματα της ερμηνείας των αποτελεσμάτων προκύπτουν προτεινόμενες λύσεις για το μελετώμενο σύστημα [39]. Βάσει του προτύπου ISO 14040:2006, η ερμηνεία των αποτελεσμάτων πρέπει να περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

❖ Ταυτοποίηση

Αρχικά, ταξινομούνται τα αποτελέσματα των σταδίων απογραφής δεδομένων και εκτίμησης επιπτώσεων, προκειμένου να προσδιοριστούν οι σημαντικότεροι παράγοντες, σύμφωνα με τον ορισμό του στόχου και του αντικειμένου εφαρμογής. Στο στάδιο αυτό εντοπίζονται οι διεργασίες που συμβάλουν περισσότερο στην αύξηση των περιβαλλοντικών φορτίων (hot spots) [36].

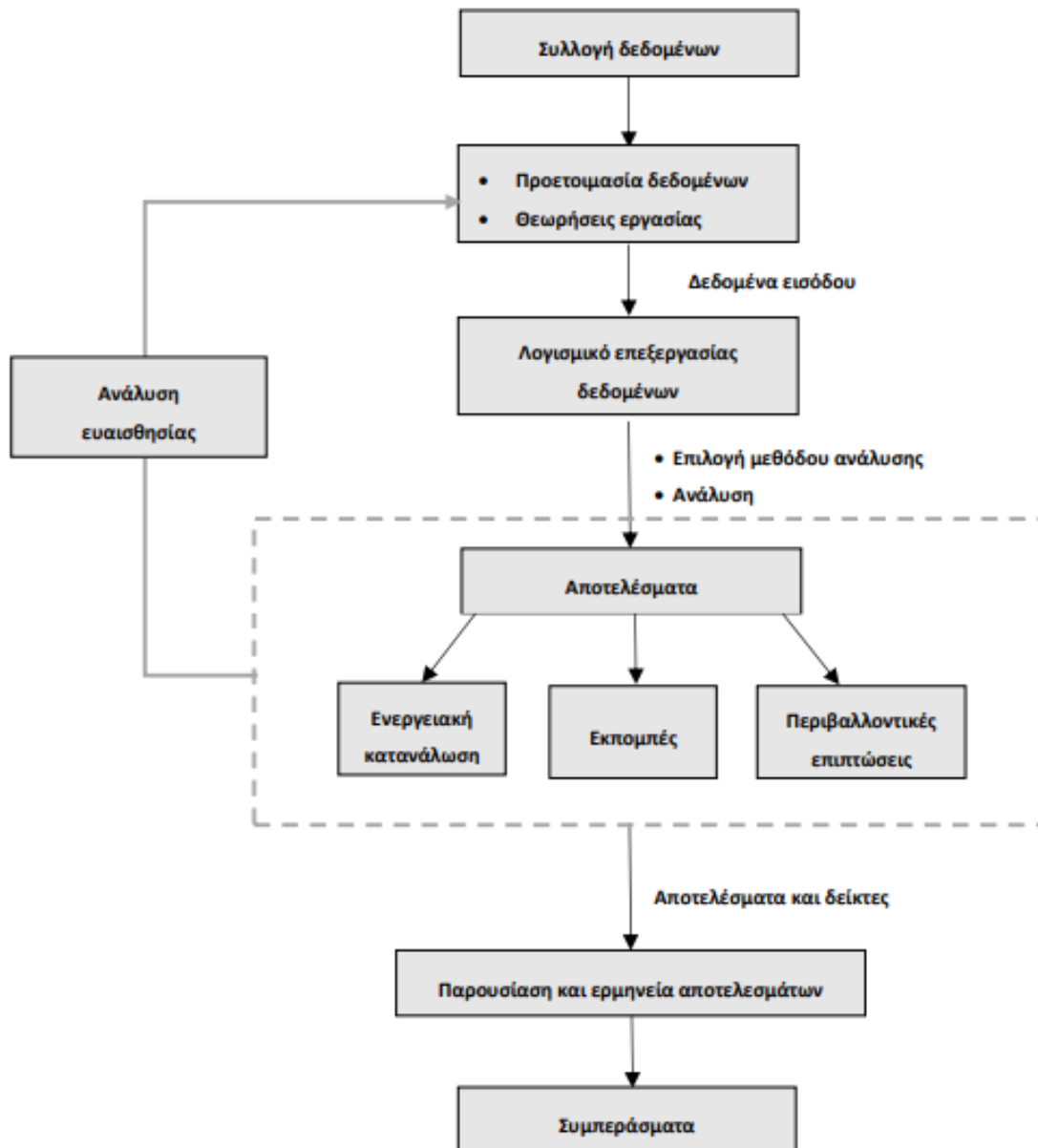
❖ Αξιολόγηση

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων πραγματοποιείται βάσει του στόχου και του εύρους του αντικειμένου εφαρμογής, όπως καθορίστηκαν στο πρώτο στάδιο της Ανάλυσης του Κύκλου Ζωής [36]. Στο στάδιο αυτό αξιολογούνται οι εισροές και οι εκροές και συνήθως διενεργείται παράλληλα μια ανάλυση ευαισθησίας, ώστε να γίνεται περισσότερο κατανοητό πώς μεταβάλλονται τα αποτελέσματα της μελέτης, με τη μεταβολή κάποιων από τα δεδομένα εισόδου. Με αυτό τον τρόπο, εξετάζονται η κλίμακα και η αβεβαιότητα των δεδομένων στις θεωρήσεις που λήφθηκαν υπόψη κατά τη μοντελοποίηση του συστήματος [47].

Στη συνέχεια πραγματοποιείται έλεγχος συνέπειας (consistency check) και πληρότητας (completeness check), ανάλυση συμβολής (contribution analysis), ανάλυση διαταραχής (perturbation analysis), ανάλυση ευαισθησίας και αβεβαιότητας (sensitivity and uncertainty analysis). Τα αποτελέσματα της αξιολόγησης πρέπει να παρατίθενται με σαφήνεια, ώστε να είναι κατανοητή η Ανάλυση του Κύκλου Ζωής [36].

❖ Συμπεράσματα και προτάσεις

Τέλος, σε αυτό το στάδιο της μελέτης εξάγονται τα τελικά συμπεράσματα και οι προτάσεις για μελλοντικές βελτιώσεις του περιβαλλοντικού αντικτύπου στα σημεία που εντοπίζονται οι μεγαλύτερες επιβαρύνσεις [47] (Εικόνα 16).



Εικόνα 16: Υπολογιστικά στάδια για την διεξαγωγή μίας μελέτης AKZ [47].

3.4 Πλεονεκτήματα και περιορισμοί της AKZ

❖ Πλεονεκτήματα

Η AKZ μπορεί να βοηθήσει τους υπεύθυνους λήψης αποφάσεων να επιλέξουν το προϊόν ή τη διαδικασία που έχει τις λιγότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον, καθώς αναδεικνύει τα βέλτιστα σενάρια περιβαλλοντικής βελτιστοποίησης σε μια εφοδιαστική αλυσίδα [38],[48]. Οι πληροφορίες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαζί με άλλους παράγοντες, όπως το κόστος και τα δεδομένα επιδόσεων για την επιλογή ενός προϊόντος ή μιας διαδικασίας [48].

Τα δεδομένα της AKZ εντοπίζουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις ανά στάδιο και ανά επιμέρους διεργασία (π.χ. εγκλωβισμό των αέριων εκπομπών σε υγρή φάση), είτε από ένα στάδιο του κύκλου ζωής σε ένα άλλο (π.χ. από τη χρήση και την επαναχρησιμοποίηση του προϊόντος, μέσω κατάλληλου σχεδιασμού για εύκολη ανακύκλωση). Εάν το LCA δεν πραγματοποιηθεί, η μεταφορά μπορεί να μην γίνει αντιληπτή και να μην συμπεριληφθεί σωστά στην ανάλυση, επειδή είναι εκτός του τυπικού πεδίου εφαρμογής ή εστίασης των διαδικασιών επιλογής προϊόντων [48].

Επίσης, με την χρήση της AKZ μπορεί να γίνει βελτιστοποίηση των βιομηχανικών διεργασιών με τον εντοπισμό των επιβαρυντικών σταδίων, συχνά αναφερόμενων ως "hot spots", που έχουν το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Συγχρόνως, διασφαλίζεται ότι με τη βελτίωση ενός hot spot δεν μεταφέρεται το πρόβλημα σε άλλον παράγοντα ή δημιουργείται νέο ζήτημα σε άλλο τμήμα της αλυσίδας. Αντ' αυτού, ενημερώνονται οι υπεύθυνοι λήψης των αποφάσεων σχετικά με τις αντισταθμίσεις που θα έχει μια απόφαση στην ισορροπία των επιπτώσεων σε όλες τις κατηγορίες περιβαλλοντικών επιπτώσεων, όπως για παράδειγμα με την εφαρμογή μιας συγκεκριμένης τεχνολογίας για τη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου, μπορεί να επιφέρει αυξημένη χρήση νερού και να επιβαρύνει άλλη κατηγορία περιβαλλοντικών επιπτώσεων [38].

Επιπλέον, η AKZ παρέχει τη δυνατότητα σύγκρισης δύο συστημάτων που παρέχουν την ίδια υπηρεσία ή το ίδιο προϊόν, τα οποία καθορίζονται από την ίδια λειτουργική μονάδα. Η σύγκριση προϊόντων από ανόμοιες λειτουργικές μονάδες δε έχει νόημα. Επίσης μπορεί να γίνει συγκριτική αξιολόγηση των διαδικασιών ενός οργανισμού έναντι του μέσου όρου παρόμοιων διαδικασιών του κλάδου, για τον εντοπισμό δυνατοτήτων βελτίωσης [38].

❖ Περιορισμοί

Η AKZ έχει πολλές φορές περιορισμούς στην διαθεσιμότητα των απαραίτητων δεδομένων για τη διεξαγωγή της. Επίσης, γίνονται πολλές τεχνικές θεωρήσεις και υποκειμενικές επιλογές, που επηρεάζουν την αξιοπιστία του αποτελέσματος [35]. Ταυτόχρονα, αδυνατεί να αναγνωρίσει τις τοπικές και χρονικές επιδράσεις και να συνυπολογίσει τους μηχανισμούς της αγοράς [35].

Μια μελέτη AKZ δεν καθορίζει ποια είναι η τεχνολογία που πρέπει να ακολουθηθεί. Η AKZ παρέχει αποτελέσματα που θα βοηθήσουν τους ενδιαφερόμενους να λάβουν καλύτερες αποφάσεις, με βάση αξιολογημένες αντισταθμίσεις [38].

Επίσης, δεν περιλαμβάνεται η ανάλυση των απαιτήσεων σε προσωπικό υποστήριξης, ούτε την ενέργεια και τα απόβλητα που σχετίζονται με την έρευνα και την ανάπτυξη, τις πωλήσεις και το διοικητικό προσωπικό ή συναφείς δραστηριότητες [38].

3.5 Εφαρμογές του LCA

Οι εφαρμογές του LCA κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το αν έχουν δημόσια ή ιδιωτική εφαρμογή. Οι μελέτες LCA δημόσιου χαρακτήρα συμβάλλουν στην ανάπτυξη της περιβαλλοντικής νομοθεσίας και των περιβαλλοντικών κανονισμών, στην ανάπτυξη κριτηρίων για τους περιβαλλοντικούς φόρους, ακόμα και για αξιολόγηση των υπάρχοντων πολιτικών, στα πρότυπα και στα προγράμματα οικοσήμανσης (eco-labeling) ή για την πληροφόρηση των καταναλωτών. Σταδιακά η μέθοδος LCA καθίσταται αποδεκτή από τις δημόσιες αρχές. Μελλοντικά, η εκτίμηση του κύκλου ζωής θα λαμβάνεται ρητά υπόψη σε μελέτες για τη λήψη περιβαλλοντικών αποφάσεων που αφορούν ολόκληρη την κοινωνία [35]. Παρακάτω παρατίθενται ορισμένα παραδείγματα εφαρμογών LCA σε διάφορα στάδια του κύκλου πολιτικής (διαμόρφωση, εφαρμογή και αξιολόγηση) [40]:

- Σχέδιο δράσης για τις περιβαλλοντικές τεχνολογίες
- Ολοκληρωμένη πολιτική προϊόντων
- Οδηγία για τον οικολογικό σχεδιασμό προϊόντων που χρησιμοποιούν ενέργεια
- Στρατηγική για την αειφόρο χρήση των φυσικών πόρων
- Σχέδιο δράσης για την αειφόρο παραγωγή και κατανάλωση
- Βιοκαύσιμα
- Εφαρμογή φυτοφαρμάκων
- Οικολογική σήμανση
- Περιβαλλοντικές δηλώσεις προϊόντων
- Οδηγία για τη στρατηγική περιβαλλοντική αξιολόγηση
- Δημόσιες συμβάσεις
- Οδηγία για τα δομικά προϊόντα
- Διάταγμα για την αποφυγή και ανάκτηση αποβλήτων συσκευασίας
- Διαχείριση αποβλήτων Γαλλία, Μεξικό, Ιαπωνία
- AKZ ως εργαλείο αξιολόγησης πολιτικής
- Θεματική στρατηγική για την πρόληψη και την ανακύκλωση των αποβλήτων & Οδηγία-πλαίσιο για τα απόβλητα
- Οδηγία για τα πετρελαιοειδή απόβλητα

Στον ιδιωτικό τομέα, οι μελέτες LCA βρίσκουν εφαρμογή στις επιχειρήσεις, καθώς εκείνες εφαρμόζουν τα συμπεράσματα των μελετών, με στόχο την ανάπτυξη στρατηγικού σχεδιασμού και τη βελτιστοποίηση της παραγωγής και της διαφήμισης των προϊόντων τους. Επίσης, με την παρακολούθηση των περιβαλλοντικών δεικτών βελτιώνουν την περιβαλλοντική πολιτική τους και παροτρύνουν τους προμηθευτές τους για βιωσιμότερες μεθόδους παραγωγής. Οι στόχοι αυτοί εξυπηρετούνται ταυτόχρονα σε μια μελέτη LCA, με συνέπεια να συνδέονται όλα τα τμήματα μιας επιχείρησης κι έτσι να επιτυγχάνεται η αειφόρος ανάπτυξη [35],[36].

3.6 Λογισμικά διεξαγωγής LCA

Τα πιο διαδεδομένα λογισμικά διεξαγωγής μελετών LCA είναι το Sphera, το SimaPro και το OpenLCA. Όμως, υπάρχει ένα πλήθος λογισμικών διεξαγωγής μελετών LCA που έχει αναπτυχθεί κατά τη διάρκεια των δεκαετιών. Παρακάτω αναφέρονται μερικά από αυτά [36]:

- Boustead (Europe)
- CLEAN (U.S.)
- CUMPAN (Germany)
- EcoAssessor (UK)
- EcoManager (Europe/U.S.)
- ECONTROL (Switzerland)
- EcoPack2000 (Switzerland)
- EcoPro (Switzerland)
- EcoSys (U.S.)
- EDIP (Denmark)
- EMIS (Switzerland)
- EPS (Sweden)
- Sphera (Germany)
- Heraklit (Germany)
- IDEA (Europe)
- KCL-ECO (Finland)
- LCA1 (Europe)
- LCAD (U.S.)
- LCAIT (Sweden)
- LCASys (Netherlands)
- LIMS (U.S.)
- LMS Eco-Inv. Tool (Austria)
- Oeko-Base II (Switzerland)
- PEMS (Ave. European)
- PIA (Europe)
- PIUSSOECOS (Germany)
- PLA (Denmark)
- REGIS (Switzerland)
- REPAQ (U.S.)
- SimaPro (Netherlands)
- SimaTool (Netherlands)
- Simbox (Switzerland)
- TEAM (Europe/U.S.)
- TEMIS (Europe)
- TetraSolver (Europe)
- Umberto (Germany)
- Umcon (Germany)
- Ökobilanz von Packstoffen (Switzerland)

Πειραματικό μέρος

4 Μεθοδολογία

4.1 Καθορισμός στόχων και ανάλυση μεθοδολογίας

4.1.1 Σκοπός της μελέτης

Σκοπός της συγκεκριμένης μελέτης Ανάλυσης του Κύκλου Ζωής είναι η αξιολόγηση μίας διεργασίας παραγωγής βιοπλαστικών που έγινε σε πειραματική κλίμακα. Στόχος της ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός του περιβαλλοντικού αντικτύπου της διεργασίας αυτής και ο προσδιορισμός των παραμέτρων και των ενδιάμεσων διεργασιών που επιδρούν σημαντικά στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την βελτιστοποίηση των εφαρμοσμένων τεχνολογιών και παραμέτρων, αλλά και για την μελέτη δυνατότητας πιλοτικής εφαρμογής του συστήματος παραγωγής βιοπλαστικών. Ως εκ τούτου οι αποδέκτες των μελετών AKZ βιοπλαστικών μπορεί να είναι ερευνητές, βιομηχανίες παραγωγής βιοπλαστικών, επενδυτές βιομηχανιών βιοπλαστικών, δημόσιοι φορείς που εμπλέκονται με ανανεώσιμες πρώτες ύλες.

Η περιβαλλοντική αξιολόγηση της AKZ έγινε με τη χρήση του υπολογιστικού λογισμικού Sphera.

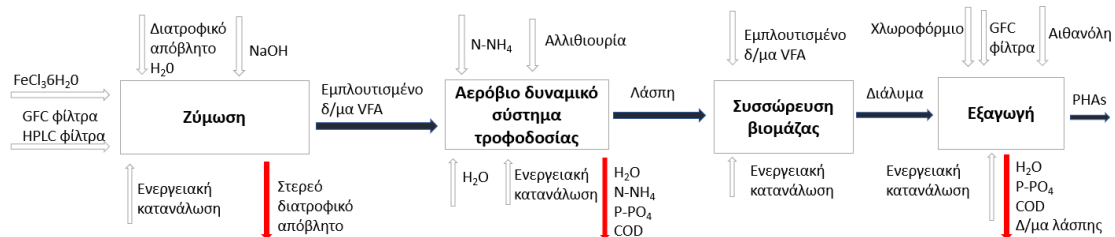
4.1.2 Καθορισμός λειτουργικής μονάδας αναφοράς

Η λειτουργική μονάδα που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή της Ανάλυσης του Κύκλου Ζωής του συστήματος είναι «η παραγωγή 1 kg βιοπολυμερούς PHA», δεδομένου ότι αποτελεί το τελικό προϊόν της διεργασίας και μία αντιπροσωπευτική ποσότητα σε εργαστηριακή κλίμακα.

4.1.3 Καθορισμός των ορίων του συστήματος

Η μελέτη αυτή αποτελεί μια «γέννηση στην πύλη» μελέτη για την παραγωγή 1kg PHA. Τα όρια του συστήματος περιλαμβάνουν την προετοιμασία των διατροφικών αποβλήτων μέχρι την παραγωγή του βιοπολυμερούς. Συγκεκριμένα, περιλαμβάνουν την επεξεργασία της πρώτης ύλης, τη ζύμωση, τη διεργασία ADF, τη συσσώρευση της βακτηριακής βιομάζας και τέλος την εξαγωγή του βιοπολυμερούς. Εκτός των διεργασιών εντός των ορίων του συστήματος, συμπεριλαμβάνονται όλα τα στάδια επεξεργασίας, οι ροές εισόδου και οι ροές εξόδου του συστήματος, με τέτοιο τρόπο ώστε το εισαγόμενο διατροφικό απόβλητο, οι καταναλώσεις ενέργειας και οι χρήσεις χημικών να θεωρούνται ως ροές εισόδου και τα προϊόντα και τα παραπροϊόντα που παράγονται από την διεξαγωγή των διεργασιών να θεωρούνται εκροές.

Στην Εικόνα 17 που ακολουθεί φαίνονται τα όρια του συστήματος, οι εισροές, οι εκροές και τα στάδια που ακολουθούνται κατά τη διεξαγωγή των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα:

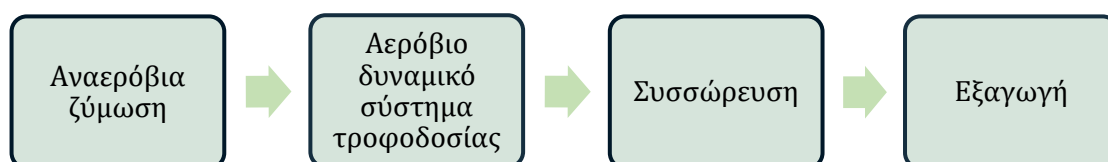


Εικόνα 17: Διάγραμμα ροής με τις εισροές, εκροές και τα στάδια επεξεργασίας που συμπεριλαμβάνονται στα όρια του συστήματος.

4.1.4 Καθορισμός σεναρίων

Το σενάριο που καθορίστηκε για τη διεξαγωγή της μελέτης AKZ ήταν η παραγωγή PHAs από διατροφικά απόβλητα. Συγκεκριμένα, τα στάδια διεξαγωγής που ακολουθήθηκαν είναι η ζύμωση, το σύστημα ADF, η συσσώρευση βιομάζας και τέλος η εξαγωγή.

Η παραγωγή PHA πραγματοποιήθηκε με μια διεργασία τεσσάρων σταδίων. Αρχικά, λαμβάνει χώρα η φάση της οξεοπαραγωγικής ζύμωσης διατροφικών αποβλήτων προς παραγωγή διαλύματος εμπλουτισμένου με VFAs. Έπειτα, αυτό προστίθεται ως τροφή σε ένα σύστημα ADF, όπου και γίνεται εμπλουτισμός της βιομάζας σε έναν πληθυσμό βακτηρίων που έχουν τη δυνατότητα να αποθηκεύουν PHA. Ακολουθεί η συσσώρευση της βακτηριακής βιομάζας και τέλος λαμβάνει χώρα η εξαγωγή του βιοπολυμερούς. Τα πειραματικά στάδια φαίνονται σχηματικά παρακάτω (Εικόνα 18). Για το κάθε στάδιο παρατίθεται και η απογραφή δεδομένων που παρουσιάζει αναλυτικά τις εισροές και τις εκροές που εισάγονται στο λογισμικό της AKZ. Παρατίθεται με αγγλικούς όρους, ώστε να μπορεί να ταυτίζεται με το λογισμικό του Sphera.



Εικόνα 18: Σχηματική απεικόνιση πειραματικών σταδίων.

Μελετήθηκαν 6 πειράματα ζύμωσης κατά τα οποία διαφοροποιούνταν οι συνθήκες, τα οποία και αποτέλεσαν αντίστοιχα σενάρια AKZ, διατηρώντας τις συνθήκες των υπόλοιπων σταδίων σταθερές.

4.1.5 Πειραματικός σχεδιασμός, παράμετροι διεργασίας προς μελέτη στην AKZ και απογραφή δεδομένων κύκλου ζωής (LCI)

1. Πειραματική διάταξη ζύμωσης
 - Προετοιμασία πρώτης ύλης

Το υπόστρωμα της ζύμωσης ήταν ένα μείγμα διαφορετικών τύπων τροφίμων, ώστε να προσομοιάζει τα πραγματικά οικιακά απορρίμματα τροφίμων. Περιλάμβανε κρέας, λαχανικά, ψάρια, φρούτα και ψωμί, τα οποία αναμείχθηκαν σε μπλέντερ, ώστε να γίνουν ομογενοποιημένος πολτός. Η ακριβής αναλογία μεταξύ των διαφόρων συστατικών δεν ήταν

η ίδια σε όλα τα πειράματα, γι' αυτό γινόταν σε κάθε πείραμα ζύμωσης χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης, ως προς την περιεκτικότητα σε ολικά στερεά, πτητικά στερεά, ολικά αιωρούμενα στερεά, πτητικά αιωρούμενα στερεά, ολικό και διαλυμένο COD, ολικό οργανικό άνθρακα, ολικό άζωτο, ολικό φώσφορο, αμμώνιο, φώσφορο και πτητικά λιπαρά οξέα. Για την αποφυγή της αποσύνθεσης της πρώτης ύλης, αυτή αποθηκευόταν στο ψυγείο στους 5 °C πριν την έναρξη των πειραμάτων. Ο πολτός των διατροφικών αποβλήτων έπειτα αραιωνόταν με νερό βρύσης για να ρυθμιστεί η συνολική περιεκτικότητά του σε στερεά σε μια ορισμένη τιμή, με αποτέλεσμα να παρασκευαστούν τα διαλύματα της ζύμωσης.

- Ρύθμιση pH

Το pH μετρήθηκε με τη χρήση πεχάμετρου (Mettler Toledo MPC227). Το αρχικό pH των διαλυμάτων κυμαινόταν κοντά στο 6, λόγω της παραγωγής οξέων από το διάλυμα διατροφικών αποβλήτων. Για την ρύθμιση του pH έγινε χρήση NaOH 1 M.

- Τοποθέτηση στον επωαστήρα

Τα διαλύματα ζύμωσης τοποθετούνταν έπειτα στον επωαστήρα σε μεσόφιλες (35 °C) ή θεرمόφιλες συνθήκες (55 °C), ανάλογα με το εκάστοτε πείραμα. Η ταχύτητα ανάδευσης ρυθμιζόταν στους 100 rpm.

- Καθημερινές μετρήσεις

Καθημερινά γινόταν μέτρηση και ρύθμιση της τιμής pH των διαλυμάτων. Η προσθήκη της βάσης στο διάλυμα γινόταν με σταγονόμετρο, ώστε να μετριέται η προστιθέμενη ποσότητα με σταγόνες. Τις πρώτες μέρες το pH έπεφτε πολύ, ενώ με την πάροδο των ημερών η ρύθμιση γινόταν συνεχώς ευκολότερη και γρηγορότερη, διότι το pH είχε σχεδόν σταθεροποιηθεί.

- Φυγοκέντριση

Μετά το πέρας της ζύμωσης, το παραγόμενο διάλυμα πλούσιο σε πτητικά στερεά, υπόκειται σε φυγοκέντριση, ώστε να διαχωριστεί η στερεά από την υγρή φάση. Το στερεό υπόλειμμα θεωρείται αστικό στερεό απόβλητο και υφίσταται ειδική επεξεργασία έτσι ώστε να καταλήξει σε χώρο υγειονομικής ταφής, ενώ το υγρό διάλυμα χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη των PHA accumulators.

- Διήθηση

Έπειτα πραγματοποιείται διήθηση για τον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό της υγρής από τη στερεά φάση με χρήση αντλίας κενού και φίλτρων υάλου διαμέτρου πόρων 1,2μm και φίλτρων μεμβράνης 0,45μm. Στη συνέχεια το φιλτραρισμένο διάλυμα αραιώνεται με νερό βρύσης, ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη συγκέντρωση άνθρακα (COD).

Πειράματα ζύμωσης

Πραγματοποιήθηκαν 6 πειράματα ζύμωσης, στα οποία στόχος ήταν η βέλτιστη παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων. Για την επίτευξη του στόχου μελετήθηκαν παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, τα ολικά στερεά του διαλύματος, το pH και ο χρόνος. Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστικές batch, με όγκο ελέγχου 200 ml. Όλα τα πειράματα επαναλήφθηκαν για να διασφαλιστεί η ακρίβεια των αποτελεσμάτων.

Πίνακας 3: Παράμετροι που διαφοροποιούνταν κατά τα 6 πειράματα ζύμωσης και το ποσοστό απόδοσης τους.

Πειράματα/ Παράμετροι	T (°C)	TS	pH	Χρόνος (Ημέρες)	VFAs _{max} /TS _{αρχικό}
1 ^ο πείραμα	35	5%	10	12	21,75%
2 ^ο πείραμα	55	5%	8	14	15,3%
3 ^ο πείραμα	35	5%	9	10	25,07%
4 ^ο πείραμα	55	5%	9	14	18,90%
5 ^ο πείραμα	35	2.5%	9	13	23,61%
6 ^ο πείραμα	55	2.5%	9	21	22,42%

- 1^ο πείραμα ζύμωσης

Παρασκευάστηκε διάλυμα διατροφικών αποβλήτων με τελική περιεκτικότητα σε ολικά στερεά TS = 5% και η τιμή του pH ρυθμίστηκε ώστε να είναι 10. Η ζύμωση διεξήχθη στους 35 °C μέσα σε επωαστήρα με ενσωματωμένη ανάδευση στα 100 rpm και διήρκησε 12 ημέρες.

Input				
Material Flows	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
Food waste	25,49	g	Production residues in life cycle - Waste for recovery	Created
Electricity (consumption mix, at consumer, 1kV-60kV AC)	26,48	kWh	Electric power (valuable)	
Water (process water)	174,51	g	Operating Materials	
Sodium hydroxide (100%; caustic soda) (NaOH)	12,76	g	Inorganic Intermediate (valuable)	
Lubricant	negligible			
Iron	0,0107	g	Non renewable elements	
Cellulose (fibres)	3,74	g	valuable, organic intermediate products	Filters HPLC
Output				
Product	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
Municipal solid waste deposition	24,15	g	Consumer waste (ES, GR, PT technology mix, at landfill, landfill including landfill gas utilisation and leachate treatment, without collection, transport and pre-treatment)	
VFA enrichment solution	0,151	lt	Valuable substances - Materials - Intermediate products	
Paper fiber (waste for recovery)	10,3	g	paper fibers (waste for recovery)	Filters GFC

Εικόνα 19: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για το πρώτο πείραμα της ζύμωσης.

- 2^ο πείραμα ζύμωσης

Παρασκευάστηκε διάλυμα διατροφικών αποβλήτων ίδιας περιεκτικότητας σε στερεά (TS = 5%) και η τιμή του pH ρυθμίστηκε ώστε να είναι 8. Η ζύμωση διεξήχθη σε T=55 °C μέσα σε επωαστήρα με ενσωματωμένη ανάδευση στα 100 rpm και διήρκησε 14 ημέρες.

Input				
Material Flows	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
Food waste	24,1	g	Production residues in life cycle - Waste for recovery	Created
Electricity (consumption mix, at consumer, 1kV-60kV AC)	68,49	kWh	Electric power (valuable)	
Water (process water)	175,9	g	Operating Materials	
Sodium hydroxide (100%; caustic soda) (NaOH)	14,77	g	Inorganic Intermediate (valuable)	
Lubricant	negligible			
Iron	0,0107	g	Non renewable elements	
Cellulose (fibres)	3,96	g	valuable, organic intermediate products	Filters HPLC
Output				
Product	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
Municipal solid waste deposition	23,45	g	Consumer waste (ES, GR, PT technology mix, at landfill, landfill including landfill gas utilisation and leachate treatment, without collection, transport and pre-treatment)	
VFA enrichment solution	0,151	lt	Valuable substances - Materials - Intermediate products	
Paper fiber (waste for recovery)	10,6	g	paper fibers (waste for recovery)	Filters GFC

Εικόνα 20: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για το δεύτερο πείραμα της ζύμωσης.

- 3^ο πείραμα ζύμωσης

Στο 3^ο πείραμα, παρασκευάστηκε διάλυμα διατροφικών αποβλήτων με περιεκτικότητα σε στερεά TS = 5%. Η θερμοκρασία της ζύμωσης ρυθμίστηκε στους 35°C. Η τιμή του pH ρυθμίστηκε στο 9 και η ζύμωση διεξήχθη μέσα σε επωαστήρα με ενσωματωμένη ανάδευση στα 100 rpm και διήρκησε 10 ημέρες.

Input				
Material Flows	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
Food waste	25,49	g	Production residues in life cycle - Waste for recovery	Created
Electricity (consumption mix, at consumer, 1kV-60kV AC)	22,29	kWh	Electric power (valuable)	
Water (process water)	174,51	g	Operating Materials	
Sodium hydroxide (100%; caustic soda) (NaOH)	10,75	g	Inorganic Intermediate (valuable)	
Lubricant	negligible			
Iron	0,0107	g	Non renewable elements	
Cellulose (fibres)	3,74	g	valuable, organic intermediate products	Filters HPLC
Output				
Product	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
Municipal solid waste deposition	21,75	g	Consumer waste (ES, GR, PT technology mix, at landfill, landfill including landfill gas utilisation and leachate treatment, without collection, transport and pre-treatment)	
VFA enrichment solution	0,152	lt	Valuable substances - Materials - Intermediate products	
Paper fiber (waste for recovery)	10,3	g	paper fibers (waste for recovery)	Filters GFC

Εικόνα 21: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για το τρίτο πείραμα της ζύμωσης.

- 4^ο πείραμα ζύμωσης

Παρασκευάστηκε διάλυμα διατροφικών αποβλήτων με περιεκτικότητα σε στερεά TS = 5% και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 55°C. Η τιμή του pH ρυθμίστηκε στο 9 και η ζύμωση διεξήχθη μέσα σε επωαστήρα με ενσωματωμένη ανάδευση στα 100 rpm για 14 ημέρες.

Input				
Material Flows	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
Food waste	24,1	g	Production residues in life cycle - Waste for recovery	Created
Electricity (consumption mix, at consumer, 1kV-60kV AC)	68,49	kWh	Electric power (valuable)	
Water (process water)	175,9	g	Operating Materials	
Sodium hydroxide (100%; caustic soda) (NaOH)	14,77	g	Inorganic Intermediate (valuable)	
Lubricant	negligible			
Iron	0,0107	g	Non renewable elements	
Cellulose (fibres)	3,96	g	valuable, organic intermediate products	Filters HPLC
Output				
Product	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
Municipal solid waste deposition	24,74	g	Consumer waste (ES, GR, PT technology mix, at landfill, landfill including landfill gas utilisation and leachate treatment, without collection, transport and pre-treatment)	
VFA enrichment solution	0,152	lt	Valuable substances - Materials - Intermediate products	
Paper fiber (waste for recovery)	10,6	g	paper fibers (waste for recovery)	Filters GFC

Εικόνα 22: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για το τέταρτο πείραμα της ζύμωσης.

- 5^ο πείραμα ζύμωσης

Στο 5^ο πείραμα παρασκευάστηκε διάλυμα διατροφικών αποβλήτων με περιεκτικότητα σε στερεά TS = 2.5% και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 35°C. Η τιμή του pH ρυθμίστηκε στο 9 και η ζύμωση διεξήχθη μέσα σε επωαστήρα με ενσωματωμένη ανάδευση στα 100 rpm για 13 ημέρες.

Input				
Material Flows	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
Food waste	11,63	g	Production residues in life cycle - Waste for recovery	Created
Electricity (consumption mix, at consumer, 1kV-60kV AC)	28,63	kWh	Electric power (valuable)	
Water (process water)	188,37	g	Operating Materials	
Sodium hydroxide (100%; caustic soda) (NaOH)	13,76	g	Inorganic Intermediate (valuable)	
Lubricant	negligible			
Iron	0,0107	g	Non renewable elements	
Cellulose (fibres)	3,96	g	valuable, organic intermediate products	Filters HPLC
Output				
Product	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
Municipal solid waste deposition	7,24	g	Consumer waste (ES, GR, PT technology mix, at landfill, landfill including landfill gas utilisation and leachate treatment, without collection, transport and pre-treatment)	
VFA enrichment solution	0,166	lt	Valuable substances - Materials - Intermediate products	
Paper fiber (waste for recovery)	11,4	g	paper fibers (waste for recovery)	Filters GFC

Εικόνα 23: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για το πέμπτο πείραμα της ζύμωσης.

- 6^ο πείραμα ζύμωσης

Στο τελευταίο πείραμα παρασκευάστηκε διάλυμα διατροφικών αποβλήτων με περιεκτικότητα σε στερεά TS = 2.5% και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 55°C. Η τιμή του pH ρυθμίστηκε στο 9 και η ζύμωση διεξήχθη μέσα σε επωαστήρα με ενσωματωμένη ανάδευση στα 100 rpm για 21 ημέρες.

Input				
Material Flows	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
Food waste	12,24	g	Production residues in life cycle - Waste for recovery	Created
Electricity (consumption mix, at consumer, 1kV-60kV AC)	102,15	kWh	Electric power (valuable)	
Water (process water)	187,76	g	Operating Materials	
Sodium hydroxide (100%; caustic soda) (NaOH)	21,8	g	Inorganic Intermediate (valuable)	
Lubricant	negligible			
Iron	0,0107	g	Non renewable elements	
Cellulose (fibres)	4,18	g	valuable, organic intermediate products	Filters HPLC
Output				
Product	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
Municipal solid waste deposition	9,01	g	Consumer waste (ES, GR, PT technology mix, at landfill, landfill including landfill gas utilisation and leachate treatment, without collection, transport and pre-treatment)	
VFA enrichment solution	0,152	lt	Valuable substances - Materials - Intermediate products	
Paper fiber (waste for recovery)	11,7	g	paper fibers (waste for recovery)	Filters GFC

Εικόνα 24: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για το έκτο πείραμα της ζύμωσης.

Παραδοχές

- Για την καθίζηση του στερεού διαλύματος απαιτούνταν η προσθήκη σιδήρου. Πειραματικά χρησιμοποιήθηκε χλωριούχος σίδηρος τρισθενής ένυδρος ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), όμως λόγω έλλειψης δεδομένων του LCA για την ένωση αυτή, προστέθηκε στην απογραφή δεδομένων μόνο το ιόν του σιδήρου (Fe) σε ανάλογη στοιχειομετρική ποσότητα.
- Τα φίλτρα HPLC αναφέρονται στην απογραφή δεδομένων ως κυτταρίνη (ίνες) και τα φίλτρα GFC ως ίνες χαρτιού. Επίσης, θεωρήθηκε ότι το φίλτρο HPLC έχει ίδιο βάρος με το GFC, λόγω έλλειψης στοιχείων.
- Το λιπαντικό του επωαστήρα (lubricant) δεν συμπεριλήφθη στην μελέτη, καθώς γίνεται αλλαγή του κάθε περίπου 2 χρόνια για τη συντήρηση του μηχανήματος κι έτσι για τις εργαστηριακές συνθήκες του πειράματος η επιρροή του θεωρείται αμελητέα.

Η εισροή των διατροφικών απόβλητων, λόγω έλλειψης δεδομένων στο λογισμικό του Sphera εισάχθηκε στο σύστημα από τη βάση δεδομένων του Sima Pro.

Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας αφορά όλες της λειτουργίες που λαμβάνουν χώρα στο στάδιο της ζύμωσης. Συγκεκριμένα, περιλαμβάνει την καταναλισκόμενη ενέργεια κατά την ανάμειξη της πρώτης ύλης, την ανάδευση κατά την αραιώση και κατά την ρύθμιση του pH. Επιπρόσθετα, περιλαμβάνει την καταναλισκόμενη ενέργεια του επωαστήρα, της φυγόκεντρου και της φιλτρανσης. Η μέτρηση έγινε με χρήση μετρητή κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας.

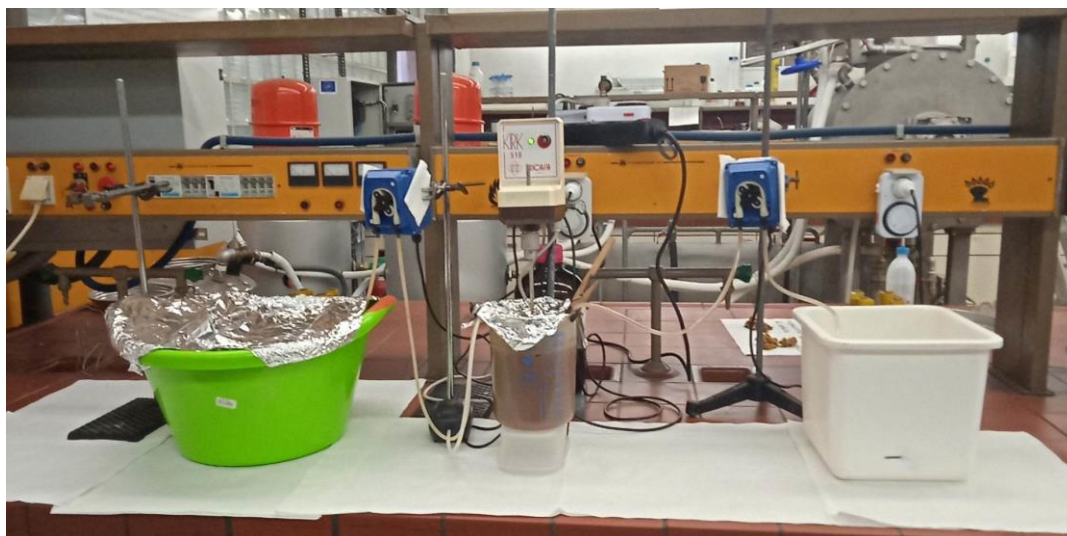
2. Εμπλουτισμός καλλιέργειας σε συσσωρευτές PHA

Ο εμπλουτισμός σε βακτήρια που παράγουν PHAs πραγματοποιήθηκε σε ένα αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου με Περιοδική Λειτουργία (Sequencing Batch Reactor-SBR) με όγκο εργασίας 1,115 L, εφαρμόζοντας τη στρατηγική ADF. Συγκεκριμένα, το διηθημένο υγρό της ζύμωσης χρησιμοποιείται στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα SBR που περιέχει ενεργό ιλύ (με αρχική συγκέντρωση VSS = 1,75 g VSS/ L) προερχόμενη από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας υγρών Λυμάτων στην Ψυτάλεια. Για την επίτευξη της επιλεγμένης ποσότητας αζώτου και φωσφόρου (44,8 mg N /L, 12,21 mg P/ L αντίστοιχα), προστίθεται στο φιλτραρισμένο υγρό της ζύμωσης επιπλέον 0.036 g N.

Οι κύκλοι λειτουργίας επιλέχθηκαν να είναι 4 τη μέρα. Ανάμεσα στους κύκλους επιλέχθηκε νεκρός χρόνος λειτουργίας 15 λεπτών, άρα η διάρκεια του κάθε κύκλου ήταν 5,45 ώρες, αποτελούμενη από τέσσερις διακριτές φάσεις, οι οποίες ελέγχονταν αυτόματα:

- i. Τροφοδοσία (15 λεπτά)
- ii. Αερισμός και ανάδευση (4.15 ώρες)
- iii. Καθίζηση (1 ώρα)
- iv. Απόσυρση του εξαντλημένου υγρού τροφοδοσίας (15 λεπτά)

Ο όγκος της τροφοδοσίας ανά κύκλο ήταν 0,385L και ο όγκος λάσπης προέκυψε από τη διαφορά του όγκου λειτουργίας (1,115 L) με τον όγκο τροφοδοσίας και ήταν ίσος με 0,730L. Ο υδραυλικός χρόνος κατακράτησης (HRT) ορίζεται ως ο λόγος του όγκου λειτουργίας προς τον όγκο τροφοδοσίας την ημέρα και αντιστοιχεί σε 3 ημέρες.



Εικόνα 25: Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα Διαλείποντος Έργου με Περιοδική Λειτουργία.

Input				
Material Flows	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
VFA enrichment solution	0,152	lt	Valuable substances - Materials - Intermediate products	
H ₂ O	12,6	lt	Operating Materials	
N-NH ₄	0,036	g	Ammonium nitrate (Inorganic intermediate products)	
Allythiourea	0,24	g	Thiourea (Organic intermediate)	
Energy	1,6	kWh	Electric power (valuable)	
Output				
Product	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
Sludge for PHA			Valuable substances - materials - operating materias	
N-NH ₄	0,15	g	Ammonium nitrate (Inorganic intermediate products)	
p-PO ₄	0,09	g	Phosphate (inorganic emissions to industrial soil)	
H ₂ O	12,41	g	Sewage sludge (waste water processing) - waste for disposal	
Chemical oxygen Demand (COD)	2,32	g	Analytical measures to fresh water	

Εικόνα 26: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για τη διεργασία ADF.

Παραδοχές

- Η αλλιθιουρία δεν συμπεριλήφθη, λόγω έλλειψης δεδομένων στις βάσεις δεδομένων του Sphera και του Sima Pro αλλά και βιβλιογραφικά.
- Οι ποσότητες φωσφορικών, αμμωνιακών και COD στην εκροή αναφέρονται ως στερεές μορφές κι όχι ως διάλυμα.
- Η λάσπη τοποθετείται σαν εκροή ώστε να συνδεθεί ως εισροή στο επόμενο στάδιο.

3. Συσσώρευση PHA

Για το επόμενο στάδιο αφαιρέθηκαν 74,3 ml λάσπης από τον SBR κατά την φάση του αερισμού και τοποθετήθηκαν σε γυάλινο αντιδραστήρα (ποτήρι ζέσεως). Η λάσπη αραιώθηκε με την προσθήκη 75,7 ml νερού, προς τελικό όγκο 150 ml. Πραγματοποιήθηκε πείραμα fed-batch με συνεχή παρακολούθηση του διαλυμένου οξυγόνου DO, (Dissolved Oxygen) με χρήση του Pro20 Dissolved Oxygen Meter. Συγκεκριμένα, στην εμπλουτισμένη καλλιέργεια προστέθηκαν 30 ml του διηθημένου διαλύματος της ζύμωσης, παρουσία συνεχούς αερισμού και ανάδευσης. Η συγκέντρωση του άνθρακα στο υπόστρωμα υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη ότι η αναλογία του άνθρακα προς τη μάζα της μικροβιακής καλλιέργειας έπρεπε να είναι η ίδια με εκείνη εντός του αντιδραστήρα SBR. Μετά τον εμβολιασμό της καλλιέργειας, το DO μειωνόταν, γεγονός που υποδεικνύει ότι η βιομάζα λάμβανε τροφοδοσία. Όταν το DO αυξανόταν κι έφτανε γύρω στο 7,5-8, τότε λάμβανε χώρα ο δεύτερος εμβολιασμός. Τη στιγμή που μετά την τροφοδοσία δεν μειωνόταν το διαλυμένο



Εικόνα 27: Πειραματική διάταξη αντιδραστήρα συσσώρευσης PHA.

οξυγόνο, ήταν το τέλος του πειράματος, καθώς σήμαινε ότι εξαντλήθηκε η ικανότητα της βιομάζας να προσλαμβάνει τροφή. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε εν τέλει 5 φορές, άρα προστέθηκαν στο διάλυμα $5 \cdot 30 = 150$ ml υποστρώματος, με αποτέλεσμα ο τελικός όγκος του διαλύματος να φτάσει τα 300 ml.

Input				
Material Flows	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
sludge for PHA	0,73	lt	Valuable substances - materials - operating materias	
Fw enrichment solution	0,385	lt	Valuable substances - materials - intermediate products	
Energy	0,125	kWh	Electric power (valuable)	
Output				
Product	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
Solution	1115	g	Valuable substances - materials - intermediate products	

Εικόνα 28: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για τη διεργασία συσσώρευσης PHA.

4. Εξαγωγή PHA από την εμπλουτισμένη βιομάζα

Στο επόμενο στάδιο γίνεται φυγοκέντριση, όπου το υγρό διάλυμα απορρίπτεται, ενώ συλλέγεται το στερεό υπόλειμμα. Έπειτα γίνεται λυοφιλίωση της λάσπης για 24 ώρες με χρήση του μηχανήματος Tabletop Freeze Dryer της BIOBASE, προς απομάκρυνση της υγρασίας από τη βιομάζα. Στη λυοφιλιωμένη βιομάζα προστίθεται χλωροφόρμιο, όπου είναι ο διαλύτης του PHA, σε ποσότητα 10 φορές το βάρος της και γίνεται ανάδευση για 12 ώρες. Με την προσθήκη χλωροφορμίου επιτυγχάνεται εκχύλιση του PHA από τη βιομάζα στο χλωροφόρμιο. Ακολουθεί διήθηση του διαλύματος αυτού. Η υπολειπόμενη βιομάζα παραμένει στο φίλτρο, ενώ το PHA εμπεριέχεται στο υγρό της φίλτρανσης. Στο διηθημένο υγρό έπειτα προστίθεται κρύα αιθανόλη σε ποσότητα (ml) 2,5 φορές τον όγκο του διηθημένου υγρού. Το εναιώρημα διατηρήθηκε κρύο για 15 λεπτά προτού το ίζημα ανακτηθεί με διήθηση, για να απομακρυνθεί η αιθανόλη. Τέλος, ζυγίστηκε το φίλτρο πριν και μετά την διήθηση για να υπολογιστεί η ποσότητα του PHA που ανακτάται.



Εικόνα 29: Μηχάνημα λυοφιλίωσης.

Input				
Material Flows	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
Solutuion	1115 g		Valuable substances - materials - intermediate products	
Energy	16,32 kWh			
Trichloromethane (chloroform)	22,44 ml		Organic intermediate products	
Ethanol (96%)	68,61 g		Organic intermediate products	
Output				
Product	Value	Unit	Database Title (if available)	Reference
P-PO ₄	3,36 g		Phosphate (inorganic emissions to industrial soil)	
H ₂ O	1109,3 g		sewage sludge (waste water processing) - waste for disposal	
Sludge chlor+ethan.	1,34 g			
	96,06			
PHAs	0,027 g		PHAs product_D.S. (Valuable Substances- materials- plastics)	
Filters GFC	0,000159 kg		paper fibers (waste for recovery)	Filters GFC

Εικόνα 30: Δεδομένα εισόδου και εξόδου για τη διεργασία εξαγωγής PHAs.

Παραδοχές

- Το τριχλωρομεθάνιο (χλωροφόρμιο) εισάχθηκε στο σύστημα από τη βάση δεδομένων του Sima Pro. Για την δημιουργία της εισροής αυτής, ενώσεις με ποσότητες με $<10^{-6}$ δεν εισάχθηκαν, καθώς το περιβαλλοντικό αντίκτυπό τους θεωρείται αμελητέο.
- Το χλωροφόρμιο και η αιθανόλη εξαγονται από το σύστημα ως ένα διάλυμα.

4.1.6 Αναλυτικές μέθοδοι

- ✓ Προσδιορισμός ολικών στερεών (Total Solids, TS)

Καλά αναμειγμένη ποσότητα δείγματος εξατμίζεται σε προζυγισμένη κάψα και ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 105 °C για 24 ώρες. Κατόπιν αφήνεται να κρυώσει εντός ξηραντήρα για χρονικό διάστημα 30 λεπτών. Η αύξηση του βάρους σε σχέση με αυτό της άδειας κάψας αντιπροσωπεύει τα Ολικά Στερεά. Ο υπολογισμός τους πραγματοποιείται εφαρμόζοντας την παρακάτω σχέση:

$$\text{Ολικά στερεά (g/L)} = (A - B) / V * 1000$$

Όπου:

A: Το αρχικό βάρος της κάψας με το αποξηραμένο υπόλειμμα από τους 105 °C (mg),

B: Το αρχικό βάρος της κάψας (mg) και

V: Ο όγκος του δείγματος (mL).

- ✓ Προσδιορισμός πτητικών στερεών (Volatile Solids, VS)

Το αποξηραμένο υπόλειμμα μαζί με την κάψα από την προηγούμενη μέθοδο με τα Ολικά Στερεά (TS) αναφλέγεται μέχρι σταθερού βάρους στους 550 °C για 5 ώρες. Κατόπιν, η κάψα αφήνεται να κρυώσει εντός ξηραντήρα για χρονικό διάστημα 30 λεπτών και τα υπόλοιπα στερεά αντιπροσωπεύουν τα Μη Πτητικά Στερεά (Fixed Solids, FS), ενώ το βάρος που χάνεται κατά την ανάφλεξη είναι τα Πτητικά Στερεά (Volatile Solids, VS). Ο προσδιορισμός τους προσφέρει μια προσέγγιση της ποσότητας της οργανικής ύλης που εμπεριέχεται στο στερεό κλάσμα της ενεργού ιλύος, και πραγματοποιείται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\text{Πτητικά Στερεά (g/L)} = (A - \Gamma) / V * 1000$$

Όπου:

A: Το αρχικό βάρος της κάψας με το αποξηραμένο υπόλειμμα από τους 105 °C (mg),

Γ: Το αρχικό βάρος της κάψας με το αποξηραμένο υπόλειμμα από τους 550 °C (mg) και

V: Ο όγκος του δείγματος (ml).

- ✓ Προσδιορισμός ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS)

Ολικά Αιωρούμενα Στερεά χαρακτηρίζονται τα μη διηθούμενα στερεά. Για τον προσδιορισμό τους, γνωστή ποσότητα όγκου επαρκώς αναμειγμένου δείγματος διηθείται σε προζυγισμένο φίλτρο αφού φυσικά το ίδιο έχει τοποθετηθεί σε πυραντήριο για διάρκεια περίπου 15 λεπτά και έχει τεθεί εντός ξηραντήρα για να κρυώσει πλήρως. Έπειτα, το υλικό που κατακρατείται στον ηθμό ξηραίνεται μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο στους 105 °C για 24 ώρες. Η αύξηση του βάρους του ηθμού αντιπροσωπεύει τα ολικά αιωρούμενα στερεά και προσδιορίζεται ως εξής:

$$\text{Ολικά αιωρούμενα στερεά (mg/ml)} = (A - B) / V * 1000$$

Όπου:

A: Το αρχικό βάρος του φίλτρου με το αποξηραμένο υπόλειμμα από τους 105 °C (mg),

B: Το αρχικό βάρος του φίλτρου (mg) και

V: Ο όγκος του δείγματος (mL).

- ✓ Προσδιορισμός πτητικών αιωρούμενων στερεών (Volatile Suspended Solids, VSS)

Τα Πτητικά Αιωρούμενα Στερεά αποτελούν το κλάσμα των ολικών αιωρούμενων στερεών, το οποίο αναφλέγεται στους 550 °C. Για τον προσδιορισμό τους, σε συνέχεια της προηγούμενης διαδικασίας, το φίλτρο στο οποίο έχουν κατακρατηθεί τα ολικά αιωρούμενα στερεά, πυρακτώνεται, μέχρι σταθερού βάρους σε πυραντήριο στους 550 °C για 5 ώρες και κατόπιν αφήνεται να κρυώσει πλήρως εντός ξηραντήρα. Η μείωση του βάρους του φίλτρου αντιστοιχεί στα πτητικά αιωρούμενα στερεά:

$$\text{Πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)} = (A - \Gamma) / V * 1000$$

Όπου:

A: Το αρχικό βάρος του φίλτρου με το αποξηραμένο υπόλειμμα από τους 105 °C (mg),

Γ: Το αρχικό βάρος του φίλτρου με το αποξηραμένο υπόλειμμα από τους 550 °C (mg) και

V: Ο όγκος του δείγματος (ml).



Εικόνα 31: Φούρνος μέτρησης TS, TSS (αριστερά). Φούρνος μέτρησης VS, VSS (δεξιά).

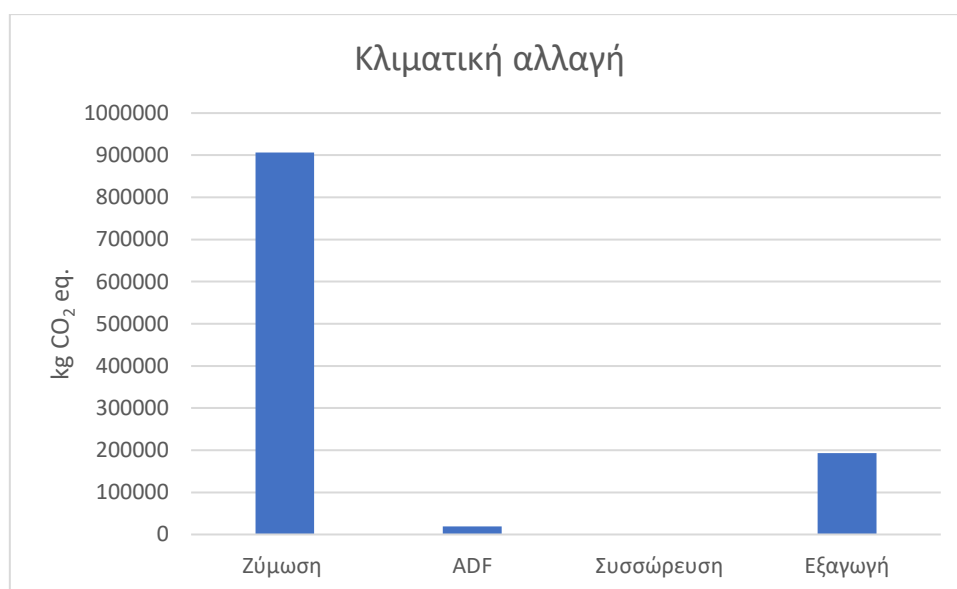
✓ Προσδιορισμός VFAs, TN, NH₄-N, PO₄-P, COD και TOC

Για την ανάλυση των VFAs, TN, NH₄-N, PO₄-P, διαλυμένου COD και TOC, τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν στις 3,500 rpm για 10 λεπτά και διηθήθηκαν υπό κενό με φίλτρα διαμέτρου πόρων 1,2μm και 0,45μm. Αραίωση πραγματοποιήθηκε όπου ήταν απαραίτητο. Η ανάλυση των VFAs, NH₄⁺-N, PO₄⁻-P και του διαλυμένου COD έγινε φασματοφωτομετρικά με τη βοήθεια του φασματοφωτόμετρου Pharo 300. Η ανάλυση TOC και TN πραγματοποιήθηκε στον αναλυτή ολικού άνθρακα Shimadzu Ver.1.08.00. Για την μέτρηση του ολικού COD και του TP, δεν πραγματοποιήθηκε διήθηση και τα δείγματα αναλύθηκαν απευθείας στο φασματοφωτόμετρο.

5 Εκτίμηση επιπτώσεων και ερμηνεία αποτελεσμάτων

Οι επιπτώσεις της μελέτης κύκλου ζωής εκτιμήθηκαν με χρήση της μεθόδου CML, 2001 του Sphera. Οι κατηγορίες επιπτώσεων που θα αναλυθούν είναι η κλιματική αλλαγή, η οξίνιση, ο ευτροφισμός, η τοξικότητα για άνθρωπο και η εξάντληση πόρων, ορυκτών και μεταλλευμάτων. Στο πρώτο μέρος, παρουσιάζεται το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της συνολικής διεργασίας παραγωγής PHAs ως προς την κάθε κατηγορία επιπτώσεων ξεχωριστά. Για το στάδιο της ζύμωσης επιλέχθηκε το βέλτιστο πείραμα που ήταν το τρίτο, λαμβάνοντας υπόψιν την βέλτιστη απόδοση παραγωγής VFA ως προς την περιεκτικότητα σε στερεά.

5.1 Ανάλυση περιβαλλοντικών επιπτώσεων των επιμέρους σταδίων παραγωγής PHAs

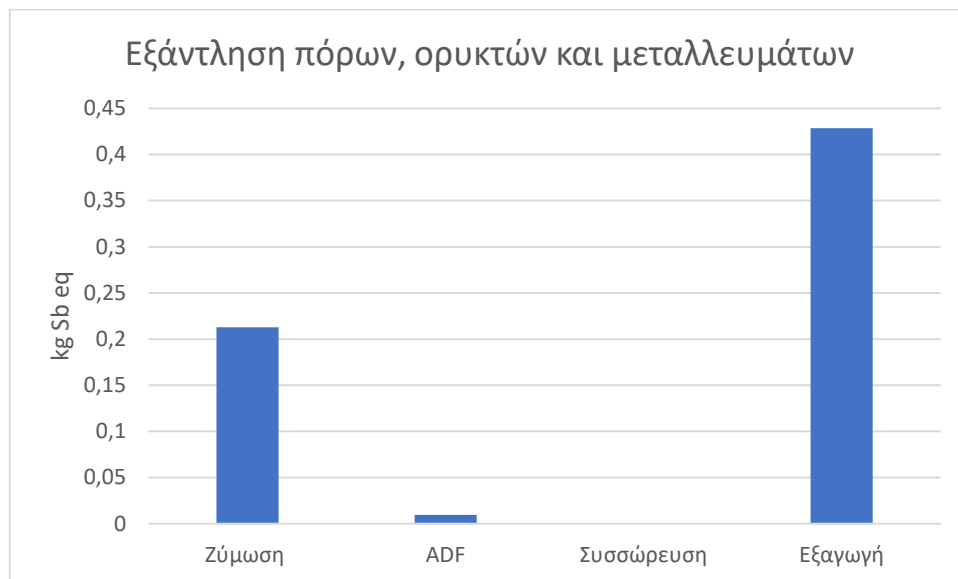


Εικόνα 32: Συμμετοχή των σταδίων παραγωγής βιοπλαστικών στην κλιματική αλλαγή.

Ως προς την κλιματική αλλαγή σύμφωνα με την Εικόνα 32 παρατηρείται ότι τη μεγαλύτερη επίδραση παρουσιάζει η διεργασία της ζύμωσης με 906.342 kg CO₂ eq. κι ακολουθεί η εξαγωγή του βιοπολυμερούς με τιμή 193.300 kg CO₂ eq. Αυτό οφείλεται τόσο στο στάδιο της ζύμωσης όσο και σε αυτό της εξαγωγής στην κατανάλωση της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται. Στη ζύμωση ο παράγοντας που καταναλώνει τα μεγαλύτερα ποσά ενέργειας είναι η θέρμανση, καθώς το σύστημα διατηρείται στους 35°C για 10 ημέρες. Όσον αφορά την εξαγωγή, ο παράγοντας που επηρεάζει εντονότερα την ενεργειακή κατανάλωση είναι η λυοφιλίωση.

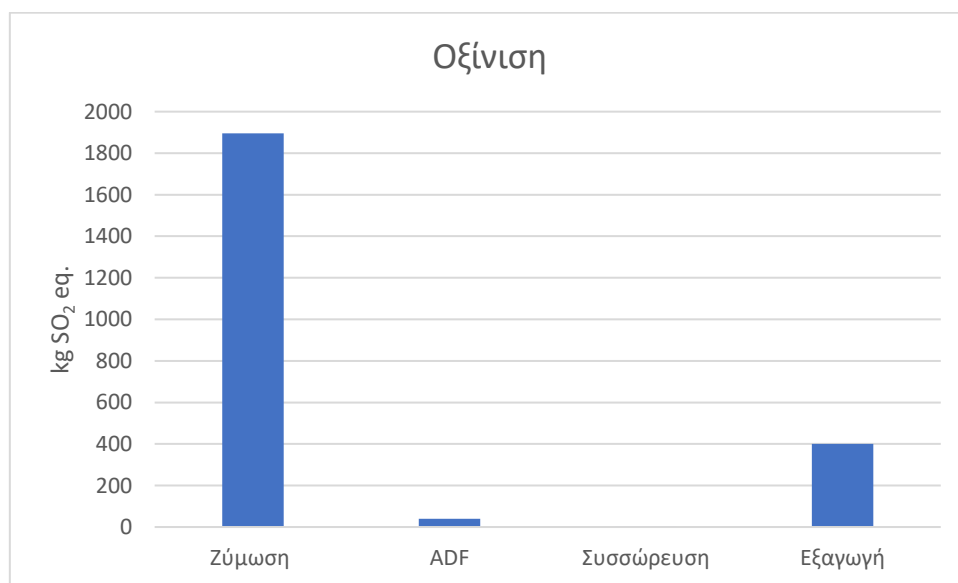
Η διεργασία ADF παρατηρείται ότι έχει μικρό αντίκτυπο στην κλιματική αλλαγή (18.899 kg CO₂ eq) σε σχέση με τις δύο προηγούμενες και λόγω της περιορισμένης κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας. Η συσσώρευση της βιομάζας έχει ελάχιστο περιβαλλοντικό αντίκτυπο στην υπερθέρμανση του πλανήτη (115,25 kg CO₂ eq). Είναι μια διεργασία στην οποία δεν προστίθενται χημικά, παρά μόνο απαιτείται ένα μικρό ποσό ηλεκτρικής ενέργειας για την υλοποίηση της, το οποίο όπως φαίνεται δεν έχει αρνητικό αντίκτυπο.

Σε σύγκριση με τους άλλους δείκτες εκτίμησης επιπτώσεων παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο από την παραγωγή βιοπλαστικών εμφανίζεται στην κλιματική αλλαγή.



Εικόνα 33: Συμμετοχή των σταδίων παραγωγής βιοπλαστικών στην εξάντληση πόρων, ορυκτών και μεταλλευμάτων.

Στην εξάντληση των πόρων, ορυκτών και μεταλλευμάτων φαίνεται από την Εικόνα 33 ότι η εξαγωγή του PHA έχει το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο με τιμή 0,42 kg Sb eq. Αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στη απαίτηση ηλεκτρικής ενέργειας και σε πολύ μικρό ποσοστό στην αιθανόλη που εισάγεται στο σύστημα. Ακολουθεί η διεργασία της ζύμωσης, η οποία επιδρά κατά 0,21 kg Sb eq. κι προκύπτει κι εδώ από την ενεργειακή κατανάλωση. Η διεργασία ADF έχει ακόμα μικρότερη τιμή (0,009 kg Sb eq.) και η συσσώρευση βιομάζας σχεδόν μηδενική. Σε σύγκριση όμως με τις άλλες κατηγορίες επιπτώσεων, συμπεραίνουμε ότι η παραγωγή των PHAs επηρεάζει σε μικρότερο βαθμό την εξάντληση αβιοτικών πόρων, καθώς έχει χαμηλότερες τιμές.



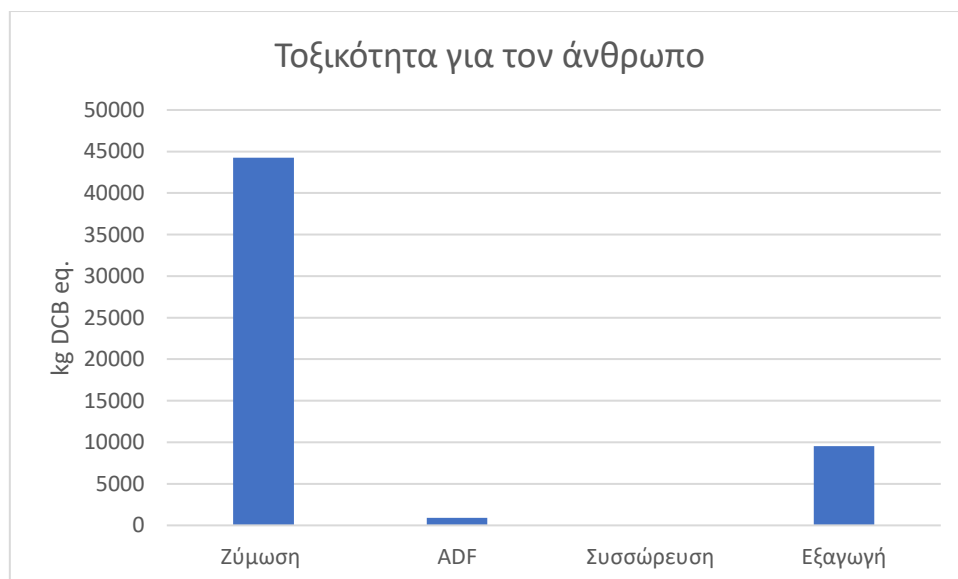
Εικόνα 34: Συμμετοχή των σταδίων παραγωγής βιοπλαστικών στην οξίνιση.

Στην Εικόνα 34 παρατηρείται ότι η ζύμωση έχει την μεγαλύτερη επίδραση στην οξίνιση με τιμή 1.895,7 kg SO₂ eq., η οποία προκαλείται κυρίως από την ενεργειακή κατανάλωση. Αμέσως μετά ακολουθεί η διεργασία της εξαγωγής με τιμή 401,04 kg SO₂ eq., της οποίας η τιμή οφείλεται κι εδώ στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας. Η διεργασία ADF έχει πολύ μικρή επιρροή στην οξίνιση της τάξεως 39,33 kg SO₂ eq. και η συσσώρευση ακόμα μικρότερη (0,24 kg SO₂ eq.).



Εικόνα 35: Συμμετοχή των σταδίων παραγωγής βιοπλαστικών στον ευτροφισμό.

Όσον αφορά τον ευτροφισμό, η μόνη διεργασία που φαίνεται από την Εικόνα 35 να έχει περιβαλλοντικό αντίκτυπο είναι αυτή της εξαγωγής των PHAs. Αυτό οφείλεται στις εκροές της διεργασίας της εξαγωγής κι έχει τιμή 124.493 kg Phosphate eq. Οι υπόλοιπες διεργασίες παρατηρείται ότι δεν έχουν σημαντική συμβολή στον ευτροφισμό με τη ζύμωση να ακολουθεί με τιμή 171,4 kg Phosphate eq., η ADF με τιμή 11,84 kg Phosphate eq. και τέλος η συσσώρευση με τιμή μικρότερη από 0,03 kg Phosphate eq.



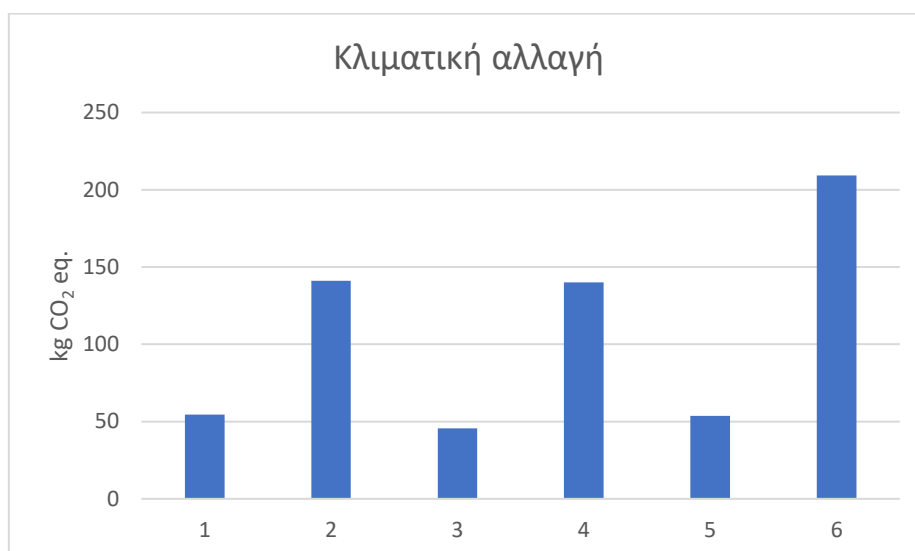
Εικόνα 36: Συμμετοχή των σταδίων παραγωγής βιοπλαστικών στην τοξικότητα για τον άνθρωπο.

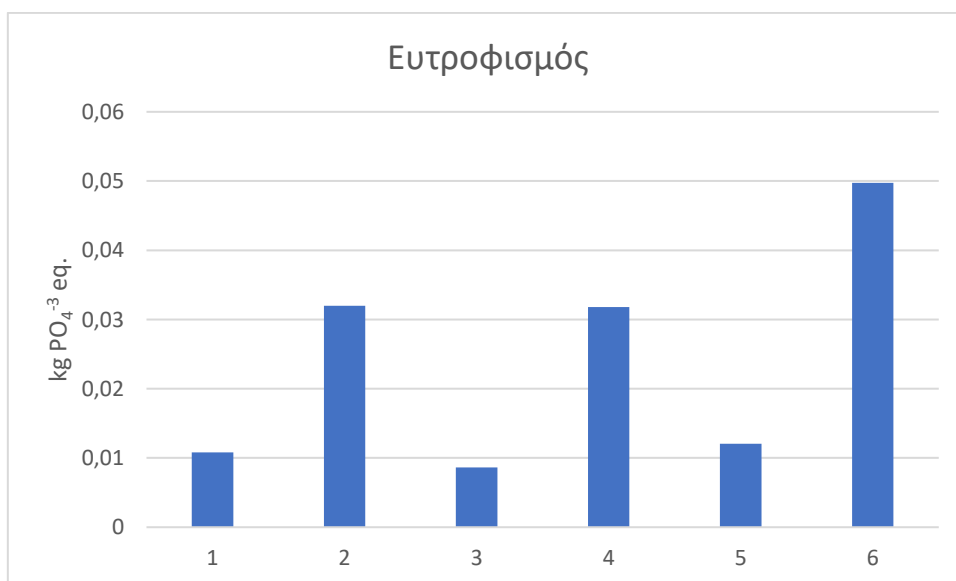
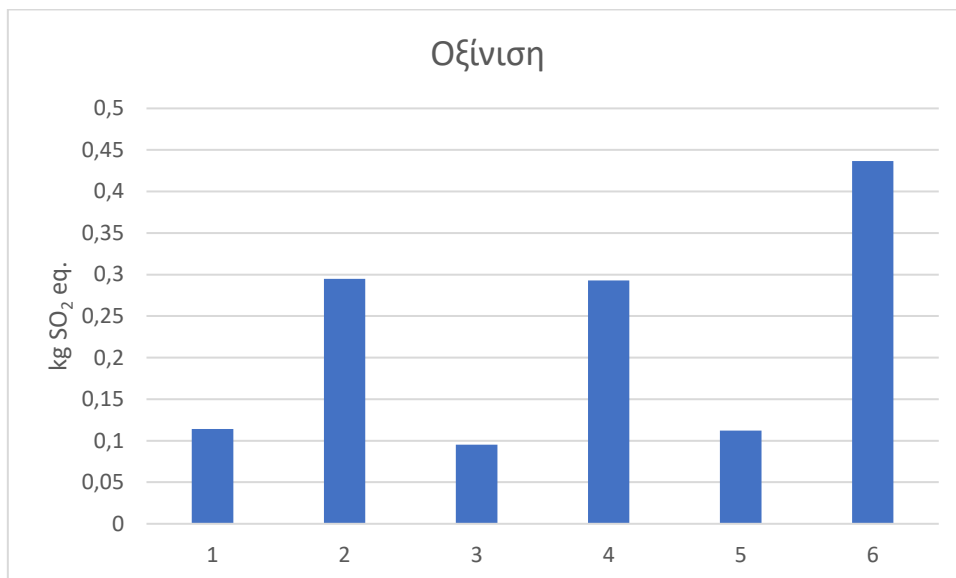
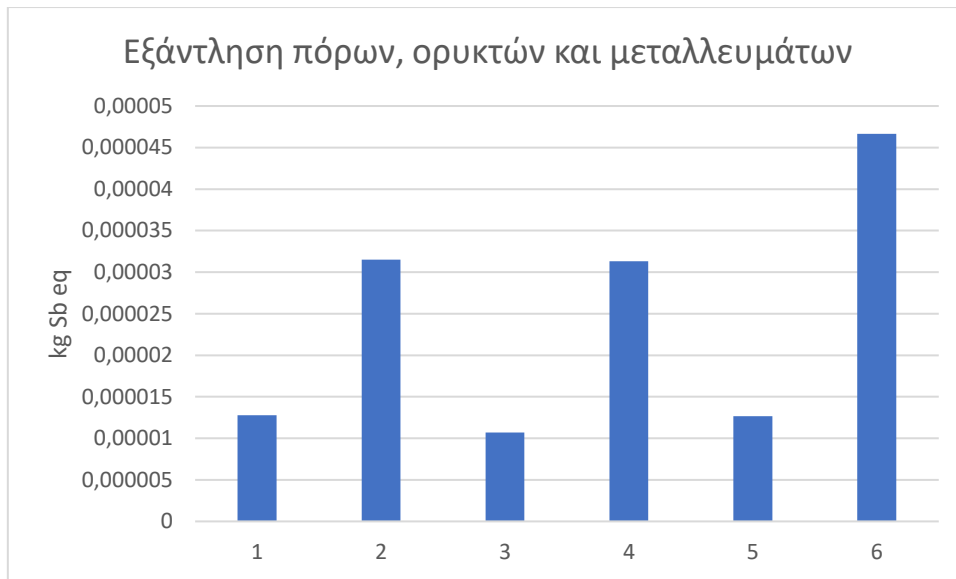
Τέλος, τοξικότητα για τον άνθρωπο συμβάλει κυρίως η διεργασία της ζύμωσης με τιμή 44.249 kg DCB eq. Και σε αυτή την περίπτωση, στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας οφείλεται η επίδρασή της. Ακολουθεί η εξαγωγή του βιοπολυμερούς που συμβάλει με τιμή 9.521 kg DCB eq. στην τοξικότητα για τον άνθρωπο. Η διεργασία ADF έχει αντίκτυπο 924 kg DCB eq. και τέλος η συσσώρευση 5,64 kg DCB eq.

5.2 Ανάλυση περιβαλλοντικών επιπτώσεων των συνθηκών ζύμωσης

Η ΑΚΖ των σταδίων της διεργασίας παραγωγής PHAs έδειξε ότι σε όλους τους δείκτες εκτίμησης επιπτώσεων, στη διεργασία της ζύμωσης και της εξαγωγής του βιοπολυμερούς εντοπιζόταν το μεγαλύτερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Συνεπώς, μελετήθηκε περαιτέρω η διεργασία της ζύμωσης και έγινε ΑΚΖ όλων των υπόλοιπων πειραμάτων για να εντοπιστούν ποιοι παράμετροι ευθύνονται περισσότερο στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Αρχικά, παρατηρείται ότι τα διαγράμματα της εκτίμησης των επιπτώσεων είναι πανομοιότυπα (Εικόνα 37), διότι οι παράμετροι που μελετώνται είναι οι ίδιοι, απλώς μεταβάλλονται οι τιμές τους. Έτσι, ανάλογα με την κατηγορία εκτίμησης επιπτώσεων, οι διαφοροποιήσεις είναι αναλογικές.







Εικόνα 37: Συμμετοχή των πειραμάτων οξεοπαραγωγικής ζύμωσης διατροφικών αποβλήτων στην κλιματική αλλαγή (α), στην εξάντληση πόρων, ορυκτών και μεταλλευμάτων (β), στην οξίνιση (γ), στον ευτροφισμό (δ) και στην τοξικότητα για τον άνθρωπο (ε).

Μελετώντας ένα από τα διαγράμματα εκτίμησης επιπτώσεων η πιο εμφανής παρατήρηση είναι ότι χαμηλότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο παρουσιάζουν το πρώτο, το τρίτο και το πέμπτο πείραμα. Σύμφωνα με τις παραμέτρους λειτουργίας, η διαφοροποίηση τους σε σχέση με τα υπόλοιπα τρία πειράματα είναι η θερμοκρασία. Το πρώτο, το τρίτο και το πέμπτο πείραμα πραγματοποιήθηκε στους 35 °C, ενώ τα άλλα τρία στους 55 °C. Αυτό υποδεικνύει ότι η θερμοκρασία παίζει τον πιο καθοριστικό ρόλο στο περιβαλλοντικό αντίκτυπο, καθώς συνδέεται άμεσα με την ενεργειακή κατανάλωση.

Από αυτά τα τρία, το χαμηλότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο παρουσιάζει το 3^ο πείραμα, ακολουθεί το 1^ο κι έπειτα το 5^ο. Όσον αφορά την απόδοση των πειραμάτων το 3^ο έχει τη βέλτιστη παραγωγή VFAs (25.07%), ακολουθώντας το 5^ο με 23,61% και έπειτα το 1^ο με 21.75%. Συγκρίνοντας τα πειράματα τώρα σύμφωνα με την παράμετρο του χρόνου παρατηρείται ότι το 3^ο διεξάχθηκε σε 10 ημέρες, το 5^ο σε 13 και το 1^ο σε 12. Από αυτό συνεπάγεται ότι ο χρόνος παίζει καθοριστικότερο ρόλο σε σχέση με την απόδοση του πειράματος, καθώς το 1^ο πείραμα που έχει χαμηλότερη απόδοση, έχει χαμηλότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο σε σχέση με το 5^ο που έχει υψηλότερη απόδοση, διότι το 1^ο πραγματοποιείται σε λιγότερες ημέρες. Άρα, η δεύτερη σημαντικότερη παράμετρος που επηρεάζει το περιβαλλοντικό αντίκτυπο είναι ο χρόνος. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην απαίτηση ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς όσες περισσότερες ημέρες διαρκούσε το πείραμα, τόση περισσότερη ενέργεια καταλάωνε ο επωαστήρας για την λειτουργία του.

Συγκρίνοντας τα δύο τελευταία πειράματα που είχαν το ίδιο ποσοστό στερεών (TS= 2,5%) με όλα τα υπόλοιπα που είχαν TS= 5% συμπεραίνεται ότι η περιεκτικότητα σε στερεά δεν επηρεάζει το περιβαλλοντικό αντίκτυπο, καθώς δεν εντοπίζεται κάποια διαφοροποίηση των τελευταίων δύο με τα υπόλοιπα.

Όσον αφορά το pH, όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε βασικές συνθήκες (pH: 8-10), καθώς από βιβλιογραφική μελέτη προέκυψε ότι αυτές είναι οι ιδανικές για την βέλτιστη ανάπτυξη των πτητικών λυταρών οξέων. Στο 1^ο πείραμα το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 10, στο 2^ο στην τιμή 8 και σε όλα τα υπόλοιπα ήταν ίσο με 9. Σύμφωνα με τα διαγράμματα της εκτίμησης των επιπτώσεων, δεν υπάρχει μια σαφής διαφοροποίηση των πρώτων δύο σε

σχέση με τα υπόλοιπα, οπότε συμπεραίνεται ότι η παράμετρος του pH δεν επηρεάζει το περιβαλλοντικό αντίκτυπο.

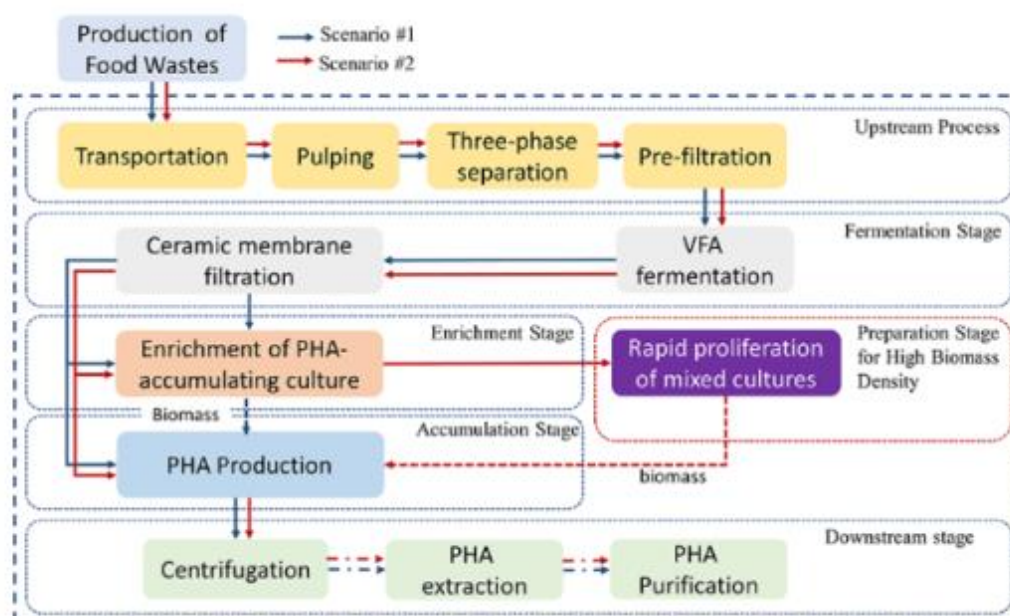
Επίσης, όσον αφορά την απόδοση του συστήματος παραγωγής VFAs ως προς την περιεκτικότητα σε στερεά, το 6^ο πείραμα είχε την δεύτερη υψηλότερη απόδοση. Όμως επειδή διεξάχθηκε σε υψηλή θερμοκρασία (55 °C) και για μεγάλο χρονικό διάστημα, το μεγαλύτερο μάλιστα, (21 ημέρες), φαίνεται από τα διαγράμματα, ότι έχει το μέγιστο περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Αυτή είναι άλλη μια παρατήρηση που επαληθεύει τη θεώρηση ότι η θερμοκρασία και ο χρόνος είναι οι σημαντικότερες παράμετροι. Και οι δύο αφορούν την ενεργειακή κατανάλωση, που όπως προέκυψε από την μελέτη AKZ είναι ο κυριότερος παράγοντας στον οποίο οφείλεται το περιβαλλοντικό αντίκτυπο της διεργασίας.

5.3 Σύγκριση επιπτώσεων πειραματικής και βιομηχανικής κλίμακας

Το σύστημα που μελετήθηκε, όπως έχει προαναφερθεί, αφορά πειραματική κλίμακα, η οποία δεν μπορεί να συγκριθεί με παραγωγή σε πολιτική ή και βιομηχανική κλίμακα.

Παρακάτω παρατίθεται μια μελέτη AKZ μιας πιλοτικής μονάδας για την παραγωγή PHAs από διατροφικά απόβλητα με χρήση μεικτής καλλιέργειας στην Τσιανγκσού της Κίνας, σύμφωνα με το άρθρο [49]. Στόχος αυτής της αντιπαράθεσης είναι ο εντοπισμός του περιβαλλοντικού αποτυπώματος από μία βιομηχανική παραγωγή βιοπλαστικών PHAs, η οποία πραγματοποιήθηκε με την ίδια μέθοδο.

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε είναι μια «από τη γέννηση στην πύλη» μελέτη με λειτουργική μονάδα 1kg παραγόμενου PHA. Τα όρια του συστήματος περιλαμβάνουν από την μεταφορά του διατροφικού απόβλητου μέχρι τον καθαρισμό του PHA. Συμπεριλαμβάνονται όλα τα ενδιάμεσα στάδια, όπως η προετοιμασία της πρώτης ύλης, η ζύμωση, η συσσώρευση της βιομάζας και τέλος η διαδικασία της εξαγωγής, όπως απεικονίζονται και στην Εικόνα 38. Η μελέτη αφορά τα αποτελέσματα εξαμήνης λειτουργίας.



Εικόνα 38: Διάγραμμα ροής παραγωγής PHAs [49].

Εξετάζονται 2 σενάρια, το πρώτο περιλαμβάνει τα προαναφερθείσα στάδια και το δεύτερο σενάριο περιλαμβάνει επιπλέον το στάδιο της ταχείας αναπαραγωγής, στο οποίο προστίθεται επιπλέον ποσότητα αμμωνιακών (NH₄⁺), ώστε να επιτευχθούν καταλληλότερες συνθήκες για βακτηριακή ανάπτυξη. Σε κάθε σενάριο πραγματοποιήθηκαν οι εναλλακτικές λύσεις 1 και 2, στις οποίες η ηλεκτρική ενέργεια παρεχόταν από μια μονάδα βιοαερίου.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται το περιβαλλοντικό αντίκτυπο των δύο σεναρίων μαζί με τις εναλλακτικές τους, όπως επίσης και το περιβαλλοντικό αντίκτυπο του συμβατικού πλαστικού PE, τα δεδομένα του οποίου ανακτήθηκαν από το λογισμικό του Sphera. Οι δείκτες που εκφράζουν τις επιπτώσεις είναι η κλιματική αλλαγή, η καταστροφή του όζοντος και ο δείκτης POFP (Photochemical Oxidant Formation) αναφέρεται στον φωτοχημικό σχηματισμό όζοντος. Ο δείκτης της τοξικότητας για τον άνθρωπο δεν καθορίστηκε, λόγω των μη ταξινομημένων αρνητικών επιδράσεων του πλαστικού που προέρχεται από ορυκτούς πόρους [49].

Πίνακας 4: Περιβαλλοντικό αποτύπωμα των τεσσάρων σεναρίων [49].

	GWP (kg CO ₂ eq.)	ODP (kg CFC-11 eq.)	POFP (kg NO _x eq.)
Σενάριο 1	70,2	7,22 x 10 ⁻⁴	1,26 x 10 ⁻¹
Σενάριο 2	51,8	7,06 x 10 ⁻⁴	9,17 x 10 ⁻²
Εναλλακτική 1	-2,46	7,12 x 10 ⁻⁴	1,79 x 10 ⁻²
Εναλλακτική 2	-0,20	6,98 x 10 ⁻⁴	1,51 x 10 ⁻²
PE πλαστικό (Sphera)	1,99	5,72 x 10 ⁻¹¹	0,0030

Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι τα κύρια στάδια που επηρέαζαν το περιβαλλοντικό αντίκτυπο ήταν η ζύμωση και η εξαγωγή. Θεωρείται ότι η παραγωγή βιοπλαστικών βιολογικής προέλευσης απαιτεί λιγότερη κατανάλωση ορυκτών πόρων σε σχέση με την παραγωγή πετροχημικών πλαστικών. Όμως, στην μελέτη αυτή φαίνεται ότι η παραγωγή βιοπλαστικών έχει σε όλους τους δείκτες υψηλότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο από την παραγωγή πολυαιθυλενίου [49].

Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία συμβάλει κατά 80%, που απαιτεί η παραγωγή των βιοπλαστικών. Με την εφαρμογή πράσινης ενέργειας στο σύστημα, μειώνονται όλοι σχεδόν οι δείκτες αν και ακόμα παραμένουν υψηλότεροι από αυτούς του PE. Έτσι περαιτέρω μείωση της ηλεκτρικής κατανάλωσης για κάθε κιλό παραγόμενου PHA μελλοντικά θα έχει θετική συνεισφορά σε όλους τους δείκτες επιπτώσεων [49].

6 Συμπεράσματα

Τα PHAs είναι πολυεστέρες βιολογικής προέλευσης, είναι πλήρως βιοαποικοδομήσιμοι και συνεπώς φιλικότεροι προς το περιβάλλον. Κερδίζουν ολοένα και περισσότερο ενδιαφέρον, διότι είναι βιοπλαστικά με ιδιότητες παρόμοιες με αυτών των συμβατικών πλαστικών από PET, ενώ συγχρόνως είναι μη τοξικά. Βιομηχανικά παράγονται ακόμα σε μικρό βαθμό και η τιμή τους είναι περίπου τέσσερις φορές υψηλότερη από εκείνη των συνθετικών πλαστικών. Συνεπώς, η ανάπτυξη οικονομικά αποδοτικών τεχνολογιών για την παραγωγή τους είναι κρίσιμη προκειμένου να γίνουν ανταγωνιστικότερα στην αγορά.

Σε αυτή τη διπλωματική μελετήθηκε η ανάλυση του κύκλου ζωής παραγωγής των PHA από διατροφικά απόβλητα και με τη χρήση μεικτής καλλιέργειας, με στόχο να προσδιοριστεί το περιβαλλοντικό αντίκτυπο της διεργασίας. Η μοντελοποίηση πραγματοποιήθηκε με χρήση του λογισμικού Sphera και οι δείκτες εκτίμησης επιπτώσεων με τη μέθοδο CML 2001. Τα δεδομένα προέρχονταν από πειραματικές μετρήσεις και για την μοντελοποίηση τους έγιναν ορισμένες παραδοχές.

Η παραγωγή διεξάχθηκε σε τέσσερα στάδια. Αρχικά λαμβάνει χώρα η οξεοπαραγωγική ζύμωση, έπειτα το αεροδυναμικό σύστημα τροφοδοσίας (ADF), ακολουθείται η συσσώρευση της βακτηριακής βιομάζας και τέλος λαμβάνει χώρα η εξαγωγή του βιοπολυμερούς. Η μελέτη αυτή αποτελεί μια «γέννηση στην πύλη» μελέτη για την παραγωγή 1kg PHA.

Σύμφωνα με σχετική βιβλιογραφία για την ανάλυση του κύκλου ζωής παραγωγής βιοπλαστικών, επιλέχθηκαν οι εξής δείκτες, που αντιπροσωπεύουν αντίστοιχες κατηγορίες περιβαλλοντικών επιπτώσεων:

- Κλιματική αλλαγή (Global Warming Potential, GWP)
- Εξάντληση πόρων, ορυκτών και μεταλλευμάτων (Abiotic Depletion Potential, ADP)
- Οξίνιση (Acidification, AP)
- Ευτροφισμός (Eutrophication, EP)
- Τοξικότητα για τον άνθρωπο (Human Toxicity, HTP)

Παρατηρήθηκε ότι στον δείκτη της κλιματικής αλλαγής παρουσιάζεται το υψηλότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Συγκεκριμένα, από την συνολική διεργασία παραγωγής ενός κιλού βιοπλαστικών εκπέμπονται 1.118.657 kg CO₂ eq. Ο δεύτερος μεγαλύτερος δείκτης είναι αυτός του ευτροφισμού με τιμή 124.677 kg Phosphate eq. και ακολουθεί ο δείκτης της τοξικότητας για τον άνθρωπο με 54.700 kg DCB eq. Τέλος, μικρότερες συγκριτικά τιμές παρουσιάζουν η οξίνιση και η εξάντληση πόρων, ορυκτών και μεταλλευμάτων με τιμές 2.336 kg SO₂ eq. και 0,65 kg Sb eq. αντίστοιχα.

Ωστόσο, σε σχέση με την μελέτη AKZ της πιλοτικής εφαρμογής οι εκπομπές απέχουν παρασάγγας, όπως αναμενόταν. Στην πιλοτική εφαρμογή το περιβαλλοντικό αντίκτυπο της κλιματικής αλλαγής είναι 70,2 kg CO₂, ενώ στην συγκεκριμένη μελέτη ήταν λίγο πάνω από 1.000.000 kg CO₂.

Ένας από τους παράγοντες που επιφέρουν αυτή την απόκλιση, είναι η χρήση εργαστηριακού εξοπλισμού υπό περιορισμένη δυναμικότητα. Ενδεικτικά, στο στάδιο της συσσώρευσης της βακτηριακής βιομάζας η θεωρητική κατανάλωση ενέργειας της θερμαντικής πλάκας ανάδευσης υπολογίστηκε πολλαπλασιάζοντας την ισχύ επί το χρόνο λειτουργίας. Η παραδοχή αυτή δεν ανταποκρίνεται στην πραγματική τιμή κατανάλωσης, δεδομένου ότι: α)

ο εξοπλισμός δεν λειτούργησε υπό την μέγιστη θερμοκρασία και άρα υπό την μέγιστη ισχύ και β) τα θερμαντικά σώματα της πλάκας ανάδευσης ενεργοποιούνται διαλειπτόμενα και άρα η διάρκεια λειτουργία τους ήταν σημαντικά μικρότερη της υπολογιζόμενης. Συνεπώς, η πραγματικά καταναλωθείσα ηλεκτρική ενέργεια είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη της τιμής που χρησιμοποιήθηκε για την ΑΚΖ.

Επιπλέον, στο στάδιο ζύμωσης χρησιμοποιήθηκε επωαστήρας χωρητικότητας 20 φιαλών, για την επώαση δείγματος σε μία φιάλη. Και σε αυτήν την περίπτωση, η αναλογισθείσα κατανάλωση ενέργειας αντιστοιχεί στο 1/20 της θεωρητικής που χρησιμοποιήθηκε στην ΑΚΖ.

Αντίστοιχα σφάλματα εισέρχονται σε όλες τις πειραματικές διεργασίες, αυξάνοντας σημαντικά τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε σχέση με τη βιομηχανική εφαρμογή. Η κατανόηση των προβλημάτων της μεγέθυνσης κλίμακας είναι εξαιρετικά σημαντική, διότι οι βιοδιεργασίες σπανίως συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο σε μεγάλης κλίμακας ζυμωτήρες και σε μικρής κλίμακας εργαστηριακό εξοπλισμό. Επιπλέον, στις βιομηχανικές διεργασίες χρησιμοποιούνται μέσα καλλιέργειας πλούσια σε θρεπτικά συστατικά, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεγάλης ποσότητας βιομάζας, γεγονός που οδηγεί σε αυξημένες αποδόσεις και μικρότερες επιπτώσεις. Τέλος, σε πιλοτικές εφαρμογές γίνεται ανακύκλωση ορισμένων εκροών, πράγμα που δεν ήταν εφικτό στην πειραματική διεργασία.

Από την ΑΚΖ προέκυψε ότι το μεγαλύτερο μέρος των ρύπων που διαμορφώνουν τους δείκτες μέτρησης παράγεται από τη διεργασία της ζύμωσης και της εξαγωγής. Αυτό και στις δύο περιπτώσεις οφείλεται στην ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνουν οι διεργασίες. Στη ζύμωση η παραμονή στον επωαστήρα απαιτεί την περισσότερη ενέργεια και στην εξαγωγή η λυοφιλίωση. Έτσι, παρόλο που υπάρχει απόκλιση του περιβαλλοντικού αντικτύπου από την πειραματική και τη βιομηχανική μελέτη, η ΑΚΖ υποδεικνύει και στις δύο περιπτώσεις ότι τα στάδια που προκαλούν το περισσότερο περιβαλλοντικό φορτίο είναι αυτό της ζύμωσης και αυτό της εξαγωγής.

Σε επόμενο στάδιο, μελετήθηκε περαιτέρω η διεργασία της ζύμωσης και πραγματοποιήθηκαν έξι πειράματα, στα οποία έγινε βελτιστοποίηση των παραμέτρων. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν ο χρόνος, η θερμοκρασία, η περιεκτικότητα σε στερεά και το pH. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι ο παράγοντας με την μεγαλύτερη συμβολή στο περιβαλλοντικό αποτύπωμα είναι η θερμοκρασία κι έπειτα ο χρόνος. Και οι δύο παράγοντες σχετίζονται άμεσα με την ενεργειακή κατανάλωση, καθώς σε όσο υψηλότερη θερμοκρασία διεξάγεται η ζύμωση και για όσο περισσότερο χρόνο κρατήσει το πείραμα, άρα και η παραμονή στον επωαστήρα, τόσο μεγαλύτερα ποσά ηλεκτρικής ενέργειας καταναλώνονται.

Η ΑΚΖ ενός προϊόντος ή μιας διεργασίας αποτελεί επιπλέον ένα απαραίτητο εργαλείο από το οποίο παράγεται η Περιβαλλοντική Δήλωση Προϊόντος (ΠΔΠ). Η Περιβαλλοντική Δήλωση Προϊόντος (Environmental Product Declaration -EPD) είναι μια λεγόμενη περιβαλλοντική δήλωση τύπου III που συμμορφώνεται με το πρότυπο ISO 14025. Παράγεται βάσει υπολογισμών ΑΚΖ και παρέχει μια ποσοτική βάση για τη σύγκριση προϊόντων και υπηρεσιών και χρησιμοποιείται ως μια μέθοδος για την πιστοποίηση ενός προϊόντος [50].



Εικόνα 39: Πιστοποίηση EPD [52].

Μια ΠΔΠ περιλαμβάνει τα αποτελέσματα της ΑΚΖ, μια κατάλληλη περιγραφή του προϊόντος, τις παραδοχές που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη ΑΚΖ για τα διάφορα στάδια του κύκλου ζωής και τους κανόνες υπολογισμού που χρησιμοποιήθηκαν. Όμως, σε σύγκριση με μια μελέτη ΑΚΖ, η οποία συχνά περιέχει εμπιστευτικά στοιχεία της εταιρείας, μια ΠΔΠ δεν περιέχει ευαίσθητες πληροφορίες σχετικά με το προϊόν, όπως την ακριβή συνταγή του προϊόντος ή λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με τις διαδικασίες παραγωγής [51].

Στόχος της είναι η ενημέρωση και η επικοινωνία με τα ενδιαφερόμενα μέρη σχετικά με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις ενός προϊόντος. Προσδίδει αξιοπιστία στις πληροφορίες και, ως εκ τούτου, είναι κατάλληλη για την ανάθεση δημοσίων συμβάσεων. Μια ΠΔΠ παρέχεται συνήθως από τον κατασκευαστή του προϊόντος και πρέπει να επαληθεύεται από ανεξάρτητο εμπειρογνώμονα, ενώ έχει ισχύ 5 ετών [51].

Συμπερασματικά, το LCA είναι ένα εργαλείο, το οποίο σε ένα πολυπαραμετρικό σύστημα, όπως αυτό που μελετήθηκε, υποδεικνύει το περιβαλλοντικό αντίκτυπο για κάθε κατηγορία επιπτώσεων και εντοπίζει τα σημεία αιχμής και τις παραμέτρους από τις οποίες προκαλούνται. Έτσι, βοηθά στον σχεδιασμό και στην βελτιστοποίηση ενός συστήματος. Συνδυαστικά με παράγοντες, όπως το κόστος και δεδομένα επιδόσεων παρέχει πληροφορίες για την βέλτιστη επιλογή ενός προϊόντος ή μιας διαδικασίας.

7 Βιβλιογραφία

- [1] Φουσκάκης, Γ. (2020). Συγκριτική μελέτη αποδόσεων και ιδιοτήτων βιοπλαστικών από συνθετικά μέσα και σακχαρούχα απόβλητα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διπλωματική Εργασία.
- [2] <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/how-is-plastic-made.aspx>
- [3] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/global-plastics-market>
- [4] Ioannis. Bakas, Ricardo. Fernández, Almut. Reichel, Xenia. Trier, Bastian. Zeiger, and European Environment Agency., Plastics, the circular economy and Europe's environment: a priority for action.
- [5] <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/#main-content>
- [6] CIEL, (2022). A case for decreasing plastic production to reduce the European Union's dependence on fossil fuels and Russia. Executive Summary.
- [7] Plastics-the Facts 2022, OCTOBER 2022.
<https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>
- [8] Ζησιμοπούλου, Σ. (2016). Διηλεκτρικές ιδιότητες σύνθετων πολυμερών: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διπλωματική Εργασία.
- [9] WWF. (2020). Μέτρα πολιτικής για τα πλαστικά στην Ελλάδα. Έκθεση https://wwfeu.awsassets.panda.org/downloads/wwf_plasticreportfinal.pdf
- [10] <https://www.europarl.europa.eu/news/el/headlines/priorities/kukliki-oikonomia-kai-meiosi-apovliton/20181116STO19217/mikroplastika-piges-epiptoseis-luseis>
- [11] https://www.researchgate.net/figure/Overview-of-the-main-degradation-processes-and-the-fragmentation-of-plastic-items-in-the_fig5_324389587
- [12] European Commission. (2022). Communication from the commission to the European parliament, the council, the European economic and social committee of the regions: EU policy framework on biobased, biodegradable and compostable plastics, COM.
- [13] LEGISLATIVE TRAIN 03.2023. 1 NEW BOOST FOR JOBS, GROWTH AND INVESTMENT: STRATEGY ON PLASTICS IN THE CIRCULAR ECONOMY-2017, ACTION PLAN FOR THE CIRCULAR ECONOMY SUB-PACKAGE CONTENT.
- [14] European Commission-Press release. (2022). European Green Deal: Putting an end to wasteful packaging, boosting reuse and recycling.
https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_22_7155
- [15] WWF. (2022). Νόμος για τα πλαστικά μίας χρήσης, έκθεση Αξιολόγησης.
https://wwfeu.awsassets.panda.org/downloads/ekthesi_axiologisis_nomos_plastika_mias_x_risis.pdf

- [16] Kunarbekova, M., Shynzhyrbai, K., Mataev, M., Bexeitova, K., Kudaibergenov, K., Sailaukhanuly, Ye., Azat, S., Askaruly, K., Tuleshov, Ye., Zhantikeev, S. U., & Ybyraiykul, D. (2023). Biopolymers synthesis and application. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2023.02.367>
- [17] Mannina, G., Presti, D., Montiel-Jarillo, G., & Suárez-Ojeda, M. E. (2019). Bioplastic recovery from wastewater: A new protocol for polyhydroxyalkanoates (PHA) extraction from mixed microbial cultures. *Bioresource Technology*, 282, 361–369. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.037>
- [18] Ibrahim, S., Riahi, O., Said, S. M., Sabri, M. F. M., & Rozali, S. (2019). Biopolymers From Crop Plants. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11573-5>
- [19] <https://bioplasticseurope.eu/about>
- [20] The New Plastics Economy, Rethinking the future of plastics: Ellen Macarthur Foundation
<https://ellenmacarthurfoundation.org/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics>
- [21] Σιεττού, Φ., (2022). Ανάλυση κύκλου ζωής σε βιοπλαστικά προϊόντα. ΠΜΣ Βιοοικονομία Κυκλική Οικονομία Βιώσιμη Ανάπτυξη: Πανεπιστήμιο Πειραιώς.
- [22] Boisseaux, P., Hopkinson, P., Santillo, D., Smith, C., Garmulewicz, A., Powell, Z., & Galloway, T. (2023a). Environmental safety of second and third generation bioplastics in the context of the circular economy. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 256, 114835. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.114835>
- [23] Spierling, S., Knüpfner, E., Behnsen, H., Mudersbach, M., Krieg, H., Springer, S., Albrecht, S., Herrmann, C., & Endres, H. J. (2018). Bio-based plastics - A review of environmental, social and economic impact assessments. *Journal of Cleaner Production*, 185, 476–491. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.014>
- [24] <https://bioplasticsnews.com/2018/09/12/bioplastic-feedstock-1st-2nd-and-3rd-generations/>
- [25] Τριανταφυλλοπούλου, Σ. Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερικά υλικά: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Διατμητικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών.
- [26] https://www.researchgate.net/figure/The-division-of-biodegradable-polyesters_fig1_350826283
- [27] Malamis, S., & Haralambous, K.-J. (n.d.). Polyhydroxyalkanoates (PHAs) from Household Food Waste: Research Over the Last Decade. <https://www.researchgate.net/publication/348479675>
- [28] <http://www.bio-on.it/what.php?lin=inglese>
- [29] Strazzer, G., Battista, F., Garcia, N. H., Frison, N., & Bolzonella, D. (2018). Volatile fatty acids production from food wastes for biorefinery platforms: A review. *Journal of Environmental Management*, 226, 278–288. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.039>

- [30] Reis, M. A. M., Serafim, L. S., Lemos, P. C., Ramos, A. M., Aguiar, F. R., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2003). Production of polyhydroxyalkanoates by mixed microbial cultures. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 25(6), 377–385. <https://doi.org/10.1007/s00449-003-0322-4>
- [31] Serafim, L. S., Lemos, P. C., Albuquerque, M. G. E., & Reis, M. A. M. (2008). Strategies for PHA production by mixed cultures and renewable waste materials. In *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 81, Issue 4, pp. 615–628). <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1757-Υ>
- [32] <https://www.phantm.com/a-brief-history-of-pha>
- [33] Χριστοφή, Α. (2020). Αναερόβια χώνευση υπολείμματος αλκοολικής ζύμωσης οργανικών αποβλήτων ζυθοποιίας και βιομηχανίας επεξεργασίας πατάτας: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διπλωματική Εργασία.
- [34] Garcia-Aguirre, J., Aymerich, E., González-Mtnez. de Goñi, J., & Esteban-Gutiérrez, M. (2017). Selective VFA production potential from organic waste streams: Assessing temperature and pH influence. *Bioresource Technology*, 244, 1081–1088. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.187>
- [35] Ζουμπούλης, Α., Πελέκα, Ε., & Τριανταφυλλίδης, Κ. Ανάλυση Κύκλου Ζωής [Κεφάλαιο]. Πράσινη χημεία και τεχνολογία στη βιώσιμη ανάπτυξη [Προπτυχιακό εγχειρίδιο]. Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις. 2015. <https://hdl.handle.net/11419/2324>
- [36] Στρούτζα, Ε.. Ανάλυση κύκλου ζωής (LCA) μονάδας επεξεργασίας υδατικών αποβλήτων ορυχείων άνθρακα-Σενάρια βελτίωσης περιβαλλοντικού αποτυπώματος: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, (2022) Διπλωματική Εργασία.
- [37] <https://www.bioenergyconsult.com/product-life-cycle-assessment/>
- [38] How to Know If and When it's Time to Commission a Life Cycle Assessment, An Executive Guide: ICCA. <https://icca-chem.org/wp-content/uploads/2020/05/How-to-Know-If-and-When-Its-Time-to-Commission-a-Life-Cycle-Assessment.pdf>
- [39] Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, Σύσταση της επιτροπής σχετικά με τη χρήση κοινών μεθόδων για τη μέτρηση και τη γνωστοποίηση των περιβαλλοντικών επιδόσεων κατά τον κύκλο ζωής των προϊόντων και των οργανισμών, 2013/179/ΕΕ, Απρίλιος 2013
- [40] M. Hauschild, J. Jeswiet, and L. Alting, "From Life Cycle Assessment to Sustainable Production: Status and Perspectives," *CIRP Annals*, vol. 54, no. 2, pp. 1–21, Jan. 2005, doi: 10.1016/S0007-8506(07)60017-1.
- [41] Guinée, J. B., Heijungs, R., Huppes, G., Zamagni, A., Masoni, P., Buonamici, R., Ekvall, T., & Rydberg, T. (2011). Life cycle assessment: Past, present, and future. *Environmental Science and Technology*, 45(1), 90–96. <https://doi.org/10.1021/es101316v>
- [42] Παπουτσάκης, Ι. (2022) Επισκόπηση των Εφαρμογών της μεθόδου LCA (Life Cycle Assessment) στην αξιολόγηση του κύκλου ζωής φιαλών PET και αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διπλωματική Εργασία. <http://dx.doi.org/10.26240/heal.ntua.23006>

[43] Παναγιώτου, Α. (2017). Διερεύνηση παραμέτρων για την αξιολόγηση του κύκλου ζωής ενός οδοστρώματος: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Διπλωματική Εργασία. <http://dx.doi.org/10.26240/heal.ntua.14834>

[44] <https://ecochain.com/knowledge/cradle-to-cradle-in-lca/>

[45] <https://ecochain.com/blog/cradle-to-cradle-in-lca/>

[46] Karasu, H. (2018). *Life Cycle Assessment of Conventional and Alternative Fuels for Vehicles*.

[47] Κλειάσου, Η. (2016). Ανάλυση Κύκλου Ζωής Αιολικού Πάρκου στη θέση «Πυργουλόψη – Λιάζαρη», συνολικής ισχύος 1,5 MW, Περιφερειακής Ενότητας Ευβοίας, Περιφέρεια Στερεάς Ελλάδας: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο - Διεπιστημονικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, Διπλωματική Εργασία. <http://dx.doi.org/10.26240/heal.ntua.6838>

[48] Curran, M. A. (2006). *US EPA Life Cycle Assessment: Principles and Practice*.

[49] Wu, M., Gong, X., Liu, X., Tu, W., Yu, P., Zou, Y., & Wang, H. (2022). *Comprehensive Techno-environmental Evaluation of a Pilot-Scale PHA Production from Food Waste in China*. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c05976>

[50] <https://www.environdec.com/all-about-epds/the-epd>

[51] <https://ecochain.com/blog/environmental-product-declaration-epd-overview/>

[52] <https://galvanizeit.org/hot-dip-galvanizing/is-galvanizing-sustainable/hdg-and-leed/environmental-product-declaration-epd>

Εικόνα εξώφυλλου:

<https://www.google.com/imgres?imgurl=https://ecoclicky.com/wp-content/uploads/2021/06/BioPlastic-3.png&tbnid=OUutwsODI-4uZM&vet=1&imgrefurl=https://ecoclicky.com/en/biodegradable-disposable-plates/&docid=O9qYQyalRPXByM&w=1920&h=1080&source=sh/x/im/m5/0>