



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΜΟΝΑΔΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ
ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αναστασοπούλου Βασιλική

Επιβλέπουσα : Κόλλια Κωνσταντίνα
Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Φεβρουάριος 2024

Πρόλογος

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία, η οποία εκπονήθηκε στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Πραγματοποιήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2023-2024, υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Δρ. Κωνσταντίνας Κόλλια. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια μου για τη συνεργασία μας, καθώς και την εμπιστοσύνη της καθ' όλη την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας. Εγκάρδιες ευχαριστίες οφείλω στην υποψήφια διδάκτορα κα Σταυρούλα Κλεμπετσάνη, τόσο για την επιστημονική της συνεισφορά στην παρούσα διπλωματική εργασία, όσο και για τη διαρκή στήριξη της ψυχολογικά και την εμπιστοσύνη της σε εμένα. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τη Δρ. Jelica Novakovic, υπεύθυνη ποιότητας και αναλύσεων του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Επιστήμης για την επιστημονική υποστήριξη της, καθώς και όλο το προσωπικό του εργαστηρίου για την άριστη συνεργασία μας. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένεια μου και στους φίλους μου για τη στήριξη και τη συμπαράσταση τους καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου, καθώς και σε όλα τα αγαπημένα μου άτομα που πλαισίωσαν τα φοιτητικά μου έτη και με τα οποία καταφέραμε πολλά και ακατόρθωτα μέσα από τους συλλογικούς μας αγώνες.

Περίληψη

Η χρήση συνθετικών πλαστικών είναι εκτενής στην Ευρώπη και παγκοσμίως, λόγω των ιδιοτήτων τους και της μεγάλης ανθεκτικότητάς τους, που τους επιτρέπει τη χρήση σε πολλούς τομείς της καθημερινότητας, όπως στον κλάδο των τροφίμων. Η απόρριψη των πλαστικών αποβλήτων όμως είναι υπεύθυνη για περιβαλλοντική ρύπανση. Προσπάθειες περιορισμού της χρήσης πλαστικών έχουν αναληφθεί σε παγκόσμιο και ευρωπαϊκό επίπεδο. Σε αυτό το πλαίσιο, εξετάζεται και η αντικατάσταση των συμβατικών πολυμερών από εναλλακτικά, βιώσιμα και φιλικά προς το περιβάλλον βιο-πολυμερή, πολυμερή δηλαδή που είτε είναι βιολογικής προέλευσης είτε είναι βιοαποικοδομήσιμα. Μία σημαντική κατηγορία βιο-πολυμερών είναι οι πολύ-υδροξυ-αλκανεστέρες (ΠΥΑ), οι οποίοι προέρχονται από βιομάζα και είναι βιοαποικοδομήσιμοι κατά την απόρριψη τους στο περιβάλλον, ενώ έχουν παρόμοιες ιδιότητες με τα συμβατικά πολυμερή. Η χρήση τους εξασφαλίζει τα ίδια πλεονεκτήματα με τη χρήση των συνθετικών πολυμερών στην καθημερινότητα, αλλά ταυτόχρονα και την προστασία του περιβάλλοντος.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η εκλεκτική ανάπτυξη βιομάζας για την παραγωγή ΠΥΑ με χρήση συνθετικού οργανικού υποστρώματος. Πιο συγκεκριμένα, μια μικτή μικροβιακή καλλιέργεια, η οποία προέρχεται από την Εγκατάσταση Επεξεργασίας Λυμάτων της Ψυττάλειας, υποβλήθηκε σε συνθήκες εναλλαγής τροφοδοσίας και στέρξης τροφής (στρατηγική feast και famine) σε έναν αντιδραστήρα SBR, προκειμένου να εμπλουτιστεί με έναν μικροβιακό πληθυσμό ικανό να συνθέσει ΠΥΑ ενδοκυτταρικά. Στη συνέχεια, η εμπλουτισμένη πλέον καλλιέργεια μεταφερόταν σε αντιδραστήρα fed-batch όπου με προσθήκη συνθετικού οργανικού υποστρώματος επιτυγχάνονταν η μέγιστη συσσώρευση ΠΥΑ στους μικροοργανισμούς, ενώ τέλος πραγματοποιούνταν και η εξαγωγή του από αυτούς.

Στο πλαίσιο της διπλωματικής διεξήχθησαν 3 σειρές πειραμάτων. Η 1η σειρά, αποτελείτο από δύο (2) πειράματα. Στο 1ο πείραμα, η τροφοδοσία περιείχε 700 mgCOD/L και στο 2ο, 500 mgCOD/L. Και στα δύο πειράματα, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα SBR ήταν ίσος με 16,8 ώρες (0,7 ημέρες). Στο 1ο πείραμα δεν αναλύθηκε η παραγωγή ΠΥΑ, ενώ στο 2ο, η παραγωγή ΠΥΑ ήταν αρκετά μικρή και ίση με 0,05 % PHA/VSS.

Στη 2η σειρά, η οποία περιλάμβανε τέσσερα (4) πειράματα, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής ορίστηκε στην 1 ημέρα και εξετάστηκαν 4 διαφορετικές τροφοδοσίες: COD3 = 700 mg/L, COD4 = 600 mg/L, COD5 = 500 mg/L, και COD6 = 400 mg/L. Αποδείχθηκε ότι η μικρότερη τροφοδοσία είχε ως αποτέλεσμα και τη μεγαλύτερη παραγωγή ΠΥΑ, η οποία ήταν ίση με 12% (για COD = 400 mg/L).

Στην 3η σειρά πειραμάτων, πραγματοποιήθηκαν δύο (2) ακόμα πειράματα. Ορίστηκε ο ίδιος υδραυλικός χρόνος παραμονής, με το πείραμα No 7 να έχει αρχική τροφοδοσία ίση με 700

mgCOD/L και το πείραμα No 8, 800 mgCOD/L. Σε σύγκριση με τις άλλες δύο σειρές πειραμάτων όμως, ορίστηκε σε αυτή τη σειρά να προστεθεί λιγότερη ποσότητα αζώτου και φωσφόρου, των θρεπτικών δηλαδή συστατικών της τροφοδοσίας. Αποδείχθηκε ότι η μικτή καλλιέργεια είχε καλύτερη απόκριση στη νέα αναλογία άνθρακα: αζώτου: φωσφόρου, όχι όμως και η παραγωγή ΠΥΑ, που ήταν ίση με 2-3%.

Τελικό συμπέρασμα της διπλωματικής εργασίας ήταν ότι η μεγαλύτερη παραγωγή ΠΥΑ προέκυψε για τις εξής παραμέτρους: COD τροφοδοσίας = 400 mg/L, HRT= 1 day, COD:N:P (mmol) = 100:10:1, και ήταν ίση με 12%.

Abstract

The use of synthetic plastics is extensive in Europe and worldwide, due to their properties and their high durability, which allows them to be used in many sectors of everyday life, such as in the food industry. However the disposal of plastic waste is responsible for environmental pollution. Actions to reduce the use of plastics have been undertaken both in Europe and globally. In this context, there is a clear shift on the replacement of conventional polymers by alternative, sustainable, and environmentally friendly biopolymers, *i.e.* polymers that are either of biological origin or biodegradable. An important category of biopolymers is the group poly-hydroxy-alkanesters (PHAs), which are derived from biomass and are biodegradable upon disposal into the environment. PHAs have similar properties to conventional polymers, offering the same advantages as synthetic polymers in everyday applications while simultaneously contributing to environmental preservation.

The aim of this thesis is the selective growth of biomass suitable to produce PHAs, with the use of a synthetic organic substrate. More specifically, a mixed microbial culture, originating from the Psyttaleia Wastewater Treatment Plant, was subjected to alternating feeding and deprivation conditions (feast and famine strategy) in an SBR reactor to be enriched in a microbial population capable of synthesizing PHAs intracellularly. Following this step, the enriched culture was transferred to a fed-batch reactor. In this reactor, the accumulation of PHAs in the cellular structure of the microorganisms was maximized through the addition of synthetic organic substrate under conditions of nutrients depletion. As a final step, PHAs were extracted from the biomass, with the use of a chlorinated solvent.

In the framework of the thesis, three (3) series of experiments were conducted. The 1st series consisted of two (2) experiments. In Experiment No 1, the COD in the feeding solution was equal to 700 mgCOD/L and in Experiment No 2, equal to 500 mgCOD/L. In both experiments, the hydraulic residence time of the feed solution in the SBR reactor was equal to 0.7 days. In the 1st experiment, no analysis of PHA production was performed, due to practical difficulties, while in the 2nd experiment, the PHA production was quite small and equal to 0.05 % PHA/VSS.

In the 2nd series, which included four (4) experiments (Experiments No 3, 4, 5, and 6), the hydraulic residence time was set to one (1) day, and four (4) different feed solutions were tested: COD₃ = 700 mg/L, COD₄ = 600 mg/L, COD₅ = 500 mg/L, and COD₆ = 400 mg/L. It was proven that the lower COD concentration resulted in the higher PHA production, which was equal to 12% (for COD = 400 mg/L).

In the 3rd series of experiments, two (2) more experiments were performed. The same hydraulic residence time was set (HRT= 1 day. In experiment No 7, the COD concentration in the feeding solution was equal to 700 mgCOD/L and in the experiment No 8, it was equal to 800 mgCOD/L, respectively. Compared to the other two series of experiments, however, in

this series less nitrogen and phosphorus were added in the feeding solution. It was proven that the biomass had a better response to the new carbon: nitrogen: phosphorus ratio, but this was not reflected in the PHA production, which was equal to 2-3%.

The conclusion of the diploma thesis was that the highest PHA production was obtained for the following parameters: feed solution COD = 400 mg/L, HRT = 1 day, COD: N: P (mmol) = 100:10:1, and it was equal to 12%.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	2
Περίληψη.....	3
Abstract.....	5
Κατάλογος Εικόνων	9
Κατάλογος Πινάκων.....	11
Κατάλογος Διαγραμμάτων	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : Συνθετικά πολυμερή και περιβάλλον	16
1.1 Ορισμός συνθετικών πολυμερών	16
1.2 Ταξινόμηση πολυμερών	18
1.3 Βιομηχανική παραγωγή συνθετικών πολυμερών	19
1.4 Μέθοδοι διαχείρισης πλαστικών αποβλήτων.....	25
1.5 Ευρωπαϊκή Νομοθεσία για την απόρριψη των πλαστικών στο περιβάλλον	30
1.6 Ελληνικό θεσμικό πλαίσιο για την απόρριψη πλαστικών στο περιβάλλον	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : Βιοπολυμερή	34
2.1 Ορισμός.....	34
2.2 Είδη βιοπολυμερών.....	36
2.3 Παραγωγή βιοπολυμερών	41
2.4 Εφαρμογές βιοπολυμερών	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Πολύ-υδρόξυ-αλκανεστέρες.....	50
3.1 Ορισμός.....	50
3.2 Ιστορική αναδρομή (PAOs – GAOs).....	52
3.3 Μεταβολικές οδοί.....	53
3.4 Παραγωγή ΡΗΑ.....	55
3.5 Παραγωγή ΡΗΑ με χρήση καθαρής καλλιέργειας.....	55
3.6 Παραγωγή ΡΗΑ με χρήση μικτής καλλιέργειας.....	56
3.7 Ενεργός ιλύς	59
3.8 Εφαρμογές στην καθημερινότητα	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Πειραματικό Μέρος.....	64
4.1 Αναλυτικές Μέθοδοι.....	64
4.2 Πειραματική διαδικασία.....	69
4.3 Περιγραφή πειραμάτων	75
1ο πείραμα	75
2ο πείραμα	77
3ο πείραμα	78
4ο πείραμα	80

5ο πείραμα	81
6ο πείραμα	82
7ο πείραμα	83
8ο πείραμα	84
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : Αποτελέσματα	86
1ο πείραμα	86
2ο πείραμα	94
3ο πείραμα	102
4ο πείραμα	111
5ο πείραμα	119
6ο πείραμα	127
7ο πείραμα	135
8ο πείραμα	143
Συνολικός πίνακας αποτελεσμάτων	152
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : Συμπεράσματα	155
Προοπτικές της έρευνας.....	157
Βιβλιογραφία.....	159

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1:Ταξινόμηση πολυμερών	18
Εικόνα 2: Πηγές πλαστικών και τελικά πλαστικά προϊόντα.....	19
Εικόνα 3 : Όγκος παραγωγής πλαστικών σε εκατομμύρια μετρικούς τόνους από το 1950 μέχρι το 2021	20
Εικόνα 4 : Παγκόσμια αγορά πλαστικών σε δισεκατομμύρια δολάρια των ΗΠΑ	21
Εικόνα 5 : Εκτίμηση του όγκου παραγωγής πλαστικών σε εκατομμύρια μετρικούς τόνους από το 2025 μέχρι το 2050	21
Εικόνα 6 : Κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών σε χώρες το 2021	22
Εικόνα 7 : Παραγωγή πλαστικών σε εκατομμύρια τόνους, στην Ευρώπη και παγκοσμίως από το 1950 μέχρι το 2017	23
Εικόνα 8 : Χρήση της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών το 2021	23
Εικόνα 9 : Ποσοστά της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών που καταλαμβάνουν οι διάφοροι τύποι πλαστικών.....	24
Εικόνα 10 : Εκτίμηση παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών σε εκατομμύρια μετρικούς τόνους μέχρι το 2050	25
Εικόνα 11 : Μέθοδοι διαχείρισης των πλαστικών αποβλήτων από την περισσότερο στην λιγότερο επιθυμητή.....	26
Εικόνα 12 : Κωδικοί ταυτοποίησης ρητίνης και σε ποιο πλαστικό αντιστοιχούν.....	27
Εικόνα 13 : Προτερήματα και μειονεκτήματα βιοπολυμερών και πετροχημικών πλαστικών.....	36
Εικόνα 14 : Κατηγοριοποίηση των πλαστικών με βάση την προέλευση και τον τύπο αποικοδόμησης τους.....	37
Εικόνα 15 : Άμυλο/πολυσακχαρίτης.....	38
Εικόνα 16 : Πολύ-υδρόξυ-αλκανεστέρες (PHAs).....	38
Εικόνα 17 : Πολυγαλακτικό οξύ (PLA).....	39
Εικόνα 18 : Πολυβινυλική αλκοόλη (PVOH)	40
Εικόνα 19 : Διαχωρισμός βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών.....	40
Εικόνα 20 : Ικανότητα παγκόσμιας παραγωγής βιοπλαστικών σε τόνους μέχρι το 2027	41
Εικόνα 21 : Ποσοστά παγκόσμιας ικανότητας παραγωγής των διάφορων ειδών βιοπλαστικού το 2022	42
Εικόνα 22 : Ποσοστά παγκόσμιας ικανότητας παραγωγής ειδών βιοπλαστικού το 2027	43
Εικόνα 23 : Παγκόσμια παραγωγή των διάφορων ειδών βιοπλαστικού σε τόνους ανά προϊόντα χρήσης.....	44
Εικόνα 24 : Ποσοστά παγκόσμιας παραγωγής βιοπλαστικών σε κάθε Ήπειρο	45
Εικόνα 25 : Εκτίμηση μεριδίων χρήσης της γης για διάφορες δραστηριότητες στα επόμενα χρόνια .	46
Εικόνα 26 : Φωτογραφία μικροοργανισμού με ΡΗΑ.....	51
Εικόνα 27 : ΡΗΑ εντός του κυττάρου του προκαρυωτικού οργανισμού Flagella.....	51
Εικόνα 28 : Οι τρεις μεταβολικές οδοί για την παραγωγή πολυυδροξυαλκανεστέρων	54
Εικόνα 29 : Διάγραμμα διεργασιών παραγωγής ΠΥΑ από μία μικτή καλλιέργεια.....	57
Εικόνα 30 : Διάγραμμα συστήματος επεξεργασίας ενεργού ιλύος	60
Εικόνα 31 : Τομείς και προϊόντα χρήσης του ΡΗΑ στην καθημερινότητα	61
Εικόνα 32 : Φυγόκεντρος για το διαχωρισμό στερεής-υγρής φάσης.....	64
Εικόνα 33 : Διάταξη διήθησης δειγμάτων.....	65
Εικόνα 34 : Φασματοφωτόμετρο Pharo 300	67
Εικόνα 35 : Τροφοδοσία SBR με τα τρία διαλύματα ιχνοστοιχείων.....	70
Εικόνα 36 : SBR (Sequencing Batch Reactor) αντιδραστήρας	71

Εικόνα 37 : Φωτογραφία του *fed-batch* αντιδραστήρα και της μέτρησης DO κατά την συσσώρευση PHAs..... 73

Εικόνα 38 : Το PHA στο *petri-dish*..... 74

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 : Κοινώς χρησιμοποιούμενα πλαστικά.....	17
Πίνακας 2 : Εφαρμογές βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών	49
Πίνακας 3 : Εμπορικό όνομα των διαφόρων ειδών PHA και τομείς χρήσης τους στην καθημερινότητα	62
Πίνακας 4 : Σύνθεση θρεπτικού μέσου για τον εγκλιματισμό βιομάζας πριν την συσσώρευση PHAs	69
Πίνακας 5 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 1ο πείραμα.....	75
Πίνακας 6 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 1ο πείραμα.....	76
Πίνακας 7 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 2ο πείραμα.....	77
Πίνακας 8 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 2ο πείραμα.....	77
Πίνακας 9 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 3ο πείραμα.....	78
Πίνακας 10 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 3ο πείραμα.....	79
Πίνακας 11 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 4ο πείραμα.....	80
Πίνακας 12 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 4ο πείραμα.....	80
Πίνακας 13 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 5ο πείραμα.....	81
Πίνακας 14 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 5ο πείραμα.....	81
Πίνακας 15 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 6ο πείραμα.....	82
Πίνακας 16 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 6ο πείραμα.....	82
Πίνακας 17 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 7ο πείραμα.....	83
Πίνακας 18 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 7ο πείραμα.....	83
Πίνακας 19 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 8ο πείραμα.....	84
Πίνακας 20 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 8ο πείραμα.....	84
Πίνακας 21 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 1 ^ο πείραμα.....	86
Πίνακας 22 : Τιμές COD, VFAs, NH ₄ -N, PO ₄ -P στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 1ο πείραμα.....	89
Πίνακας 23 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του NH ₄ -N, και του PO ₄ -P εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 1 ^{ου} πειράματος.....	91
Πίνακας 24 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 1 ^{ου} πειράματος.....	92
Πίνακας 25 : Ανάλυση του COD και των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 1ου πειράματος.....	93
Πίνακας 26 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 2 ^ο πείραμα.....	95
Πίνακας 27 : Τιμές COD, VFAs, NH ₄ -N, PO ₄ -P στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 2ο πείραμα.....	97
Πίνακας 28 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του NH ₄ -N, και του PO ₄ -P εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 2ου πειράματος.....	99
Πίνακας 29 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 2ου πειράματος.....	100
Πίνακας 30 : Ανάλυση των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 2ου πειράματος.....	101
Πίνακας 31 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 3ο πείραμα.....	103
Πίνακας 32 : Τιμές COD, VFAs, NH ₄ -N, PO ₄ -P στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 3ο πείραμα.....	105

Πίνακας 33 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του NH ₄ -N, και του PO ₄ -P εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 3ου πειράματος	107
Πίνακας 34 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 3ου πειράματος.....	108
Πίνακας 35 : Ανάλυση των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 3ου πειράματος.....	110
Πίνακας 36 : Αποτελέσματα από την εξαγωγή ΠΥΑ στο 3ο πείραμα.....	111
Πίνακας 37 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 4ο πείραμα.....	112
Πίνακας 38 : Τιμές COD, VFAs, NH ₄ -N, PO ₄ -P στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 4ο πείραμα.....	114
Πίνακας 39 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του NH ₄ -N, και του PO ₄ -P εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 4 ^{ου} πειράματος.....	115
Πίνακας 40 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 4ου πειράματος.....	116
Πίνακας 41 : Ανάλυση του COD και των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 4ου πειράματος.....	118
Πίνακας 42 : Αποτελέσματα από την εξαγωγή ΠΥΑ στο 4ο πείραμα.....	119
Πίνακας 43 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 5ο πείραμα.....	120
Πίνακας 44 : Τιμές COD, VFAs, NH ₄ -N, PO ₄ -P στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 5ο πείραμα.....	122
Πίνακας 45 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του NH ₄ -N, και του PO ₄ -P εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 5ου πειράματος	123
Πίνακας 46 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 5ου πειράματος.....	124
Πίνακας 47 : Ανάλυση του COD και των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 5ου πειράματος.....	126
Πίνακας 48 : Αποτελέσματα από την εξαγωγή ΠΥΑ στο 5ο πείραμα.....	127
Πίνακας 49 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 6ο πείραμα.....	128
Πίνακας 50 : Τιμές COD, VFAs, NH ₄ -N, PO ₄ -P στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 6ο πείραμα.....	130
Πίνακας 51 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του NH ₄ -N, και του PO ₄ -P εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 6ου πειράματος	131
Πίνακας 52 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 6ου πειράματος.....	132
Πίνακας 53 : Ανάλυση των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 6ου πειράματος.....	134
Πίνακας 54 : Αποτελέσματα από την εξαγωγή ΠΥΑ στο 6ο πείραμα.....	135
Πίνακας 55 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 7ο πείραμα.....	136
Πίνακας 56 : Τιμές COD, VFAs, NH ₄ -N, PO ₄ -P στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 7ο πείραμα.....	138
Πίνακας 57 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του NH ₄ -N, και του PO ₄ -P εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 7 ^{ου} πειράματος.....	139
Πίνακας 58 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 7ου πειράματος.....	140

Πίνακας 59 : Ανάλυση του COD και των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 7ου πειράματος.....	142
Πίνακας 60 : Αποτελέσματα από την εξαγωγή ΠΥΑ στο 7ο πείραμα.....	143
Πίνακας 61 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 8ο πείραμα.....	144
Πίνακας 62 : Τιμές COD, VFAs, NH ₄ -N, PO ₄ -P στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 8ο πείραμα.....	146
Πίνακας 63 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του NH ₄ -N, και του PO ₄ -P εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 8ου πειράματος	147
Πίνακας 64 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 8ου πειράματος.....	148
Πίνακας 65 : Ανάλυση του COD και των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 8ου πειράματος.....	150
Πίνακας 66 : Αποτελέσματα από την εξαγωγή ΠΥΑ στο 8ο πείραμα.....	151
Πίνακας 67 : Συνολικός πίνακας αποτελεσμάτων.....	152

Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με τον χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 1ο πείραμα.....	88
Διάγραμμα 2 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με τον χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 1ου πειράματος.....	90
Διάγραμμα 3 : Συγκέντρωση NH ₄ -N και PO ₄ -P σε συνάρτηση με τον χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 1ου πειράματος	91
Διάγραμμα 4 : DO, COD, VFAs σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 1ου πειράματος.....	94
Διάγραμμα 5 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 2ο πείραμα.....	96
Διάγραμμα 6 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 2ου πειράματος.....	98
Διάγραμμα 7 : Συγκέντρωση NH ₄ -N και PO ₄ -P σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 2ου πειράματος	99
Διάγραμμα 8 : DO, VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 2ου πειράματος	102
Διάγραμμα 9 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 3ο πείραμα.....	104
Διάγραμμα 10 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 3ου πειράματος.....	106
Διάγραμμα 11 : Συγκέντρωση NH ₄ -N και PO ₄ -P σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 3ου πειράματος	107
Διάγραμμα 12 : DO, VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 3ου πειράματος	110
Διάγραμμα 13 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 4ο πείραμα.....	113
Διάγραμμα 14 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 4ου πειράματος.....	115
Διάγραμμα 15 : Συγκέντρωση NH ₄ -N και PO ₄ -P σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 4ου πειράματος	115
Διάγραμμα 16 : DO, COD, VFAs σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 4ου πειράματος.....	118
Διάγραμμα 17 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με τον χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 5ο πείραμα.....	121
Διάγραμμα 18 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 5ου πειράματος.....	123
Διάγραμμα 19 : Συγκέντρωση NH ₄ -N και PO ₄ -P σε συνάρτηση με τον χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 5ου πειράματος	123
Διάγραμμα 20 : DO, COD, VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 5ου πειράματος.....	126
Διάγραμμα 21 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 6 ^ο πείραμα.....	129
Διάγραμμα 22 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 6ου πειράματος.....	131
Διάγραμμα 23 : Συγκέντρωση NH ₄ -N και PO ₄ -P σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 6ου πειράματος	131

Διάγραμμα 24 : DO, VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 6ου πειράματος	135
Διάγραμμα 25 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 7ο πείραμα	137
Διάγραμμα 26 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 7ου πειράματος	139
Διάγραμμα 27 : Συγκέντρωση NH ₄ -N και PO ₄ -P σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 7ου πειράματος	139
Διάγραμμα 28 : DO, COD, VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 7ου πειράματος	143
Διάγραμμα 29 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 8ο πείραμα	145
Διάγραμμα 30 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 8ου πειράματος	147
Διάγραμμα 31 : Συγκέντρωση NH ₄ -N και PO ₄ -P σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 8ου πειράματος	147
Διάγραμμα 32 : DO, COD, VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 8ου πειράματος	151

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : Συνθετικά πολυμερή και περιβάλλον

1.1 Ορισμός συνθετικών πολυμερών

Ο όρος «πλαστικά» περιλαμβάνει μια ευρεία ομάδα συνθετικών ή ημισυνθετικών στερεών υλικών που έχουν συγκεκριμένες κοινές ιδιότητες, δηλαδή:

- είναι ελαφριά, ανθεκτικά και αδιαπέραστα από υγρά και αέρια υλικά
- έχουν την ικανότητα να πλάθονται και να μορφοποιούνται εύκολα σε οποιοδήποτε σχήμα
- είναι θερμικοί και ηλεκτρικοί μονωτές,
- μπορούν να συνδυαστούν με άλλα υλικά (π.χ. μέταλλο), αλλά και να τυπωθούν (IOBE 2019).

Εξαιτίας των ιδιοτήτων τους είναι ιδιαίτερα χρήσιμα ως υλικά συσκευασίας τροφίμων και ποτών. Τα πλαστικά είναι πολυμερή, δηλαδή οργανικές ενώσεις (που περιέχουν άνθρακα), οι οποίες σχηματίζονται από την επανάληψη μιας ή περισσότερων μονάδων, δημιουργώντας μια συνεχόμενη αλυσίδα. Οι επαναλαμβανόμενες μονάδες ονομάζονται μονομερή και ανάλογα με τη φύση, τη διάταξη και την αλληλεξάρτησή τους, τα πολυμερή διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη χημική σύνθεση, τη δομή και τις φυσικές τους ιδιότητες (Μπλούκα 2004).

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

- Ευκολία μορφοποίησης
- Χαμηλή πυκνότητα
- Ισχυρή θερμοσυγκόλληση
- Απουσία θραυσμάτων / μυτερών άκρων
- Επικάλυψη με μέταλλα
- Αδρανής συμπεριφορά έναντι αρωματικών ουσιών
- Ανθεκτικά στις διάφορες συνθήκες περιβάλλοντος (εύρος θερμοκρασιών)
- Ικανότητα χρωματισμού και εκτύπωσης
- Μηχανικές ιδιότητες (συρρίκνωση, διόγκωση)
- Χρήση όλης της πρώτης ύλης
- Χαμηλό κατασκευαστικό κόστος
- Οπτικές ιδιότητες (Μπλούκα 2004, Αστρά 2022).

ΚΥΡΙΟ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ

- η μεταβλητή διαπερατότητα τους στο φως, τα αέρια, τους ατμούς και τα μόρια χαμηλού μοριακού βάρους (Raheem 2013).

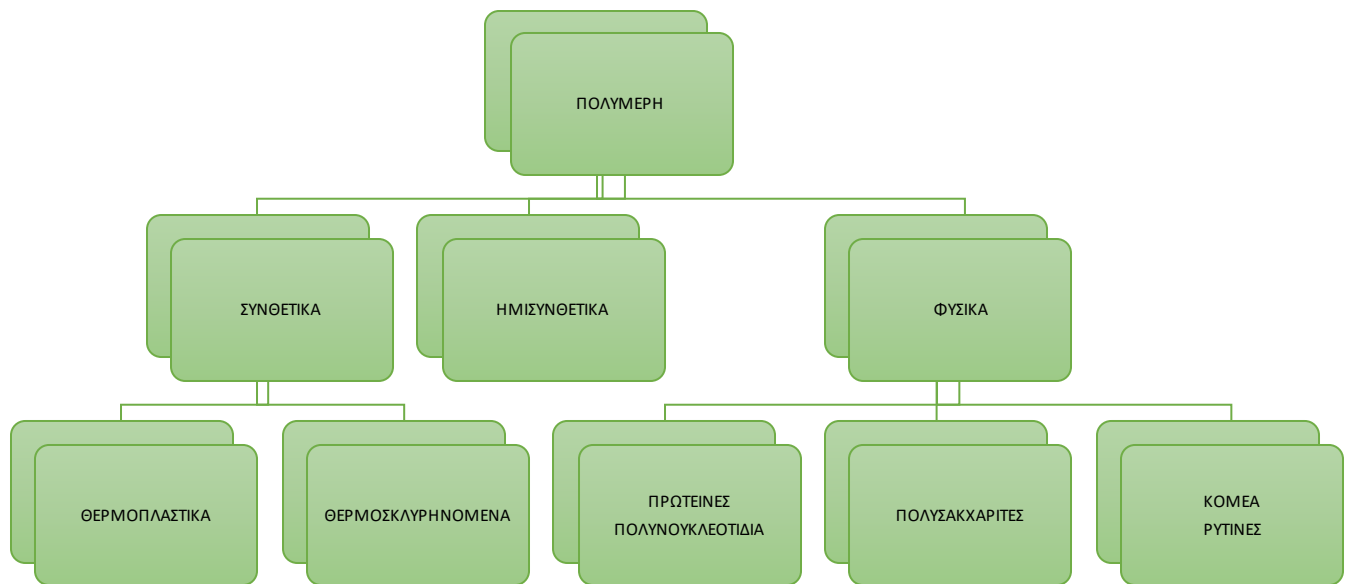
Κάποια κοινώς χρησιμοποιούμενα πλαστικά είναι τα εξής:

Πίνακας 1 : Κοινώς χρησιμοποιούμενα πλαστικά

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

(Raheem 2013)

1.2 Ταξινόμηση πολυμερών



Εικόνα 1:Ταξινόμηση πολυμερών

(Κωνσταντοπούλου 2019)

Τα πολυμερή διακρίνονται σε συνθετικά, ημισυνθετικά και φυσικά.

Τα φυσικά απαντώνται στη φύση και σε αυτά συγκαταλέγονται η κυτταρίνη, το άμυλο, οι πρωτεΐνες, το καουτσούκ, το μαλλί και το μετάξι ενώ, διαθέτουν και περισσότερο πολύπλοκες δομές από τα συνθετικά πολυμερή (Μπλούκα 2004, Αστρά 2022). Τα ημισυνθετικά πολυμερή συντίθενται έπειτα από χημική επεξεργασία διαφόρων φυσικών πρώτων υλών. Τα ημισυνθετικά πολυμερή, δηλαδή, προκύπτουν από χημικό μετασχηματισμό φυσικών προϊόντων (πχ. εβονίτης, νιτροκυτταρίνη, rayon, cellofan) (Παναγιώτου 1996, Κωνσταντοπούλου 2019).

Τα συνθετικά πολυμερή αποτελούνται από μονομερή, τα οποία είναι υποπροϊόντα της βιομηχανίας άνθρακα και πετρελαίου (αποτελούνται από μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες). Αυτό το είδος πολυμερών είναι ο κύριος όγκος πλαστικών που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος σήμερα (Μπλούκα 2004). Επίσης, τα συνθετικά πολυμερή διακρίνονται στα πολυμερή συμπύκνωσης και στα πολυμερή προσθήκης, ανάλογα με το μηχανισμό πολυμερισμού μέσω του οποίου προκύπτουν (Παναγιώτου 1996).

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

ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΑ

Χαρακτηρίζονται εκείνα, τα οποία μαλακώνουν κάθε φορά που θερμαίνονται και ύστερα από ψύξη σκληραίνουν. Τα πιο ελαφριά πολυμερή είναι τα θερμοπλαστικά. Με τη θέρμανση, τα θερμοπλαστικά αποκτούν μεγάλη πλαστικότητα και μπορούν, έτσι, να

μορφοποιηθούν κατάλληλα, ώστε να τους δοθεί το επιθυμητό σχήμα στην κατάσταση τήγματος. Ωστόσο, η θέρμανση δεν θα πρέπει να προκαλεί χημική αποσύνθεση δηλαδή η επαναλαμβανόμενη εφαρμογή θερμότητας και πίεσης ή, αλλιώς, η θερμική τους καταπόνηση οδηγεί στη μερική οξειδωσή τους και, άρα, στην υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους. Παραδείγματα θερμοπλαστικών πολυμερών αποτελούν το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυβινυλικό χλωρίδιο (PVC), το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), κ.ά. (Χατζάκης 2016, Κωνσταντοπούλου 2019).

ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ

Είναι τα πολυμερή, τα οποία μαλακώνουν και γίνονται ρευστά μόνο όταν θερμανθούν για πρώτη φορά και μετά την ψύξη τους σκληραίνουν. Δεν μαλακώνουν με εκ νέου θέρμανση και στη περίπτωση που αλλοιωθεί η χημική δομή, λαμβάνει χώρα μη αντιστρεπτή χημική διεργασία και κατά συνέπεια το σχήμα τους παραμένει αμετάβλητο (Μπλούκα 2004, Αστρά 2022). Γνωστά σκληρά και ισχυρά πολυμερή με μεγάλη αντοχή και δομική σταθερότητα, δηλαδή θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι το καουτσούκ, οι πολυεστέρες, οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης (βακελίτης), κ.α (Χατζάκης 2016, Κωνσταντοπούλου 2019).



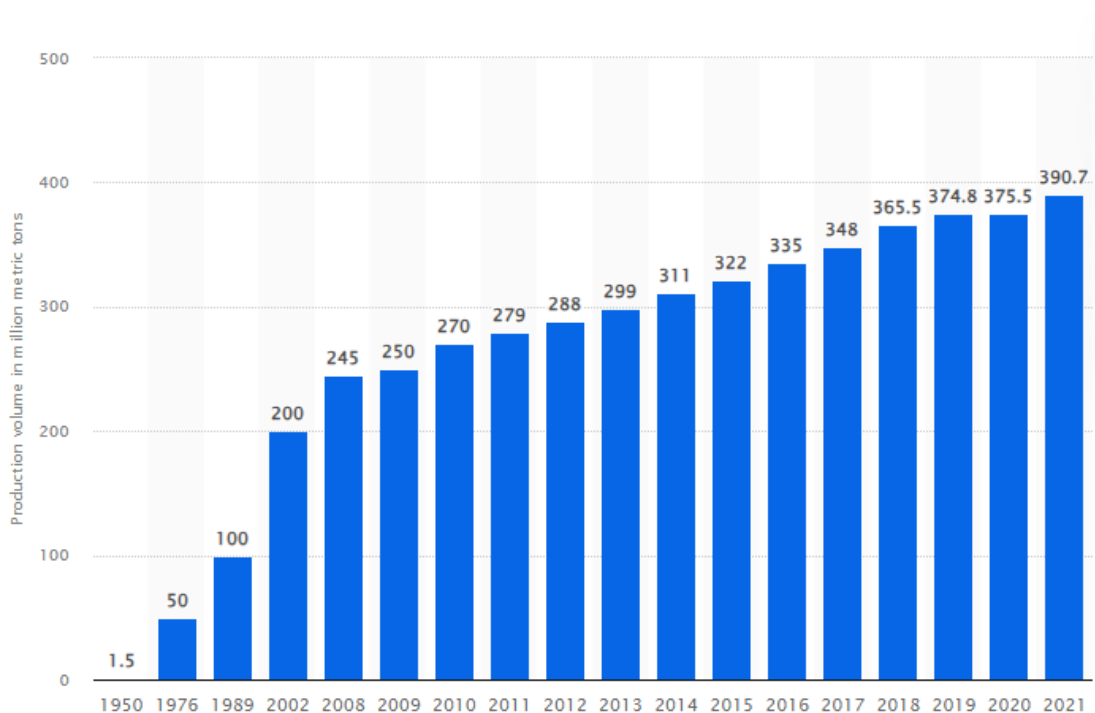
Εικόνα 2: Πηγές πλαστικών και τελικά πλαστικά προϊόντα

(IOBE 2019)

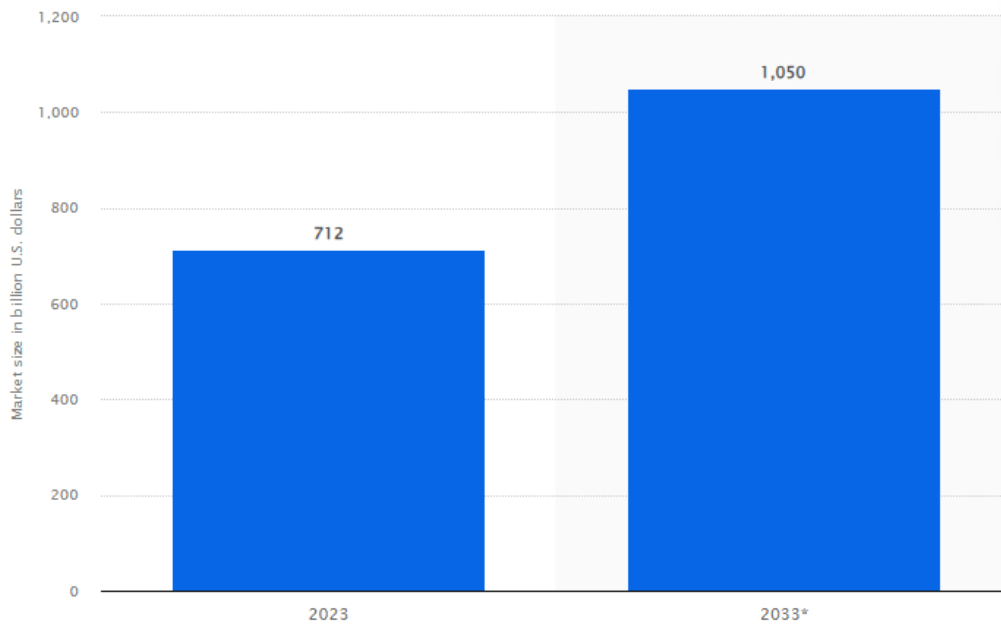
1.3 Βιομηχανική παραγωγή συνθετικών πολυμερών

Τα πλαστικά αποτελούν αναπόσπαστο και πανταχού παρόν συστατικό της λειτουργίας της σύγχρονης κοινωνίας. Δεν υπάρχει υλικό με καλύτερα χαρακτηριστικά και δυνατότητες λειτουργίας, που να μπορεί να αντικαταστήσει τα πλαστικά. Το πρώτο συνθετικό πολυμερές εφευρέθηκε το 1907 από τον χημικό Leo Baekeland, ονομάστηκε «Βακελίτης» και παρασκευαζόταν από φαινόλη και φορμαλδεΐδη (Σωτηροπούλου 2020). Ωστόσο, η μαζική

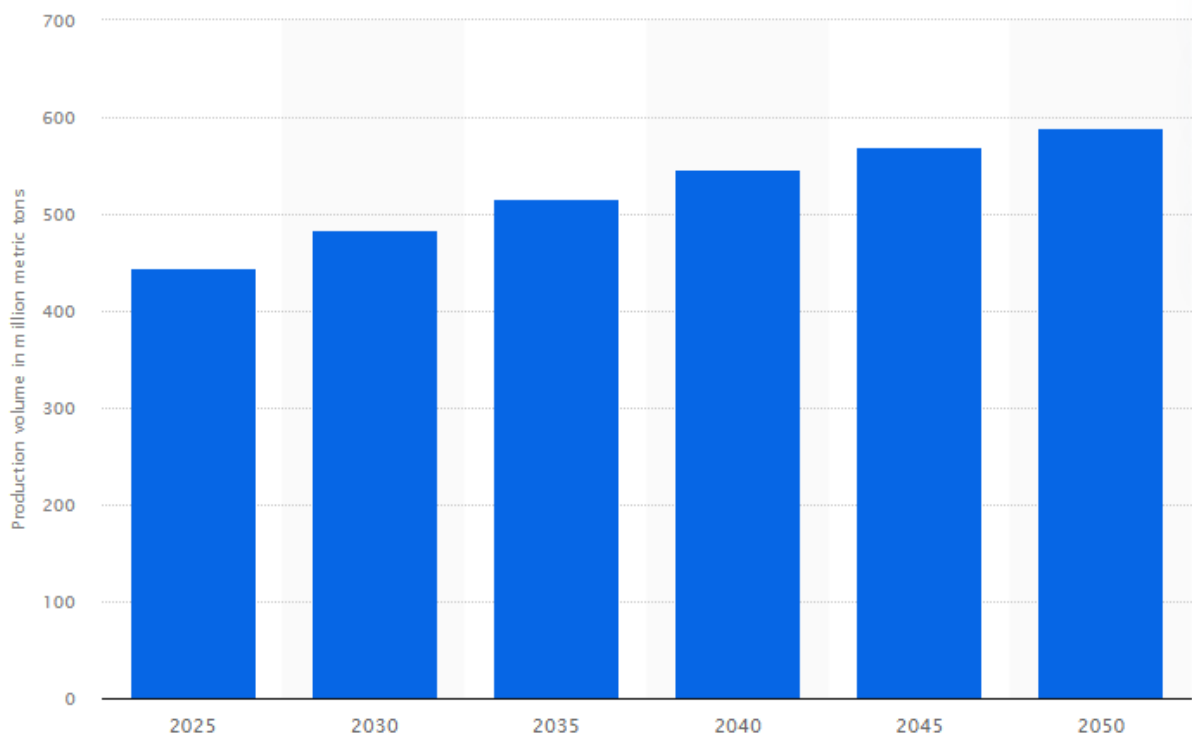
παραγωγή πλαστικού ξεκίνησε μετά τον 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο. Η πρωτοφανής οικονομική ανάπτυξη των μεταπολεμικών δεκαετιών, μαζί με την αύξηση των καταναλωτικών αναγκών της σύγχρονης κοινωνίας, οδήγησε σε μια ταχεία και διαρκή αύξηση της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών. Η βιομηχανία των πλαστικών ήταν η πιο ταχύτατα αναπτυσσόμενη βιομηχανία κατά την διάρκεια του 20ου αιώνα. Από την δεκαετία του 1940 που ξεκίνησε η μαζική παραγωγή πλαστικών προϊόντων, η ποσότητα πλαστικού που κατασκευάζεται έχει αυξηθεί σημαντικά. Τα τελευταία 50-60 χρόνια, σημειώθηκε ραγδαία αύξηση της παραγωγής τους με μια μέση αύξηση της κατά 8,5% ανά έτος (Statista, Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2021 2023). Με την παγκόσμια αγορά πλαστικών να αποτιμάται στα 712 δισεκατομμύρια δολάρια των ΗΠΑ το 2023 και να αναμένεται να γνωρίσει σημαντική ανάπτυξη την επόμενη δεκαετία (Statista, Market value of plastics worldwide in 2023, with a forecast for 2033 2023). Το Παγκόσμιο Ινστιτούτο Ενέργειας (International Energy Agency) υπολογίζει ότι μέχρι τα μέσα του 21ου αιώνα η παραγωγή των πλαστικών σχεδόν θα διπλασιαστεί και θα φτάσει τους 600 εκατομμύρια τόνους (Statista, Production forecast of thermoplastics worldwide from 2025 to 2050 2023, Σωτηροπούλου 2020).



Εικόνα 3 : Όγκος παραγωγής πλαστικών σε εκατομμύρια μετρικούς τόνους από το 1950 μέχρι το 2021



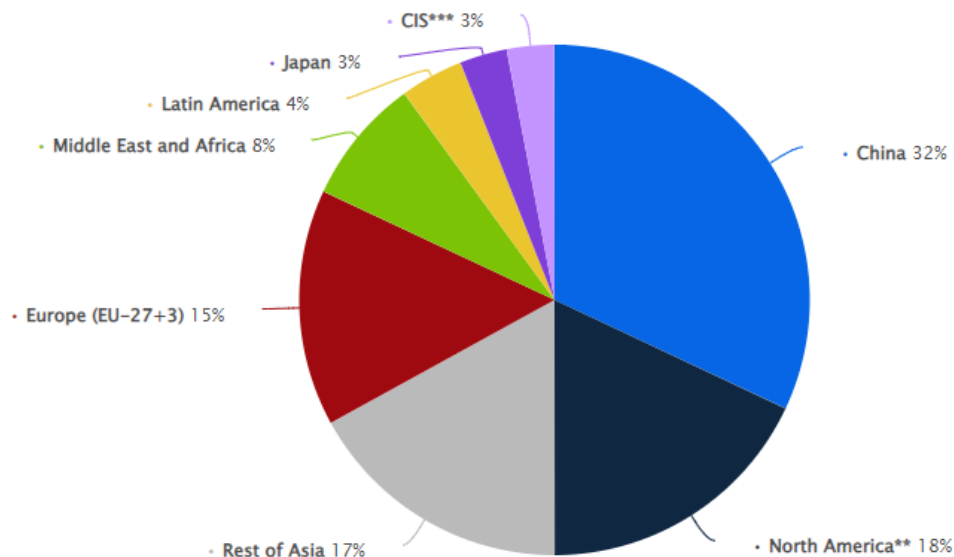
Εικόνα 4 : Παγκόσμια αγορά πλαστικών σε δισεκατομμύρια δολάρια των ΗΠΑ



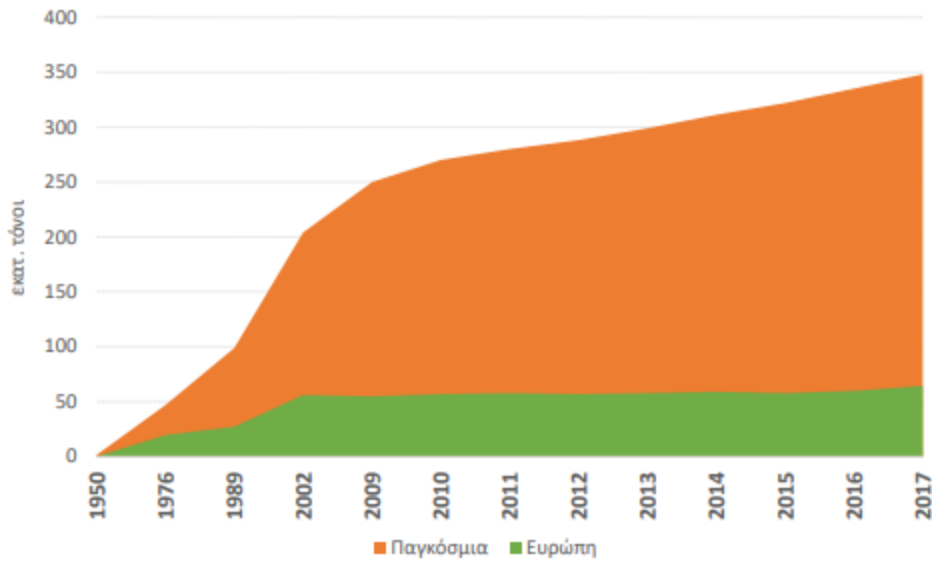
Εικόνα 5 : Εκτίμηση του όγκου παραγωγής πλαστικών σε εκατομμύρια μετρικούς τόνους από το 2025 μέχρι το 2050

(Statista, Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2021 2023, Statista, Market value of plastics worldwide in 2023, with a forecast for 2033 2023, Statista, Production forecast of thermoplastics worldwide from 2025 to 2050 2023)

Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή πλαστικών έφθασε στο υψηλότερο επίπεδο των 390,7 εκατομμυρίων μετρικών τόνων το 2021, έχοντας σημειώσει σύνθετο ετήσιο ρυθμό ανάπτυξης (CAGR) 5,8% από το 2009 (Statista, Market value of plastics worldwide in 2023, with a forecast for 2033 2023). Τα τελευταία χρόνια, η Κίνα έχει αναδειχθεί σε κορυφαίο παραγωγό πλαστικών, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 32% της παγκόσμιας παραγωγής. Παρά τις οικονομικές επιπτώσεις της πανδημίας, η παραγωγή πλαστικών προϊόντων στην Κίνα παράγει σταθερά περίπου επτά εκατομμύρια μετρικούς τόνους πλαστικών προϊόντων κάθε μήνα. Συγκριτικά, η παραγωγή πλαστικών στην Ευρώπη παρουσίασε μείωση το 2020, πριν σημειώσει εκ νέου αύξηση σε περίπου 58 εκατομμύρια μετρικούς τόνους το 2021. Η Βόρεια Αμερική (NAFTA) είναι ο δεύτερος μεγαλύτερος παραγωγός, με την παραγωγή πλαστικών στις Ηνωμένες Πολιτείες να ανέρχεται σε περίπου 70 εκατομμύρια μετρικούς τόνους το 2021 (Statista, Distribution of global plastic materials production in 2021, by region 2023).

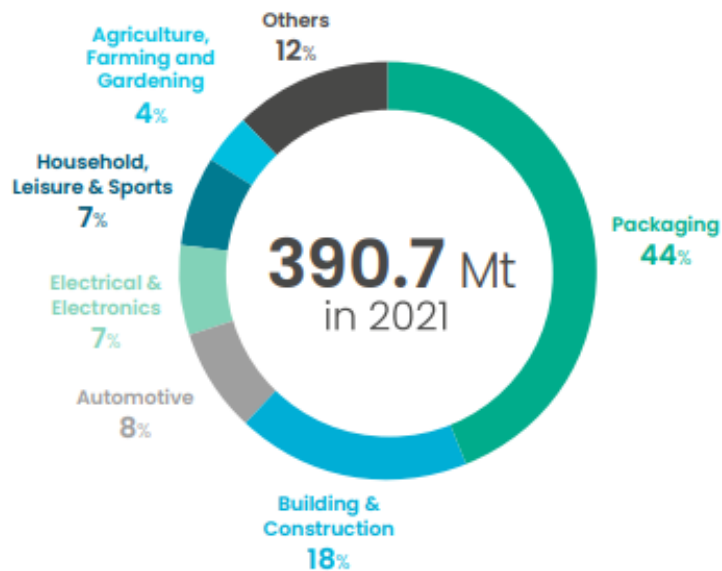


Εικόνα 6 : Κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών σε χώρες το 2021
(Statista, Distribution of global plastic materials production in 2021, by region 2023)



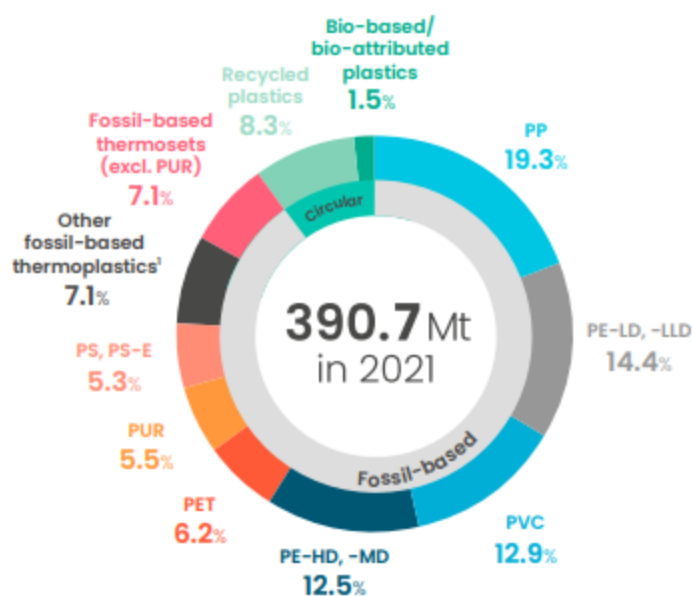
Εικόνα 7 : Παραγωγή πλαστικών σε εκατομμύρια τόνους, στην Ευρώπη και παγκοσμίως από το 1950 μέχρι το 2017
(IOBE 2019)

Σημαντικό μέρος της αύξησης της παγκόσμιας ζήτησης οφείλεται στις εύκαμπτες πλαστικές συσκευασίες, με τη βιομηχανία τροφίμων να καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος της. Το 44% της ζήτησης για πλαστικά διεθνώς το 2021 αφορούσε προϊόντα συσκευασίας (Plastics Europe 2022).



Εικόνα 8 : Χρήση της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών το 2021
(Plastics Europe 2022)

Υπάρχουν περίπου επτά ευρύτεροι τύποι πλαστικών που παράγονται και καταναλώνονται σε μεγάλες ποσότητες: πολυπροπυλένιο (PP), πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE), πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC), τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), πολυστυρένιο/στερεοφλό (PS) και διάφορα πλαστικά. Μεταξύ αυτών, το πολυπροπυλένιο (PP) ξεχωρίζει με όγκο παραγωγής 75,40 εκατομμύρια μετρικούς τόνους το 2021, που προβλέπεται να φθάσει τους 107,20 εκατομμύρια μετρικούς τόνους μέχρι το 2050 (Plastics Europe 2022). Το PP είναι ένα ευέλικτο πλαστικό που χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορες βιομηχανίες, όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η συσκευασία, τα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και τα είδη οικιακής χρήσης λόγω του εξαιρετικού συνδυασμού ιδιοτήτων του, όπως η ανθεκτικότητα, η χημική αντοχή και η θερμική σταθερότητα.

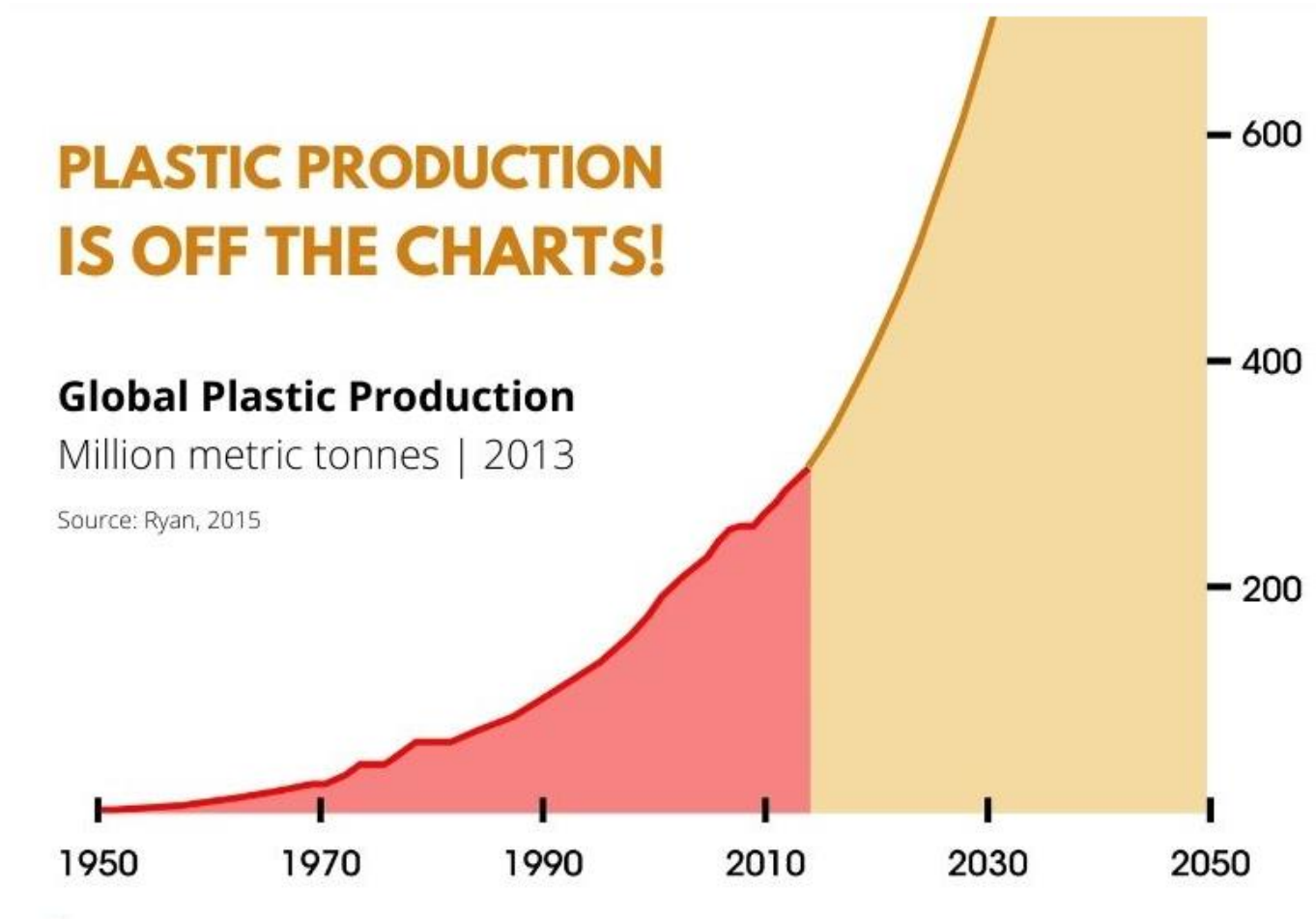


Εικόνα 9 : Ποσοστά της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών που καταλαμβάνουν οι διάφοροι τύποι πλαστικών

(Plastics Europe 2022)

Καθώς το 99% των πλαστικών δημιουργείται από χημικές ουσίες ορυκτής προέλευσης, η παραγωγή πλαστικών είναι στενά συνδεδεμένη με την πετροχημική βιομηχανία. Η ταχεία παγκόσμια ανάπτυξη της βιομηχανίας πλαστικών τροφοδοτείται σε μεγάλο βαθμό από τη διαθεσιμότητα φθηνού σχιστολιθικού αερίου και τις αυξανόμενες επενδύσεις από τις βιομηχανίες ορυκτών καυσίμων. Πράγματι, τα πετροχημικά προϊόντα αναμένεται να

αποτελέσουν τον μεγαλύτερο μοχλό αύξησης της παγκόσμιας ζήτησης πετρελαίου από τώρα έως το 2040, ξεπερνώντας τη χρήση του στις μεταφορές, τη βιομηχανία, την ενέργεια ή τα κτίρια (Geneva Environment Network 2023).



Εικόνα 10 : Εκτίμηση παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών σε εκατομμύρια μετρικούς τόνους μέχρι το 2050

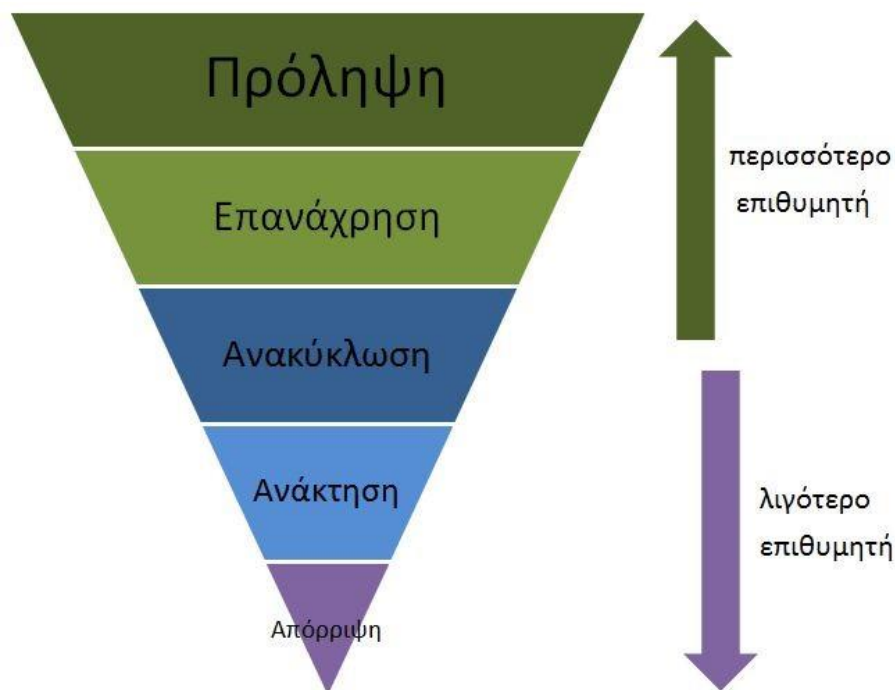
(Geneva Environment Network 2023)

1.4 Μέθοδοι διαχείρισης πλαστικών αποβλήτων.

Οι μέθοδοι διαχείρισης των πλαστικών αποβλήτων είναι κυρίως τέσσερις:

- η επαναχρησιμοποίηση (reuse)
- η ανακύκλωση (recycling)
- η αποτέφρωση (incineration)
- η υγειονομική ταφή (landfilling) (Lazarevic D. 2010)
- κομποστοποίηση

Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν τη μέθοδο που τελικά επιλέγεται. Αρχικά, η απόφαση λαμβάνεται σύμφωνα με τα εγγενή φυσικά χαρακτηριστικά των πολυμερών. Τα ανακυκλώσιμα πλαστικά που ανήκουν στην κατηγορία των θερμοπλαστικών μπορούν να υποστούν θερμική επεξεργασία, ωστόσο τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά δεν μπορούν να ανακυκλωθούν, καθώς η θερμότητα διασπά τα μόριά τους (Goodship 2007). Στη συνέχεια, ο βαθμός εκβιομηχάνισης, οι κανονισμοί, οι κυβερνητικοί οργανισμοί και η κοινωνικοοικονομική ανάπτυξη μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τον τρόπο διαχείρισης των πλαστικών απορριμμάτων σε διάφορα μέρη του κόσμου (Σωτηροπούλου 2020).



Εικόνα 11 : Μέθοδοι διαχείρισης των πλαστικών αποβλήτων από την περισσότερο στην λιγότερο επιθυμητή

(Waste Market 2020)

ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ

Η επαναχρησιμοποίηση του πλαστικού περιλαμβάνει την επαναλαμβανόμενη χρήση του με τον ίδιο τρόπο και στη συνέχεια την αλλαγή της προβλεπόμενης χρήσης του. Για παράδειγμα, μια σακούλα μεταφοράς φρούτων μπορεί να χρησιμοποιηθεί ξανά και ξανά με τον ίδιο τρόπο, αλλά μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως σακούλα οικιακών απορριμμάτων ή ως πλαστικό μπουκάλι νερού που μπορεί να γεμίσει ξανά. Αυτή η διαδικασία παρατείνει τη διάρκεια ζωής του αντικειμένου, μειώνει την ανάγκη για πλαστικά, εξοικονομεί φυσικούς πόρους, μειώνει την ενέργεια και το κόστος και μειώνει την ποσότητα των πλαστικών απορριμμάτων που παράγονται. Φυσικά, δεδομένου ότι τα πλαστικά δεν έχουν ουσιαστικά πεταχτεί ακόμη, μάλλον δεν μπορεί να θεωρηθεί ως ένας τρόπος διαχείρισης των πλαστικών αποβλήτων (Σωτηροπούλου 2020).

ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ

Η ανακύκλωση είναι η πρακτική της επαναφοράς πολύτιμων υλικών στον οικονομικό και φυσικό τους κύκλο (Ζαχαρίου Α. 2017). Η ανακυκλωσιμότητα των πλαστικών καθορίζεται από τη ρητίνη που χρησιμοποιείται για τη παραγωγή τους. Το 1988, η Ένωση Βιομηχανιών Παραγωγής Πλαστικών (Society of Plastics Industries) καθιέρωσε τους Κωδικούς Ταυτοποίησης Ρητίνης (Resin Identification Code), οι οποίοι επίσης χώρισαν τα πολυμερή σε επτά κατηγορίες. Η American Society for Testing and Material (ASTM) έχει αποδεχθεί και αναγνωρίσει αυτό το σύστημα ταξινόμησης, το οποίο είναι πλέον επίσημα γνωστό ως ASTM International Resin Identification Code System (Σωτηροπούλου 2020).



Εικόνα 12 : Κωδικοί ταυτοποίησης ρητίνης και σε ποιο πλαστικό αντιστοιχούν

(Ζαχαρίου Α. 2017, Σωτηροπούλου 2020)

Σήμερα, υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι ανακύκλωσης:

Ο πιο δημοφιλής τύπος ανακύκλωσης είναι η **μηχανική ανακύκλωση**, η οποία περιλαμβάνει τη συλλογή των πλαστικών αποβλήτων, τη διαλογή και το διαχωρισμό τους με βάση τον τύπο της ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή τους, την απολύμανσή τους και τη δεματοποίηση τους. Στη συνέχεια, τα απόβλητα συμπιέζονται μηχανικά για να μειωθεί ο όγκος, θρυμματίζονται και τεμαχίζονται για να δημιουργηθεί ομοιομορφία και περαιτέρω μείωση του μεγέθους. Τέλος, τα μικρά κομμάτια είτε χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη είτε λιώνουν και εξωθούνται σε σφαιρίδια. Η ανακύκλωση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ανοικτό βρόχο (open loop), όπου το τελικό προϊόν είναι κατώτερης ποιότητας από το αρχικό, ή σε κλειστό βρόχο (closed loop), όπου το προϊόν είναι συγκρίσιμο με το υλικό από το οποίο παράγεται (Hidayat Y.A. 2019). Τα ανάμεικτα πλαστικά πρέπει να αποφεύγονται προκειμένου να ενισχυθεί και να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα αυτής της μεθόδου - αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τις συσκευασίες. Για παράδειγμα, το πολυαιθυλένιο λιώνει στους 135 °C, αλλά ο πολυεστέρας λιώνει στους 245 °C. Αυτό σημαίνει ότι η επιλογή μεταξύ πολυμερών που είναι τόσο χημικά συμβατά όσο και ιδιαίτερα ανακυκλώσιμα πρέπει να έχει προτεραιότητα στο σχεδιασμό της συσκευασίας. Σε περιπτώσεις όπου η χρήση ανάμεικτων

πλαστικών είναι αναπόφευκτη, προτείνεται η βελτίωση των τεχνολογιών επεξεργασίας, ώστε να μεγιστοποιηθεί η αποδοτικότητα της εκμετάλλευσης των φυσικών πόρων. Για την μείωση βέβαια των πλαστικών αποβλήτων, η ιδανική λύση είναι η δημιουργία μονοστρωματικών πλαστικών συσκευασιών, ώστε να απαιτείται η ελάχιστη τεχνική προσπάθεια για την ανακύκλωση τους (Σωτηροπούλου 2020). Οπότε με την ανάπτυξη των τεχνολογιών, τα πλαστικά απόβλητα που παράγονται μπορούν να ανακυκλωθούν και να ανακτηθούν, για την βιώσιμη βιομηχανική ανάπτυξη και την ορθή διαχείριση των πόρων.

Η **χημική ανακύκλωση** (chemical, or feedstock recycling) είναι η μετατροπή των πλαστικών με θέρμανση ή χημικές ουσίες σε προϊόντα υδρογονανθράκων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή νέων πολυμερών, ή ως χημική πρώτη ύλη (Aguado J 2006). Είναι δηλαδή η διάσπαση των πολυμερών πλαστικών (αποπολυμερισμός/ depolymerization) σε μονομερείς κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Για την πραγματοποίηση αυτής της μετατροπής εφαρμόζονται τεχνολογίες, όπως η πυρόλυση (pyrolysis), η υδροπυρόλυση (hydrocracking), και η αεριοποίηση (gasification). Πυρόλυση είναι η ενδόθερμη επεξεργασία με πλήρη απουσία οξυγόνου στους 700-900 °C, όπου η οργανική ύλη διασπάται σε αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα (Φάττα-Κάσινου 2007). Υδροπυρόλυση είναι η πυρόλυση παρουσία υδρογόνου και καταλυτών για την μετατροπή ενός πετρελαιοειδούς και την παραγωγή ελαφρύτερων προϊόντων. Η αεριοποίηση είναι επεξεργασία, όπου από τα πλαστικά απορρίμματα με ελεγχόμενη ατελής καύση παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα εμπλουτισμένου με οξυγόνο παράγουν καύσιμο αέριο πλούσιο σε μονοξειδίο του άνθρακα, σε υδρογόνο και υδρογονάνθρακες (κυρίως μεθάνιο). Το feedstock recycling καλείται τριτογενής μέθοδος ανακύκλωσης και προτιμάται κυρίως για ανακύκλωση των πολυστρωματικών πλαστικών, διότι δεν υπάρχει άλλος τρόπος να ανακυκλωθούν, λόγω της πολυπλοκότητας του μίγματος των διαφορετικών ρητινών που περιέχουν και της δυσκολίας διαχωρισμού τους (Σωτηροπούλου 2020).

Η εφαρμογή των τριών παραπάνω μεθόδων έχει σημαντικά μειονεκτήματα, όπως το ότι παράγονται επικίνδυνα υποπροϊόντα, και επομένως καμία από αυτές δεν είναι ευρέως διαδεδομένη. Επίσης ενώ μπορεί να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, αυτή έχει χαμηλή απόδοση, μη βοηθώντας έτσι στη μείωση του κόστους της μεθόδου (Σωτηροπούλου 2020).

ΑΠΟΤΕΦΡΩΣΗ

Η αποτέφρωση ή ελεγχόμενη καύση είναι η μέθοδος, όπου τα πλαστικά καίγονται παρουσία οξυγόνου σε κλίβανους (τσιμεντένιους φούρνους) για ανάκτηση και παραγωγή θερμικής, ή και ηλεκτρικής ενέργειας με απόδοση πάνω από 90%, αντικαθιστώντας τα ορυκτά καύσιμα. Η αποτέφρωση είναι η μέθοδος, όπου η διαλογή δεν παίζει σημαντικό ρόλο, όπως στις δύο προηγούμενες μεθόδους και η ποσότητα της ενέργειας που ανακτάται εξαρτάται από τη θερμιδική αξία των υλικών που αποτεφρώνονται. Αποτελεί την τεταρτογενή μέθοδο ανακύκλωσης των πλαστικών και συνήθως εφαρμόζεται σε πλαστικά που δεν μπορούν να ανακυκλωθούν με τους προηγούμενους τρόπους ανακύκλωσης. Πραγματοποιείται σε τρεις φάσεις: τη φάση της ξήρανσης με αέρα θερμοκρασίας 100 °C, τη φάση της εξαερίωσης των πτητικών αερίων με αύξηση της θερμοκρασία στους 250 °C, και τη φάση της ανάφλεξης με

κατάλληλη ποσότητα αέρα στους 500-600 °C. Η θερμοκρασία στο χώρο καύσης μπορεί να φτάσει στους 1200 °C. Ωστόσο και αυτή η μέθοδος παράγει επικίνδυνα αέρια που αποτελούνται από αιωρούμενα ανόργανα σωματίδια, τα οποία απομακρύνονται με ηλεκτροστατικά φίλτρα, ή με μηχανικό διαχωρισμό. Τα στερεά υποπροϊόντα τέφρας που προκύπτουν από την καύση μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τσιμέντο για κατασκευές, πχ. δρόμων. Γενικά θεωρείται ότι είναι μια ασφαλής περιβαλλοντικά μέθοδος, αρκεί οι εγκαταστάσεις να είναι άρτιες. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάκτηση ενέργειας και η αποτέφρωση, είναι τελευταίες στην ιεράρχηση επιλογών και δεν θεωρούνται οι πιο επωφελείς λύσεις στη διαχείριση αποβλήτων (Nagi A. 2016, Σωτηροπούλου 2020).

ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΤΑΦΗ

Η υγειονομική ταφή (landfill) είναι η οργανωμένη και ελεγχόμενη εναπόθεση στερεών αποβλήτων στο έδαφος σε υπεδάφους ή υπερδάφους ειδικά διαμορφωμένους χώρους με στεγανοποιημένη βάση και πλευρές από αργιλικές ή συνθετικές μεμβράνες (Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων-Χ.Υ.Τ.Α.), όπου η φύση αναερόβια αποσυνθέτει τα απόβλητα. Τα απόβλητα τοποθετούνται σε στρώματα, και κάθε μέρα προστίθεται πάνω από αυτά ένα συμπιεσμένο εδαφικό στρώμα, μη διαπερατό από νερό, ώστε να αποφευχθούν η διασπορά απορριμμάτων και οι διαρροές υγρών και οσμών από τις εγκαταστάσεις. Υπάρχουν τρεις πρακτικές υγειονομικής ταφής ανάλογα με το είδος του εδάφους και τον τρόπο εναπόθεσης των απορριμμάτων: η επιφανειακή ταφή, που χρησιμοποιείται όταν το έδαφος είναι σκληρό και η εκσκαφή είναι δύσκολη, η μέθοδος των διαδοχικών τάφρων (βάθους περίπου 1-2 m, μήκους 80-120 m και πλάτους 5-8 m), όταν ο υδροφόρος ορίζοντας είναι πολύ βαθύς και υπάρχει μεγάλο πάχος υλικού επικάλυψης, και η μέθοδος πλήρωσης κοιλοτήτων στο έδαφος, που μπορεί να είναι φυσικές ή τεχνητές. Η υγειονομική ταφή είναι η παλιότερη μέθοδος του ανθρώπου για την διαχείριση των απορριμμάτων του (Ghosh 2010). Είναι επίσης ο πιο οικονομικός τρόπος διαχείρισης απορριμμάτων, και για αυτό προτιμάται από τις λιγότερο εύρωστες οικονομικά χώρες. Βασικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ο εξαιρετικά αργός χρόνος αποσύνθεσης των απορριμμάτων, και η σπατάλη φυσικών πόρων, αφού δεν αξιοποιούνται υλικά που μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, ιδιαίτερα των πλαστικών που είναι από τα πιο ανθεκτικά υλικά και αποσυντίθενται πολύ αργά. Επιπλέον, κατά την εφαρμογή της παράγονται τα "στραγγίσματα" και το βιοαέριο, που αποτελούν σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Τα στραγγίσματα είναι νερό, που μπορεί να διαπεράσει τα στρώματα των απορριμμάτων και να μολυνθεί από βαρέα μέταλλα, ανόργανους και οργανικούς ρυπαντές, και για αυτό είναι απαραίτητο να υπάρχει καλή στεγανότητα του χώρου και άρτιο σύστημα συλλογής στραγγισμάτων. Το βιοαέριο είναι μίγμα αερίου μεθανίου κατά μεγαλύτερο ποσοστό, περίπου 40-75%, με μονοξείδιο του άνθρακα το υπόλοιπο, και μικρές ποσότητες υδρογόνου, αμμωνίας, αζώτου, υδροθείου και οξυγόνου, που προκύπτει από την αναερόβια ζύμωση του οργανικού φορτίου των απορριμμάτων. Το βιοαέριο είναι αρκετά επικίνδυνο, γιατί μπορεί να προκαλέσει έκρηξη και ανάφλεξη, αλλά μπορεί με κατάλληλες τεχνικές και υποδομές να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας. Τέλος, σημαντικό μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι για την εγκατάσταση ενός ΧΥΤΑ απαιτείται να υπάρχει μεγάλη εδαφική έκταση (Σωτηροπούλου 2020).

ΚΟΜΠΟΣΤΟΠΟΙΗΣΗ

Η διαδικασία βιοαποικοδόμησης υπό συνθήκες παρουσίας οξυγόνου σε χρονικό διάστημα 6-12 εβδομάδων ονομάζεται κομποστοποίηση. Η κομποστοποίηση είναι μια διαδικασία κατά την οποία τα πλαστικά αναμινύονται με βιολογικά απόβλητα. Σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο UNI EN 13432 (2002), ένα προϊόν για να οριστεί κομποστοποιήσιμο πρέπει να είναι βιοαποικοδομήσιμο. Με αυτόν τον τρόπο, τα βιολογικά απόβλητα δεν ακολουθούν ρεύματα ανακύκλωσης ή χώρους υγειονομικής ταφής, ενώ ταυτόχρονα δημιουργείται ένα πολύτιμο κομπόστ. Η κομποστοποίηση βιομηχανικών προϊόντων πραγματοποιείται συνήθως σε βιομηχανικές μονάδες κομποστοποίησης με ελεγχόμενες συνθήκες και οι μικροοργανισμοί, όπως τα βακτήρια ή οι μύκητες, μπορούν να μεταβολίσουν τα λυπασματοποιήσιμα πολυμερή ως πηγή τροφής. Η ταχύτητα βιοαποδόμησης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, που πρέπει να κυμαίνεται στους 50-70°C, την υγρασία, τον αριθμό και το είδος του μικροοργανισμού. Τα τελικά προϊόντα που προκύπτουν από αυτή την διαδικασία είναι νερό, διοξείδιο του άνθρακα CO₂ και λίγη βιομάζα. Η υποβάθμιση είναι γρήγορη μόνο εάν υπάρχουν και οι τρεις απαιτήσεις. Η θερμότητα ή το φως είναι τα κύρια αίτια απώλειας των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών. Στη συνέχεια, οι μικροοργανισμοί ξεκινούν τη βιοαφομοίωση δημιουργώντας βιομάζα και CO₂ και τελικά σχηματίζουν κομπόστ (Αστρά 2022) .

Οι παράγοντες που πρέπει να λάβει κανείς υπόψιν για την επιλογή μεθόδου διαχείρισης των πλαστικών αποβλήτων είναι αρκετοί και πολύπλευροι. Ο πιο σημαντικός και ο πιο κρίσιμος, είναι η σύνθεση του πλαστικού αποβλήτου. Αναμφισβήτητα η μηχανική ανακύκλωση είναι εκείνη με την μεγαλύτερη βιωσιμότητα, και γενικά η εφαρμογή της δίνει υπεραξία στο πλαστικό απόβλητο, ενώ η κατάληξη αποβλήτων σε ΧΥΤΑ, ή χειρότερα σε ΧΑΔΑ είναι η πιο επιζήμια περιβαλλοντικά μέθοδος (Αστρά 2022).

1.5 Ευρωπαϊκή Νομοθεσία για την απόρριψη των πλαστικών στο περιβάλλον

Η πλαστική ρύπανση αποτελεί μείζον ζήτημα σε παγκόσμια κλίμακα. Μέσα σε λίγες μόνο δεκαετίες, η ποσότητα των πλαστικών που παράγονται παγκοσμίως αυξήθηκε εκθετικά, από 1,5 εκατ. τόνους το 1950 σε 359 εκατομμύρια τόνους το 2018. Η πανδημία του κορονοϊού προκάλεσε κατακόρυφη μείωση της παραγωγής το πρώτο εξάμηνο του 2020, αλλά κατά το δεύτερο εξάμηνο του έτους, η παραγωγή αυξήθηκε και πάλι. Στους ωκεανούς του κόσμου έχουν συσσωρευτεί πάνω από 150 εκατομμύρια τόνοι πλαστικών αποβλήτων, στους οποίους προστίθενται ετησίως επιπλέον 8 εκατομμύρια τόνοι. Οι επιστήμονες έχουν εκτιμήσει πως αν δεν κάνουμε κάτι άμεσα για να σταματήσουμε την ανεξέλεγκτη διαρροή πλαστικών στη θάλασσα, έως το 2050 τα πλαστικά τεμάχια στη θάλασσα θα είναι περισσότερα απ' ό,τι τα ψάρια (Επικαιρότητα, Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο 2023).

Η ανάκτηση ενέργειας είναι η δεύτερη πιο δημοφιλής μέθοδος (μετά την ανακύκλωση) στην Ευρώπη για την απαλλαγή από τα πλαστικά απόβλητα. Οι χώροι υγειονομικής ταφής

διαχειρίζονται περίπου το 25% της παγκόσμιας παραγωγής πλαστικών αποβλήτων. Για την επεξεργασία, τα μισά από τα πλαστικά που συγκεντρώνονται για ανακύκλωση εξάγονται σε χώρες εκτός της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η αδυναμία επεξεργασίας των αποβλήτων σε τοπικό επίπεδο λόγω έλλειψης χρηματοδότησης, τεχνολογίας ή ικανότητας είναι μερικοί από τους λόγους που οδηγούν στις εξαγωγές. Η εξαγωγή αποβλήτων της ΕΕ το 2020 σε τρίτες χώρες έφτασε τους 32,7 τόνους. Το μεγαλύτερο μέρος εξάγεται στην Αίγυπτο, την Τουρκία και την Ινδία. Η Κίνα λάμβανε μεγάλο μέρος των πλαστικών αποβλήτων που εξάγονταν, αλλά οι νέοι κανονισμοί για την είσοδο πλαστικών αποβλήτων στη χώρα αυτή θα μπορούσαν να προκαλέσουν ακόμη μεγαλύτερη μείωση των ευρωπαϊκών εξαγωγών. Αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει σε αύξηση της καύσης και της διάθεσης πλαστικών απορριμμάτων στους ευρωπαϊκούς χώρους υγειονομικής ταφής. Εν τω μεταξύ, η Ευρώπη αναζητά φιλικές προς το περιβάλλον και κυκλικές λύσεις για τη διαχείριση των πλαστικών αποβλήτων (Επικαιρότητα, Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο 2023).

Το χαμηλό ποσοστό ανακύκλωσης πλαστικών στην ΕΕ σημαίνει μεγάλες απώλειες για την οικονομία καθώς και για το περιβάλλον. Εκτιμάται ότι το 95 % της αξίας του πλαστικού υλικού συσκευασίας χάνεται για την οικονομία μετά τον σύντομο κύκλο πρώτης χρήσης. Υπολογίζεται ότι το 2019 η παραγωγή και αποτέφρωση πλαστικών αποβλήτων απελευθέρωσε 850 εκατ. τόνους αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Οι εκπομπές αυτές θα μπορούσαν να φθάσουν τους 2,8 δισ. τόνους μέχρι το 2050, μέρος των οποίων θα μπορούσε να αποφευχθεί μέσω καλύτερης ανακύκλωσης (Επικαιρότητα, Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο 2023).

Το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο αποφάσισε το 2015 να περιορίσει τη χρήση της πλαστικής σακούλας σε ολόκληρη την ήπειρο. Η Ευρωπαϊκή Ένωση ψήφισε τον Μάιο του 2019 μια νέα οδηγία για τη μείωση της ρύπανσης που προκαλείται από τα πλαστικά. Η οδηγία (ΕΕ) 2019/904 ορίζει μια σειρά μέτρων που μπορούν να λάβουν τα κράτη μέλη για να σταματήσουν την πώληση ορισμένων πλαστικών μιας χρήσης που είναι ιδιαίτερα προβληματικά. Στόχος είναι η μείωση της ρύπανσης από πλαστικά, η οποία είναι ένα παγκόσμιο πρόβλημα που επηρεάζει το περιβάλλον, μέσω της μείωσης της κατανάλωσης πλαστικών. Ένα από τα πρώτα κράτη που εφάρμοσαν την οδηγία (ΕΕ) 2019/904 στο εθνικό τους δίκαιο ήταν η Ελλάδα. Τον Οκτώβριο του 2020 ψηφίστηκε ο νόμος 4736/2020 (ΦΕΚ 200/Α/20.10.2020), ο οποίος θεσπίζει κανόνες, ανταμοιβές και κυρώσεις για τη μείωση ορισμένων πλαστικών μιας χρήσης και την κατάλληλη διαχείριση άλλων. Ο νόμος προβλέπει την απαγόρευση της πώλησης ορισμένων πλαστικών προϊόντων μιας χρήσης, όπως καλαμάκια, πιάτα και μαχαιροπήρουνα, από τις 3 Ιουλίου 2021. Τον Νοέμβριο του 2022 η Επιτροπή παρουσίασε νέους κανονισμούς για τις συσκευασίες σε ολόκληρη την ΕΕ με στόχο τη βελτίωση του σχεδιασμού των συσκευασιών και την ενθάρρυνση της επαναχρησιμοποίησης και της ανακύκλωσης των προϊόντων. Επιπλέον, απαιτούν τη μετάβαση σε βιοδιασπώμενα, λιπασματοποιήσιμα και πλαστικά βιολογικής προέλευσης (WWF 2022). Η διαπραγματευτική θέση του Κοινοβουλίου σχετικά με τους κανονισμούς για τη μεταφορά αποβλήτων, οι οποίοι επιδιώκουν τη μείωση της ρύπανσης και την ενθάρρυνση της ανακύκλωσης και της επαναχρησιμοποίησης, εγκρίθηκε τον Ιανουάριο του 2023. Οι ευρωβουλευτές θέλουν να σταματήσουν σταδιακά τις εξαγωγές προς τα κράτη του ΟΟΣΑ σε

τέσσερα χρόνια και να απαγορεύσουν την εξαγωγή πλαστικών αποβλήτων σε κράτη εκτός ΟΟΣΑ (Επικαιρότητα, Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο 2023).

Το 55% των απορριμμάτων πλαστικών συσκευασιών αναμένεται να έχει ανακυκλωθεί μέχρι το 2030, στα πλαίσια της Πράσινης Συμφωνίας. Αυτό απαιτεί όχι μόνο τη βελτίωση του σχεδιασμού τους ώστε να είναι κατάλληλα για ανακύκλωση, αλλά, σύμφωνα με τους ευρωβουλευτές, να παρθούν και μέτρα για τη τόνωση της αγοράς ανακυκλωμένων πλαστικών. Στα μέτρα αυτά μπορεί να περιλαμβάνονται :

- η δημιουργία ποιοτικών προτύπων για τις δευτερογενείς πλαστικές ύλες
- η ενθάρρυνση της πιστοποίησης προκειμένου να αυξηθεί η εμπιστοσύνη τόσο της βιομηχανίας όσο και των καταναλωτών
- η θέσπιση υποχρεωτικών κανόνων για το ελάχιστο ανακυκλωμένο περιεχόμενο σε ορισμένα προϊόντα
- η ενθάρρυνση των κρατών μελών να εξετάσουν το ενδεχόμενο μείωσης του ΦΠΑ στα ανακυκλωμένα προϊόντα (Επικαιρότητα, Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο 2023).

1.6 Ελληνικό θεσμικό πλαίσιο για την απόρριψη πλαστικών στο περιβάλλον

Στην Ελλάδα η εναρμόνιση της εθνικής νομοθεσίας με την Ευρωπαϊκή Οδηγία ολοκληρώθηκε τον Οκτώβριο 2020 με την ψήφιση του **Νόμου 4736/2020** «Ενσωμάτωση της Οδηγίας (ΕΕ) 2019/904 σχετικά με τη μείωση των επιπτώσεων ορισμένων πλαστικών προϊόντων στο περιβάλλον και λοιπές διατάξεις». Με βάση τον Νόμο αυτό προβλέπονται διάφορες διατάξεις για διάφορες κατηγορίες πλαστικών προϊόντων, οι οποίες θα ισχύουν σε διαφορετικές ημερομηνίες. Ορισμένα προϊόντα μιας χρήσης, τα οποία έχουν ανευρεθεί περισσότερο στις ακτές και για τα οποία διατίθενται εναλλακτικά προϊόντα καταργήθηκαν από 3^{ης} Ιουλίου 2021 (Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ανάπτυξης 2021).

Συγκεκριμένα ισχύει η απαγόρευση χρήσης των ακόλουθων 10 προϊόντων στην επικράτεια και σε όλες τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης:

- 1) μπατονέτες
- 2) πλαστικά μαχαιροπίρουνα
- 3) πλαστικά πιάτα
- 4) πλαστικά καλαμάκια
- 5) πλαστικοί αναδευτήρες ποτών
- 6) πλαστικά στηρίγματα μπαλονιών εκτός από μπαλόνια για βιομηχανικές ή άλλες επαγγελματικές χρήσεις

- 7) περιέκτες τροφίμων κατασκευασμένοι από διογκωμένο πολυστυρένιο (φελιζόλ)
- 8) περιέκτες ποτών από διογκωμένο πολυστυρένιο (φελιζόλ), καθώς και τα καπάκια και τα καλύμματα τους
- 9) κυπελάκια για ποτά από διογκωμένο πολυστυρένιο (φελιζόλ), καθώς και τα καπάκια και καλύμματα τους.
- 10) προϊόντα που κατασκευάζονται από οξοδιασπώμενη πλαστική ύλη (Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ανάπτυξης 2021).

Για άλλες κατηγορίες πλαστικών προϊόντων όπως τα κυπελάκια για ποτά ή τους περιέκτες τροφίμων άρχισε σταδιακά η μείωσή τους προκειμένου να επιτευχθούν συγκεκριμένοι στόχοι. Για τα πλαστικά κυπελάκια για ποτά και περιέκτες τροφίμων τίθεται στόχος μείωσης της κατανάλωσης τουλάχιστον κατά 30% έως το 2024 και κατά 60% έως το 2026 σε σύγκριση με το 2022. Για την επίτευξη του ανωτέρω στόχου: **από 1ης Ιανουαρίου 2022 επιβάλλεται εισφορά προστασίας του περιβάλλοντος (4 λεπτά πλέον ΦΠΑ)** ανά τεμάχιο προϊόντος. Η εισφορά έχει ανταποδοτικό χαρακτήρα και τα έσοδα αποτελούν δημόσια έσοδα, τα οποία εισπράττονται από την Ανεξάρτητη Αρχή Δημοσίων εσόδων (ΑΑΔΕ) και αποδίδονται στο Πράσινο Ταμείο για δράσεις αποκλειστικά συναφείς με τους σκοπούς του Νόμου. Οι επιχειρήσεις μαζικής εστίασης υποχρεούνται να διαθέτουν επαναχρησιμοποιούμενα **εναλλακτικά προϊόντα** των πλαστικών μιας χρήσης στον καταναλωτή στο σημείο πώλησης. Επιπλέον **από 3^{ης} Ιουλίου 2021 καθιερώθηκε υποχρεωτική σήμανση συσκευασίας** των ακόλουθων πλαστικών προϊόντων:

1. Σερβιέτες υγιεινής, ταμπόν και εφαρμογείς ταμπόν
2. Υγρά μαντηλάκια
3. Προϊόντα καπνού με φίλτρο και φίλτρα για χρήση σε συνδυασμό με προϊόντα καπνού
4. Κυπελάκια για ποτά (Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ανάπτυξης 2021).

Με τον τρόπο αυτό ενημερώνεται ο καταναλωτής για:

α) τις κατάλληλες επιλογές διαχείρισης του προϊόντος ως αποβλήτου ή τους τρόπους διάθεσης αποβλήτων που πρέπει να αποφεύγονται για το συγκεκριμένο προϊόν σύμφωνα με την ιεράρχηση των αποβλήτων και

β) την παρουσία πλαστικών υλών στο προϊόν και τις επακόλουθες αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την απόρριψη στο περιβάλλον (Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ανάπτυξης 2021).

Τα προγράμματα διευρυμένης ευθύνης του παραγωγού θα επεκταθούν προκειμένου να καλύψουν και άλλες κατηγορίες πλαστικών αποβλήτων. Για τις ακόλουθες 8 κατηγορίες πλαστικών προϊόντων θεσπίζονται συλλογικά συστήματα εναλλακτικής διαχείρισης για τα απόβλητα συσκευασίας:

1. Περιέκτες τροφίμων
2. Πακέτα και περιτυλίγματα από εύκαμπτο υλικό

3. Περιέκτες ποτών έως και 3 λίτρα
4. Κυπελάκια για ποτά
5. Λεπτές πλαστικές σακούλες μεταφοράς
6. Υγρά μαντηλάκια
7. Μπαλόνια
8. Προϊόντα καπνού (Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ανάπτυξης 2021).

Επίσης, υιοθετήθηκε η χωριστή συλλογή για ορισμένες κατηγορίες αποβλήτων πλαστικών. Συγκεκριμένα στο Νόμο προβλέπονται τα ακόλουθα κατ' άρθρο:

Η χωριστή συλλογή των αποβλήτων που προκύπτουν από τις πλαστικές φιάλες ποτών με χωρητικότητα έως και 3 λίτρα θα πρέπει έως το 2025 να είναι ίση τουλάχιστον με 77% των προϊόντων αυτών που διατίθενται στην αγορά και έως το έτος 2029 με 90%.

Για το σκοπό αυτό ο καταναλωτής κατά την αγορά του προϊόντος αυτού θα καταβάλλει εγγυοδοτικό αντίτιμο, το οποίο θα του αποδίδεται κατά την επιστροφή του προϊόντος με σκοπό τη χωριστή συλλογή για ανακύκλωση. Ωστόσο είναι σημαντικό να εξετάσουμε κατά πόσο εφαρμόζεται σωστά ο πρόσφατος νόμος για τα πλαστικά μιας χρήσης στην Ελλάδα. Το WWF Ελλάς αξιολόγησε την έως σήμερα εφαρμογή των μέτρων του νόμου για τα πλαστικά και θεωρεί πως απέχουμε πολύ από το να χαρακτηριστεί ικανοποιητική η κατάσταση. Τα περισσότερα μέτρα είτε εφαρμόζονται ελλιπώς, είτε μετατίθενται χρονικά, ή εφαρμόζονται με λανθασμένο τρόπο, ενώ κάποιες προβλέψεις καταργήθηκαν μόλις λίγους μήνες μετά τη θέσπισή τους. Κατά το WWF Ελλάς, οι δεσμεύσεις της Πολιτείας για τον περιορισμό της πλαστικής ρύπανσης θα πρέπει να γίνουν πράξη, όχι μόνο γιατί αυτό θα είναι προς όφελος του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας, αλλά γιατί έτσι θα γίνουν τα πρώτα σοβαρά βήματα για τη στροφή της χώρας προς την κυκλική οικονομία (Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ανάπτυξης 2021).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : Βιοπολυμερή

2.1 Ορισμός

Τα βιοπλαστικά ή βιοπολυμερή δεν είναι μόνο ένα υλικό. Αποτελούνται από μια ολόκληρη οικογένεια υλικών με διαφορετικές ιδιότητες και εφαρμογές. Σύμφωνα με το European Bioplastics, ένα πλαστικό υλικό ορίζεται ως βιοπλαστικό εάν είναι είτε βιολογικής βάσης (bio-based), είτε βιοδιασπώμενο (biodegradable), είτε διαθέτει και τις δύο ιδιότητες.

Βιολογική βάση: Ο όρος "βιολογική βάση (bio-based)" σημαίνει ότι το υλικό ή το προϊόν προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές και εν μέρει από βιομάζα (φυτική, ζωική ή θαλάσσια μάζα). Ανανεώσιμες ορίζονται οι πρώτες ύλες, όπου με φυσικές διεργασίες ο ρυθμός

αναπλήρωσής τους είναι μεγαλύτερος ή ίσος του ρυθμού κατανάλωσής τους (Αστρά 2022). Η βιομάζα που χρησιμοποιείται για τα βιοπλαστικά προέρχεται π.χ. από καλαμπόκι, ζαχαροκάλαμο ή куτταρίνη.

Βιοαποικοδόμησιμα: Η βιοαποικοδόμηση είναι μια χημική διαδικασία κατά την οποία οι μικροοργανισμοί που υπάρχουν στο περιβάλλον μετατρέπουν τα υλικά σε φυσικές ουσίες, όπως νερό, διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, ανόργανες ενώσεις και κομπόστ (δεν απαιτούνται τεχνητά πρόσθετα) και μάλιστα σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα. Αυτή είναι και η διαφορά με την απλή αποικοδόμηση (Αστρά 2022). Η διαδικασία της βιοαποικοδόμησης εξαρτάται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (π.χ. τοποθεσία ή θερμοκρασία), από το υλικό και από την εφαρμογή και πραγματοποιείται συνήθως μέσω φωτοσύνθεσης, οξειδωσης ή/και υδρόλυσης.

Η ιδιότητα της βιοαποικοδόμησης δεν εξαρτάται από τη βάση των πόρων ενός υλικού, αλλά συνδέεται μάλλον με τη χημική του δομή. Με άλλα λόγια, τα πλαστικά που βασίζονται κατά 100 τοις εκατό στη βιολογική βάση μπορεί να είναι μη βιοδιασπώμενα και τα πλαστικά που βασίζονται κατά 100 τοις εκατό στα ορυκτά μπορούν να βιοδιασπαστούν (a.European Bioplastics 2022).

Τα βιοπλαστικά οδηγούν την εξέλιξη των πλαστικών. Υπάρχουν δύο σημαντικά πλεονεκτήματα των πλαστικών προϊόντων βιολογικής βάσης σε σύγκριση με τις συμβατικές τους εκδοχές: εξοικονομούν ορυκτούς πόρους με τη χρήση βιομάζας που αναγεννάται (ετησίως) και παρέχουν τη μοναδική δυνατότητα ουδετερότητας ως προς τον άνθρακα. Επιπλέον, η βιοδιασπασιμότητα είναι μια πρόσθετη ιδιότητα ορισμένων τύπων βιοπλαστικών. Προσφέρει πρόσθετα μέσα ανάκτησης στο τέλος της διάρκειας ζωής ενός προϊόντος (a.European Bioplastics 2022).

Βιοπολυμερή ΠΥΑ	Πετροχημικά πλαστικά
ΠΡΟΤΕΡΗΜΑΤΑ	
Βιοσυμβατά και βιοαποδομήσιμα	Καλά σχεδιασμένη παραγωγική διαδικασία χαμηλού κόστους
Παραγωγή από φυσικά υλικά, γεωργικά και βιομηχανικά απόβλητα	Ποικίλες εφαρμογές στην εμπορικές και βιομηχανικές διαδικασίες
Παρόμοιες θερμοπλαστικές ιδιότητες με το PET και PP.	Χαμηλή κατανάλωση νερού κατά την παραγωγική διαδικασία
Περισσότερα περιβαλλοντικά οφέλη από την παραγωγή του PET με μειωμένο αποτύπωμα άνθρακα	
Δυνατότητα αντικατάστασης των κοινών πλαστικών στην βιοιατρική και στα υλικά συσκευασίας	

ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	
Μεγάλο κόστος παραγωγής, 15 φορές μεγαλύτερο από τα πετροχημικά	Μη βιοαποδομήσιμα προκαλώντας πλαστική ρύπανση
Υψηλή κατανάλωση νερού κατά την παραγωγική διαδικασία	Μη βιοσυμβατά καθώς παράγονται από πετρελαιοχημικές πηγές
Υπό διερεύνηση οι τρόποι περιορισμού του κόστους παραγωγής	Δυσκολία στην ανακύκλωση και στην επαναχρησιμοποίηση
Πρώτες ύλες προερχόμενες από απόβλητα άνθρακα που περιέχουν λιπάσματα, οξέα και άλατα και προσθέτουν στο επίπεδο τοξικότητας των λυμάτων και στο δυναμικό του ευτροφισμού	Βασίζονται στις μη ανανεώσιμες πηγές πετρελαίου

Εικόνα 13 : Προτερήματα και μειονεκτήματα βιοπολυμερών και πετροχημικών πλαστικών

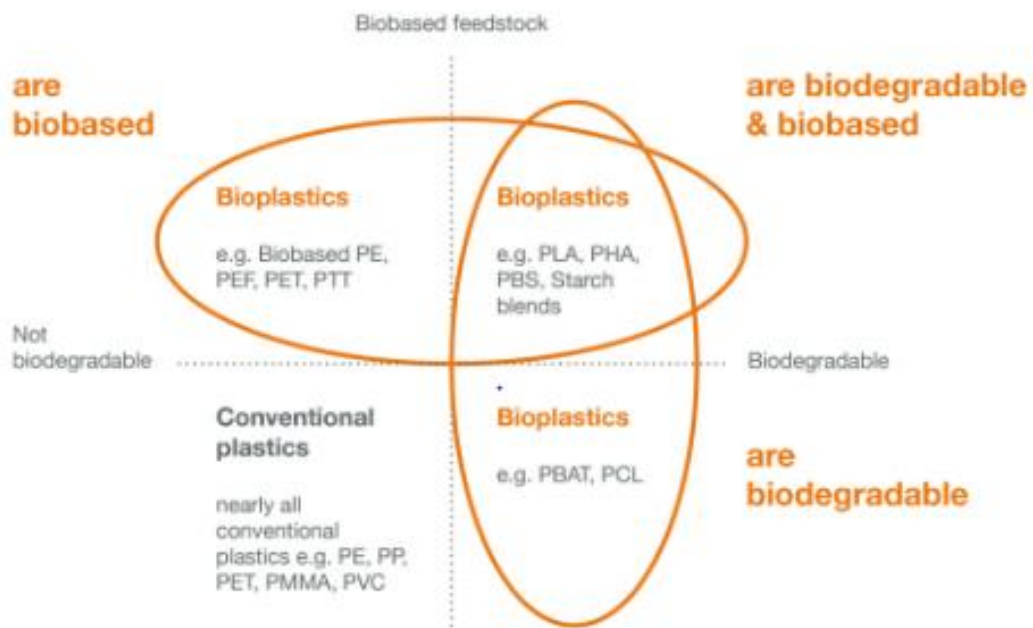
(Αρφανή 2022)

2.2 Είδη βιοπολυμερών

Ένας εύχρηστος τρόπος ταξινόμησης των βιοπολυμερών είναι με βάση την πρώτη ύλη παραγωγής τους ή αλλιώς τη χημική τους δομή.

ΜΗ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τα πλαστικά όπως PE, PP και PVC μπορούν να κατασκευαστούν και από ανανεώσιμες πηγές και το PET μπορεί να είναι μερικώς βιολογικής βάσης, με μεθόδους παραγωγής και ιδιότητες πανομοιότυπες με εκείνες των συμβατών πλαστικών. Η διαφορά μεταξύ τους είναι ότι το CO που απελευθερώνεται κατά την αποτέφρωση είχε δεσμευτεί κατά την ανάπτυξή του υλικού και δεν απελευθερώνεται επιπλέον στην ατμόσφαιρα (a.European Bioplastics 2022). Επιπλέον, μπορούν να υποστούν και μηχανική ανακύκλωση. Ωστόσο δεν υφίστανται βιοαποικοδόμηση (b.European Bioplastics 2022).



Εικόνα 14 : Κατηγοριοποίηση των πλαστικών με βάση την προέλευση και τον τύπο αποικοδόμησης τους

(a.European Bioplastics 2022)

ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΒΙΟΠΟΛΥΜΕΡΗ

Αυτός ο τύπος βιοπλαστικών βρίσκεται στο επίκεντρο των βιομηχανιών για την παραγωγή νέων καινοτόμων προϊόντων. Διακρίνονται σε:

ΦΥΣΙΚΑ: προέρχονται αποκλειστικά από φυσικές ανανεώσιμες πρώτες ύλες και σε αυτά περιλαμβάνονται (Averous 2012, Smith 2005):

- διάφοροι πολυσακχαρίτες, όπως το άμυλο (φυτικής προέλευσης), η χιτίνη (θαλάσσιας προέλευσης), η λιγνίνη, η κυτταρίνη, το άγαρ, η πηκτίνη, το γκουάρ, η καραγενάνη, το αλγινικό οξύ, η ξανθάνη κτλ.



Εικόνα 15 : Άμυλο/πολυσακχαρίτης

- πρωτεΐνες ζωικής προέλευσης, όπως το κολλαγόνο, το μετάξι και το μαλλί (ανήκουν στις φυσικές ίνες, μαζί με το βαμβάκι), η ζελατίνη, η καζεΐνη του γάλακτος, ακόμη και φυτικές πρωτεΐνες, όπως η γλουτένη σιταριού, πρωτεΐνες σόγιας, καλαμποκιού, μπιζελιών και πατάτας
- λιπίδια (φυτικά έλαια και ζωικά λίπη)
- διάφοροι πολυεστέρες που παράγονται από φυτά ή μικροοργανισμούς, μέσω ζυμώσεων, πχ. PHAs. Διάφοροι προκαρυωτικοί οργανισμοί (βακτήρια) δημιουργούν πολυεστέρες υδροξυκαρβονικών οξέων, δηλαδή PHAs, οι οποίοι λειτουργούν ως αποθήκες άνθρακα και ενέργειας (Steinbuechel 2003, Averous 2012).



Εικόνα 16 : Πολύ-υδρόξυ-αλκανεστέρες (PHAs)

ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ: συντίθενται τόσο από ανανεώσιμες πηγές, όσο και από μη ανανεώσιμες (πετροχημικές) πρώτες ύλες (Averous 2012, Smith 2005).

ΣΥΝΘΕΤΙΚΟ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΑΠΟ ΑΝΑΝΕΩΣΙΜΟΥΣ ΦΥΣΙΚΟΥΣ ΠΟΡΟΥΣ.

Παράγεται μέσω χημικών διεργασιών, αποτελεί το πολυγαλακτικό οξύ (PLA). Το πολυγαλακτικό οξύ προέρχεται από βιο-μονομερή και συντίθεται τεχνητά και χρησιμοποιείται ευρέως στην τρισδιάστατη εκτύπωση (Steinbuechel 2003, Averous 2012).



Εικόνα 17 : Πολυγαλακτικό οξύ (PLA)

(Agro & Chemistry 2020)

ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟ ΟΡΥΚΤΑ. Αποτελούν μια σχετικά μικρή ομάδα και αναφέρονται σε σύνθετα μείγματα βιοπολυμερών και πολυμερών προερχόμενων από ορυκτά. Ο συνδυασμός αυτός βελτιώνει την απόδοση των μηχανικών ιδιοτήτων τους και τον βιοδιασπώμενο χαρακτήρα τους (a.European Bioplastics 2022). Αυτή η κατηγορία βιοδιασπώμενων πλαστικών κατασκευάζεται με παρόμοιες διαδικασίες παραγωγής όπως τα πετροχημικά, ένα παράδειγμα είναι το PBAT (τερεφθαλικό αδιπικό πολυβουτυλένιο) καθώς και τα :

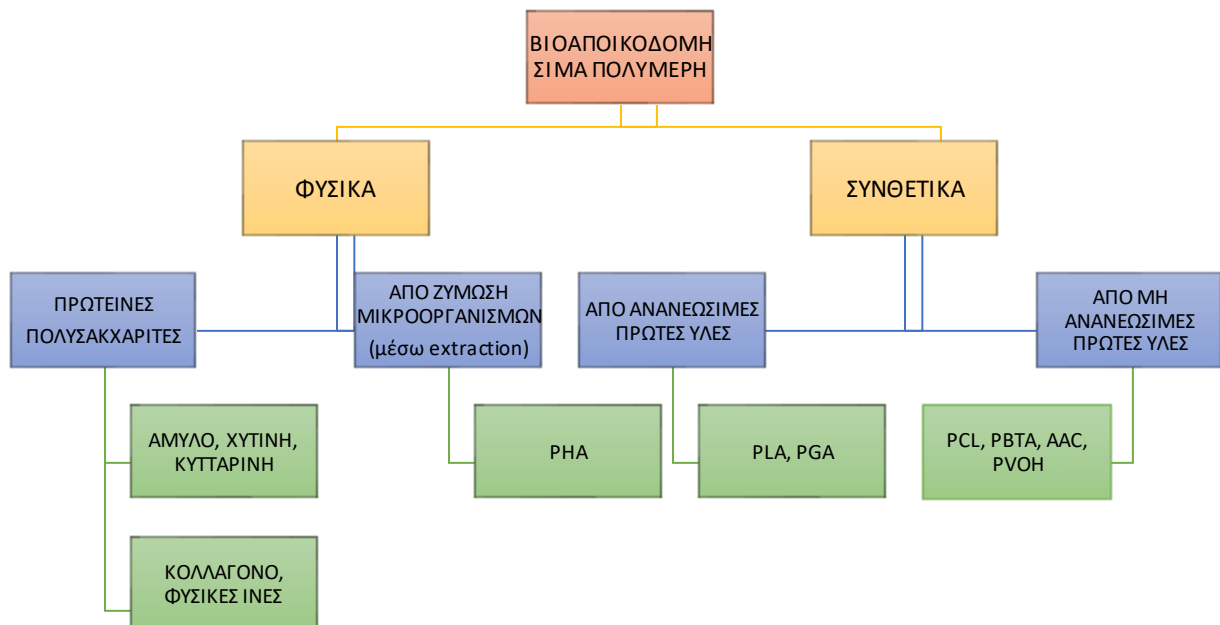
- η πολύ(βινυλική αλκοόλη) (PVOH)



Εικόνα 18 : Πολυβινυλική αλκοόλη (PVOH)

(British Plastics Federation n.d.)

- διάφοροι αλειφατικοί και αρωματικοί πολυεστέρες
- το ακρυλικό οξύ
- η πολυκαπρολακτόνη (PCL), κτλ (Steinbuechel 2003, Averous 2012) (Αστρά 2022).

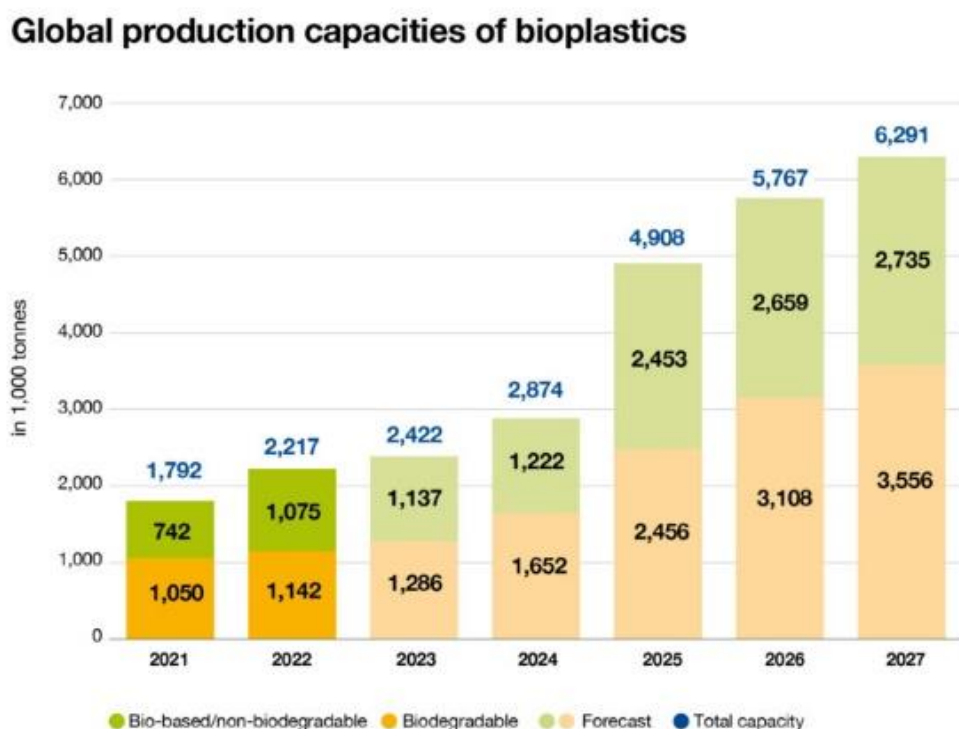


Εικόνα 19 : Διαχωρισμός βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών

(Averous 2012, Αστρά 2022)

2.3 Παραγωγή βιοπολυμερών

Αυτή τη στιγμή, λιγότερο από το 1% των 390 εκατομμυρίων τόνων πλαστικών που παράγονται ετησίως αποτελούνται από βιοπλαστικά. Μετά από μια περίοδο στασιμότητας το 2020, κυρίως ως αποτέλεσμα της πανδημίας Covid-19, η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών επανήλθε σε αύξηση από το 2021. Αναδύονται εξελιγμένα προϊόντα και εφαρμογές, και αυτό είναι που οδηγεί αυτή την εξέλιξη. Τα πιο πρόσφατα στοιχεία της αγοράς, τα οποία συγκεντρώθηκαν από την European Bioplastics και το Ινστιτούτο Nova, δείχνουν ότι η ικανότητα παραγωγής βιοπλαστικών παγκοσμίως αναμένεται να αυξηθεί από περίπου 2,2 εκατομμύρια τόνους το 2022 σε περίπου 6,3 εκατομμύρια τόνους το 2027 (c.European Bioplastics 2022).



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2022). More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

Εικόνα 20 : Ικανότητα παγκόσμιας παραγωγής βιοπλαστικών σε τόνους μέχρι το 2027

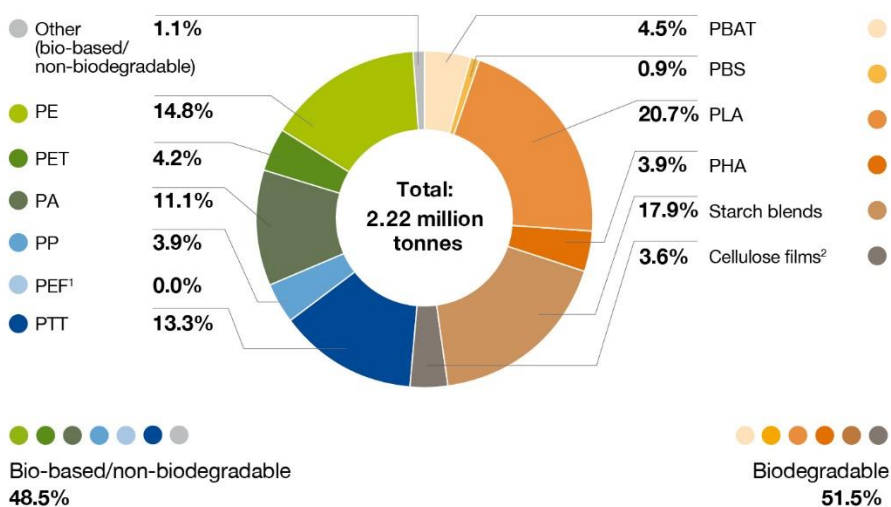
(c.European Bioplastics 2022)

Σχεδόν για κάθε παραδοσιακό πλαστικό υλικό και σχετική εφαρμογή, υπάρχουν βιοπλαστικά υποκατάστατα. Τα PHA ή ΠΥΑ (πολυϋδροξυαλκανοειδή), PLA (πολυγαλακτικό οξύ), PAs (πολυαμίδια) και PP (πολυπροπυλένιο) είναι παραδείγματα πολυμερών με μεγάλη ανάπτυξη, και κατά την επόμενη πενταετία, οι παραγωγικές δυναμικές θα συνεχίσουν να

αυξάνονται και να διαφοροποιούνται. Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά -PLA, PHA, μείγματα αμύλου και άλλα- αποτελούν σήμερα περισσότερο από το 51% (ή περισσότερους από 1,1 εκατομμύρια τόνους) της παγκόσμιας παραγωγής βιοπλαστικών. Λόγω της ισχυρής ανάπτυξης πολυμερών όπως τα πολυγαλακτικά οξέα (PLA) και τα πολυϋδροξυαλκανοειδή (PHA), η παραγωγή βιοδιασπώμενων πλαστικών αναμένεται να αυξηθεί σε πάνω από 3,5 εκατομμύρια το 2027 (c.European Bioplastics 2022).

Παράλληλα τα βιολογικά, μη βιοδιασπώμενα πλαστικά αντιπροσωπεύουν σχεδόν 1,1 εκατομμύρια τόνους, ή περισσότερο, της παγκόσμιας ικανότητας παραγωγής βιοπλαστικών. Περιλαμβάνουν επίσης διαλύματα drop-in, όπως το PA (πολυαμίδιο) βιολογικής βάσης, το PE (πολυαιθυλένιο) και το PET (τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο) βιολογικής βάσης. Μέχρι το 2027, το σχετικό τους μερίδιο αναμένεται να μειωθεί ακόμη περισσότερο, σε περίπου 44%. Σε απόλυτους αριθμούς, ωστόσο, η ικανότητα παραγωγής πολυμερών βιολογικής προέλευσης θα συνεχίσει να αυξάνεται την επόμενη πενταετία, φθάνοντας σε πάνω από 2,7 εκατομμύρια τόνους. Τα κύρια προϊόντα που οδηγούν στην ανάπτυξη αυτή είναι το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυαμίδιο (PA) και το πολυαιθυλένιο (PE), ενώ οι παραγωγικές ικανότητες για το PET βιολογικής βάσης παραμένουν στάσιμες (c.European Bioplastics 2022).

Global production capacities of bioplastics 2022 (by material type)

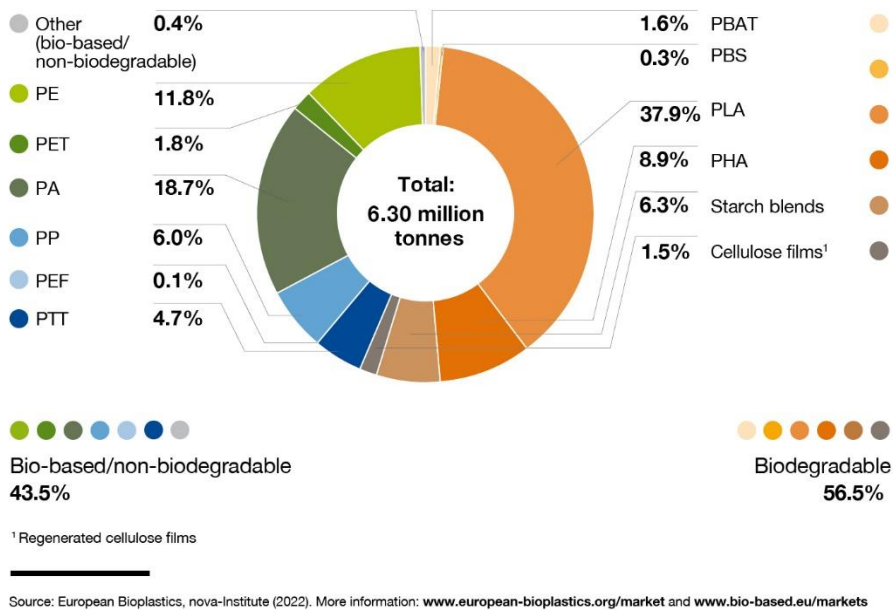


¹PEF is currently in development and predicted to be available at commercial scale in 2023. ²Regenerated cellulose films

Source: European Bioplastics, nova-Institute (2022). More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

Εικόνα 21 : Ποσοστά παγκόσμιας ικανότητας παραγωγής των διάφορων ειδών βιοπλαστικού το 2022

Global production capacities of bioplastics 2027 (by material type)

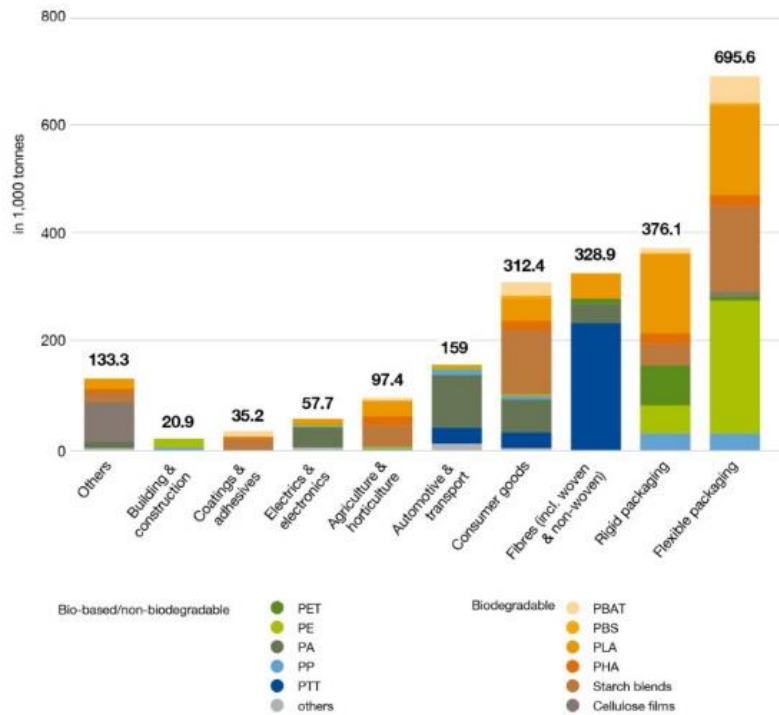


Εικόνα 22 : Ποσοστά παγκόσμιας ικανότητας παραγωγής ειδών βιοπλαστικού το 2027

(c.European Bioplastics 2022)

Τα βιοπλαστικά βρίσκουν εφαρμογή σε όλο και περισσότερες βιομηχανίες, όπως παιχνίδια, ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης, στα αυτοκίνητα, στις συσκευασίες, κηπευτικά/γεωργία, κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και πολλά άλλα. Με το 48% της παγκόσμιας αγοράς βιοπλαστικών (ή σχεδόν 1,1 εκατομμύρια τόνους) το 2022 να προορίζεται για τη συσκευασία, αυτό εξακολουθεί να είναι το μεγαλύτερο τμήμα της αγοράς βιοπλαστικών. Παρ' όλα αυτά, η ποικιλία των εφαρμογών συνεχίζει να αυξάνεται. Λόγω των διευρυνόμενων δυνατοτήτων των λειτουργικών πολυμερών, ορισμένοι κλάδοι, όπως η οικοδομή και οι κατασκευές ή τα αυτοκίνητα και οι μεταφορές, συνεχίζουν να αναπτύσσονται (c.European Bioplastics 2022).

Global production capacities of bioplastics 2022 (by market segment)



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2022). More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

Εικόνα 23 : Παγκόσμια παραγωγή των διάφορων ειδών βιοπλαστικού σε τόνους ανά προϊόντα χρήσης

(c.European Bioplastics 2022)

Περισσότερο από το 41% των βιοπλαστικών παράγεται σήμερα στην Ασία, γεγονός που εδραιώνει την ιδιότητα της περιοχής ως σημαντικού κόμβου παραγωγής με στόχο την ανάπτυξη της περιφερειακής ικανότητας. Επί του παρόντος, η Ευρώπη εξακολουθεί να διαθέτει μόλις το 25% της παραγωγικής ικανότητας. Όμως, τα επόμενα πέντε χρόνια, το μερίδιο της Ευρώπης και των άλλων παγκόσμιων περιοχών θα μειωθεί δραματικά. Μέχρι το 2027, ωστόσο, αναμένεται ότι οι παραγωγικές ικανότητες της Ασίας θα έχουν αυξηθεί σε σχεδόν 63% (c.European Bioplastics 2022).

Global production capacities of bioplastics in 2022 (by region)

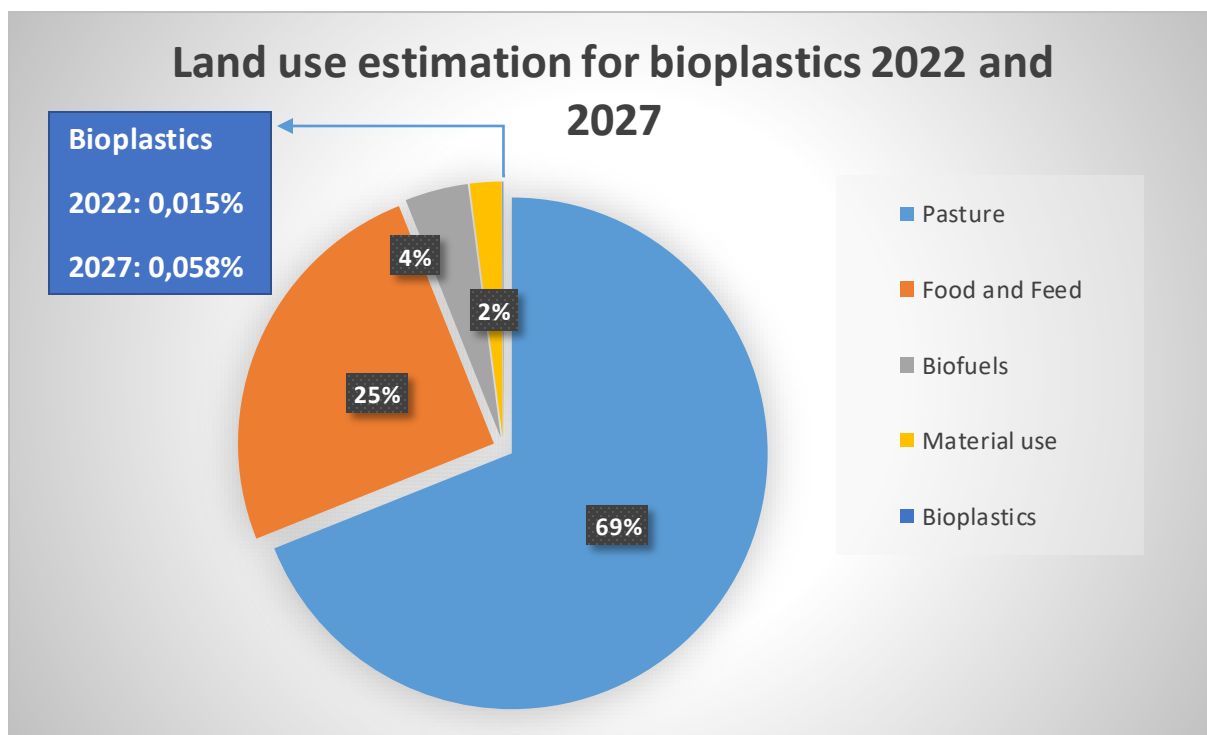


Source: European Bioplastics, nova-Institute (2022). More information: www.european-bioplastics.org/market and www.bio-based.eu/markets

Εικόνα 24 : Ποσοστά παγκόσμιας παραγωγής βιοπλαστικών σε κάθε Ήπειρο

(c.European Bioplastics 2022)

Από το 2022, η έκταση που προορίζεται για την καλλιέργεια ανανεώσιμων πρώτων υλών για την παραγωγή βιοπλαστικών προβλέπεται να είναι 0,8 εκατομμύρια εκτάρια, που αντιπροσωπεύει μόλις το 0,015% της συνολικής γεωργικής γης στον κόσμο, η οποία ανέρχεται σε 5 δισεκατομμύρια εκτάρια. Παρόλο που η παραγωγή βιοπλαστικών αναμένεται να αυξηθεί σημαντικά σε παγκόσμιο επίπεδο κατά την επόμενη πενταετία, το μερίδιο της γης που χρησιμοποιείται για βιοπλαστικά θα εξακολουθεί να είναι κάτω από 0,06 τοις εκατό. Αυτό αποδεικνύει απερίφραστα ότι η παραγωγή βιοπλαστικών και οι ανανεώσιμες πρώτες ύλες για τρόφιμα και ζωοτροφές δεν είναι ανταγωνιστικές μεταξύ τους (c.European Bioplastics 2022).



Εικόνα 25 : Εκτίμηση μεριδίων χρήσης της γης για διάφορες δραστηριότητες στα επόμενα χρόνια

(c.European Bioplastics 2022)

Ωστόσο στην οικονομία των πολυμερών, τα βιοπολυμερή αντιμετωπίζουν σημαντικά εμπόδια εξαιτίας των συμβατικών πλαστικών. Το κόστος παραγωγής τους είναι 2,5-7,5 φορές υψηλότερο από εκείνο των συμβατικών πολυμερών (Coherent Market Insights 2022). Επιπλέον, η υποδομή μαζικής παραγωγής εξακολουθεί να λείπει σε σύγκριση με τα παραδοσιακά πολυμερή από πετρέλαιο. Δεδομένου ότι η παραγωγή βιοπολυμερών βρίσκεται ακόμη στην αρχή, η καινοτομία είναι απαραίτητη. Η βελτίωση της ανταγωνιστικότητας των βιοπολυμερών απαιτεί μείωση του κόστους παραγωγής τους. Οι εταιρείες καθώς και οι κυβερνήσεις πρέπει να επενδύσουν σε αυτές τις καινοτομίες. Η αγορά των βιοπολυμερών μπορεί να αυξηθεί ως αποτέλεσμα των ολοένα και πιο αυστηρών κανονισμών της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για τα συμβατικά πλαστικά (Frontiers 2022).

Καθώς προαναφέρθηκε, η παγκόσμια πανδημία COVID-19 είχε σημαντικό αντίκτυπο στη συμπεριφορά των καταναλωτών και στη βιομηχανία. Σύμφωνα με την European Bioplastics, το 2021 παρήχθησαν στην Ευρώπη 0,58 εκατομμύρια τόνοι βιοπλαστικών. Ο κλάδος μαστίζεται από προβλήματα υλικοτεχνικής υποδομής και έλλειψη εργατικού δυναμικού και υλικών, γεγονός που έχει μειώσει ή εξαλείψει την οικονομική ανάπτυξη. Η αγορά πλαστικών επηρεάστηκε επίσης σοβαρά. Η μεγαλύτερη και ταχύτερα αναπτυσσόμενη αγορά για τα βιοπολυμερή είναι η συσκευασία. Οι συσκευασίες που θεωρούνταν περιττές υπέστησαν μεγάλη ζημιά από την πανδημία. Από την άλλη πλευρά, η πανδημία αύξησε το ηλεκτρονικό εμπόριο και δημιούργησε μια νέα ανάγκη για συσκευασία στη ναυτιλία. Η ευρωπαϊκή αγορά βιοπολυμερών αναμένεται να αυξηθεί από 1,2 δισεκατομμύρια δολάρια το 2021 σε 3,4 δισεκατομμύρια δολάρια το 2026, σύμφωνα με προβλέψεις και στοιχεία που δείχνουν ότι η

αγορά αναπτύσσεται γρήγορα (European Biopolymers Market 2022). Η ανάπτυξη των βιοπολυμερών έχει τροφοδοτηθεί από τις επενδύσεις στην επιστημονική έρευνα, το ενδιαφέρον της βιομηχανίας που ενισχύεται από την ευαισθητοποίηση των καταναλωτών και τις οδηγίες της ΕΕ (Frontiers 2022).

2.4 Εφαρμογές βιοπολυμερών

Η ανάπτυξη της βιομηχανίας των βιοπολυμερών εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως:

- το υψηλότερο κόστος παραγωγής τους
- η αργή ανάπτυξη των υποδομών που απαιτούνται για την ταξινόμηση και την κομποστοποίηση των οργανικών αποβλήτων, συγκριτικά με ό,τι αναμενόταν αρχικά.

Οι βασικότερες προϋποθέσεις ώστε τα βιοπολυμερή να είναι ευρέως αποδεκτά στην αγορά είναι οι εξής:

- να συμβαδίζουν απόλυτα με τους διεθνείς κανόνες διασφάλισης ποιότητας
- να διαθέτουν τις επιθυμητές ιδιότητες της αγοράς
- να μπορούν να μορφοποιηθούν με συμβατικές μεθόδους
- να διατίθενται σε ανταγωνιστικές τιμές (Ιατρού 2017).

Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις των ειδικών προβλέπεται μελλοντικά περίπου 20% αντικατάσταση συμβατικών πολυμερικών υλικών με βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή (Ιατρού 2017).

Το ενδιαφέρον τόσο των καταναλωτών όσο και των εταιρειών για τα βιοπολυμερή αυξάνεται τα τελευταία χρόνια στην Ευρώπη καθώς οι βιομηχανικές μονάδες καλούνται να ανακαλύψουν περισσότερο φιλικές προς το περιβάλλον πρώτες ύλες. Οι διαφορές στο κόστος μεταξύ των βιοπλαστικών (φυσικά και συνθετικά βιοπολυμερή που προέρχονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες) και των κοινών πλαστικών έχει υποστεί αισθητή μείωση, καθώς η τιμή των βιοπολυμερών είναι, πλέον, ανταγωνιστική (βέβαια, σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως στην περίπτωση των φυσικών ινών έναντι των υαλονημάτων, η διαφορά στην τιμή είναι αρνητική) (Ιατρού 2017, Κωνσταντοπούλου 2019).

Τα βιοπλαστικά εμφανίζουν τα παρακάτω πλεονεκτήματα έναντι των συμβατικών πλαστικών:

- είναι κατάλληλα για πολυάριθμες εφαρμογές σε τομείς ευρείας κατανάλωσης των οποίων καλύπτουν πλήρως τις καταναλωτικές απαιτήσεις
- μειώνουν την υπερβολική κατανάλωση ενέργειας και τις επιπτώσεις τους σε περιβαλλοντικό επίπεδο, συγκριτικά με άλλα πλαστικά υλικά (Χατζάκης 2016, Ιατρού 2017).

Ορισμένες από τις εφαρμογές των βιοπολυμερών είναι οι παρακάτω:

- εφαρμογές στις οποίες η ανακύκλωση δεν είναι δυνατή άρα η βιοδιάσπαση είναι ιδιαίτερος συμφέρουσα στις περιπτώσεις αυτές, όπως πχ. στη συσκευασία τροφίμων.
- μπορούν να αξιοποιηθούν σε τομείς όπως η ιατρική (πχ. ως συστατικά διαφόρων μοσχευμάτων, στην ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων στον οργανισμό, ως συστατικά ορισμένων προϊόντων για χειρουργικές επεμβάσεις, κ.α.) (Χατζάκης 2016, Ιατρού 2017).

Ορισμένα βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε προσωρινές εφαρμογές στον τομέα αυτό, πχ. ως εμφυτεύματα ή ράμματα, διότι είναι βιοσυμβατά. Αποτελούν υλικά ιδιαίτερος χρήσιμα στην Ιατρική διότι δε χρειάζεται να γίνει αφαίρεση του εμφυτεύματος: το βιοπολυμερικό εμφύτευμα διασπάται σταδιακά στο εσωτερικό του οργανισμού. Τέτοια υλικά είναι οι αλειφατικοί πολυεστέρες και τα συμπολυμερή τους. Παραδείγματα αλειφατικών πολυεστέρων που βρίσκουν εφαρμογή εδώ αποτελούν οι ίνες από πολυκαπρολακτόνη (PCL) για δημιουργία τρισδιάστατου πλέγματος στην αποκατάσταση ιστών και άλλα συνθετικά βιοπολυμερή (PGA, PLA). Επιπροσθέτως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μεταφορείς φαρμάκων στον οργανισμό, αλλά και σε περιπτώσεις μεταμόσχευσης κυττάρων ή αποκατάστασης ιστών (πχ. στην αποκατάσταση δέρματος σε περίπτωση εγκαύματος) γιατί είναι υλικά βιοδιασπώμενα και, καθώς το υλικό θα χάνει τη λειτουργικότητά του, θα λαμβάνει χώρα παράλληλα η αποκατάσταση των λειτουργιών του οργανισμού, όσο αφορά τους ιστούς που είχαν υποστεί βλάβη και έχριζαν θεραπείας (Κυριακάκης 2002). Η απορρόφηση τέτοιων ραμμάτων από τον οργανισμό είναι δυνατή χάρη στη βιοδιάσπαση τους με υδρόλυση του δεσμού του εστέρα. Το πρώτο φυσικό απορροφήσιμο υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως ράμμα στη χειρουργική είναι το επονομαζόμενο catgut, το οποίο κατασκευάζεται από έντερα ζώων και διαθέτει υψηλή αντοχή και σκληρότητα. Τα PLA και PGA έχουν αξιοποιηθεί ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη των κυττάρων και στον τομέα της αποκατάστασης ιστών (Κατσουγιάννη 2008). Επιπλέον, το πολύ(γαλακτικό οξύ) (PLA) μπορεί να βρει εφαρμογή στην κατευθυνόμενη ιστική αναγέννηση, ως συστατικό μεμβρανών ιστικής αναγέννησης, πχ. στα ούλα, αλλά και στην αισθητική χειρουργική, διότι έχει την ιδιότητα να προκαλεί την παραγωγή κολλαγόνου από τα κύτταρα και, άρα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη διόρθωση ρυτίδων ή ατελειών του δέρματος (Χατζάκης 2016, Κατσουγιάννη 2008, Κωνσταντοπούλου 2019)

- τα γεωργικά προϊόντα.

Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία μεμβρανών χάρη στις ιδιότητες που παρουσιάζουν, όπως η μηχανική τους αντοχή, η διαπερατότητά τους σεχημικά στοιχεία (νερό, διοξείδιο του άνθρακα και οξυγόνο) και η ανθεκτικότητά τους στις υψηλές θερμοκρασίες. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα πλήθος εφαρμογών, οι οποίες αφορούν τη συσκευασία των αγροτικών προϊόντων, τη μεταφορά νερού, την ελεγχόμενη απελευθέρωση παρασιτοκτόνων για την προστασία των καλλιεργειών, την προστασία των φυτών από καιρικά φαινόμενα και τη διαχείριση των φυσικών απορριμμάτων (Κατσουγιάννη 2008, Χατζάκης 2016). Έτσι, δίχως τη χρήση φυτοφαρμάκων ή βιομηχανικών λιπασμάτων, οι βιοαποικοδομήσιμες μεμβράνες βοηθούν στην ανάπτυξη των φυτών, συγκρατούν το έδαφος και εμποδίζουν την ανάπτυξη άλλων ανεπιθύμητων φυτικών ειδών

στην καλλιέργεια (Κατσουγιάννη 2008, Χατζάκης 2016). Το θερμοπλαστικό άμυλο και το AAC αποτελούν βιοαποικοδομήσιμα υλικά, άκρως κατάλληλα για τις προαναφερθείσες εφαρμογές (Κατσουγιάννη 2008, Χατζάκης 2016, Κωνσταντοπούλου 2019).

- τα προϊόντα μιας χρήσης (πχ. διάφορες συσκευασίες τροφίμων και όχι μόνο).

Οι βιοαποικοδομήσιμες σακούλες είναι κατασκευασμένες από άμυλο καλαμποκιού, φυτικά έλαια, βιοαποικοδομήσιμους πολυεστέρες και υπόκεινται πλήρη διάσπαση μέσα σε χρονικό διάστημα 3-8 εβδομάδων, σε κατάλληλο περιβάλλον που περιέχει βακτήρια, επιτρέποντας έτσι τα περιεχόμενα τους να αποδομηθούν. Μεγάλο πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι οι σακούλες αυτές έχουν περίπου τα ίδια χαρακτηριστικά με τις συμβατικές ως προς την αντοχή τους, την αδιαβροχοποίηση και την εκτύπωση (με υδατοδιαλυτά μελάνια). Όλοι αυτοί οι παράγοντες συντελούν σταθερά στην καθιέρωση των βιοπολυμερών ως οικολογική λύση, αφήνοντας στο παρελθόν την συμβατική πλαστική σακούλα ειδικά στις χώρες με πιο θερμό κλίμα, αλλά με μεγάλη αύξηση σταδιακά και στην ευρωπαϊκή αγορά με αλλαγή και στα νομοθετικά πλαίσια που το κατοχυρώνει (Ιταλία και Γαλλία: πλήρης απαγόρευση της συμβατικής πλαστικής σακούλας, Ελλάδα: παύση της δωρεάν διάθεσης της).

Στον τομέα της εμφιάλωσης νερού, έχει ήδη χρησιμοποιηθεί το PLA για τη δημιουργία πλήρως βιοαποικοδομήσιμων φιαλών. Οι φιάλες αυτές, έπειτα από τη χρήση τους, διασπώνται σε κατάλληλο περιβάλλον μέσω κομποστοποίησης, σε χρονικό διάστημα τριών μηνών (Χατζάκης 2016, Κωνσταντοπούλου 2019)

- στην υφαντουργία και στην αυτοκινητοβιομηχανία.

Πίνακας 2 : Εφαρμογές βιοαποικοδομήσιμων πολυμερών

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΒΙΟΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ
Ιατρικά και οδοντιατρικά εμφυτεύματα
Μεταφορά φαρμάκου στον οργανισμό
Αποκατάσταση ιστών
Αγροτικά προϊόντα, μεμβράνες
Προϊόντα φαγητού μιας χρήσεως, όπως πλαστικά πιάτα, ποτήρια, φιάλες νερού και γάλακτος μιας χρήσης κ.ά.
Προστατευτικά αφρώδη υλικά συσκευασίας
Σακούλες νοσοκομείου, σακούλες σκουπιδιών/για ψώνια
Σακούλες τροφίμων

Αυτοκινητοβιομηχανία
Υφάσματα/ρουχισμός
Είδη προσωπικής υγιεινής μίας χρήσης

(Κωνσταντοπούλου 2019)

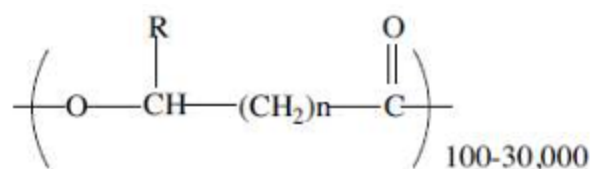
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : Πολύ-υδρόξυ-αλκανεστέρες

3.1 Ορισμός

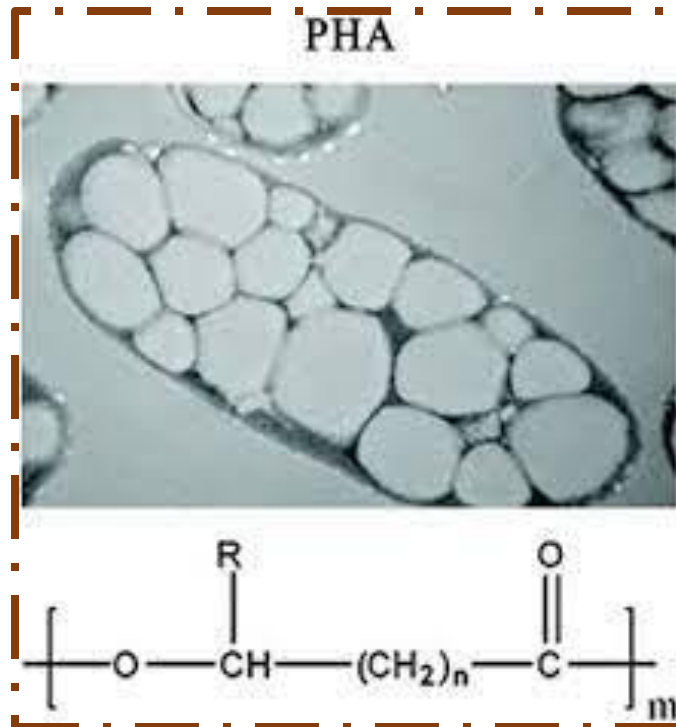
Οι πολυυδροξυαλκανεστέρες, ή ΠΥΑ (PHAs), είναι πολυεστέρες με ενδιαφέρουσες ιδιότητες για ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών, οι οποίοι είναι επίσης πλήρως βιοδιασπώμενοι και βιοσυμβατοί.

Η ποσότητα αυτών των πολυμερών που παράγεται σε σύγκριση με άλλα βιοδιασπώμενα πολυμερή και συνθετικά πλαστικά σε βιομηχανική κλίμακα είναι ακόμη μέτρια. Η ζήτηση για αυτά τα βιοπολυμερή παρεμποδίζεται από την τετραπλάσια έως εννεαπλάσια τιμή των ΠΥΑ σε σχέση με τα συνθετικά πλαστικά, παρά το γεγονός ότι οι ιδιότητες και οι εφαρμογές των ΠΥΑ στην αγορά είναι γενικά καλά χαρακτηρισμένες (Choi J 1997, Braunegg G 1998, Reddy CSK 2003). Επομένως, για να καταστούν οι ΠΥΑ πιο προσιτοί σε σύγκριση με προϊόντα με αντίστοιχες εφαρμογές, πρέπει να αναπτυχθούν αποτελεσματικότερες και οικονομικότερες τεχνολογίες (Luisa S. Serafim 2008).

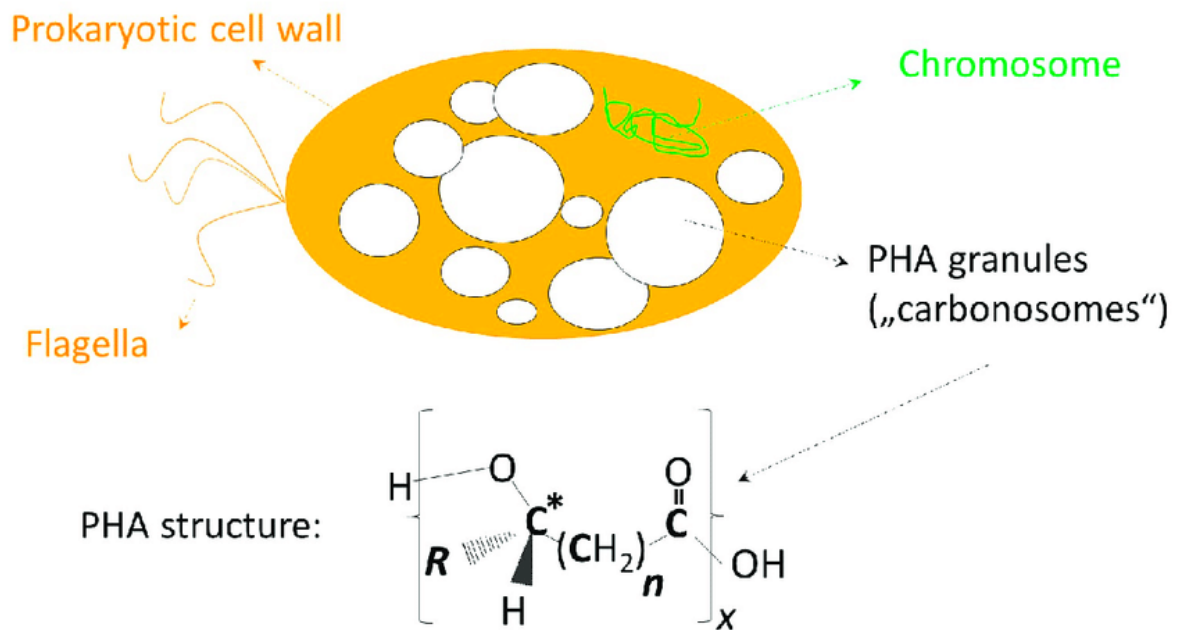
Οι ΠΥΑ, αποτελούνται από μονομερή 3-υδρόξυ λιπαρών οξέων, όπου η καρβοξυλομάδα και η υδροξυομάδα δύο διαφορετικών μονομερών σχηματίζουν εστερικό δεσμό όπως φαίνεται στην εικόνα. Ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: σε μικρού μήκους αλυσίδα (short chain length, scl-) και σε μεσαίου μήκους αλυσίδα (medium chain length, mcl-). Αυτός ο διαχωρισμός βασίζεται στον αριθμό των ατόμων άνθρακα στο μονομερές (Anjum 2016). Οι ΠΥΑ με μικρού μήκους αλυσίδα (3 έως 6 άτομα άνθρακα) είναι εύθραυστα και άκαμπτα λόγω της κρυσταλλικής τους δομής σε αντίθεση με αυτά που διαθέτουν μεσαίου μήκους αλυσίδα (8 έως 14 άτομα άνθρακα) που είναι ελαστικά (Khatami 2021, Αρφανή 2022).



(Khatami 2021)



Εικόνα 26 : Φωτογραφία μικροοργανισμού με PHA



Εικόνα 27 : PHA εντός του κυττάρου του προκαρυωτικού οργανισμού *Flagella*

(Research Gate 2023)

Οι μικροοργανισμοί που βρίσκονται υπό πίεση (σε κατάσταση stress), λόγω έλλειψης θρεπτικού συστατικού, δότη ηλεκτρονίων ή δέκτη, αποθηκεύουν ΠΥΑ ως κόκκους (granules) στο κυτταρόπλασμα των κυττάρων τους (Anderson AJ 1990, Majone M 1996, I. Y. Satoh H 1998, Gujer W 1999). Καθαρές μικροβιακές καλλιέργειες (άγρια ή γενετικά τροποποιημένα στελέχη) χρησιμοποιούνται σε όλες τις βιομηχανικές διεργασίες που χρησιμοποιούνται σήμερα. Τα στελέχη αυτά έχουν την ικανότητα να συσσωρεύουν ΠΥΑ έως και 90% του ξηρού

βάρους των κυττάρων (Lee SY 1998, Madison LL 1999, Grothe E 1999). Σύμφωνα με τους Choi και Lee (1997) (Choi J 1997), οι πρωταρχικοί παράγοντες κόστους της διαδικασίας είναι η ζύμωση (ενέργεια που απαιτείται για την αποστείρωση του υποστρώματος και το κόστος) και η μεταγενέστερη επεξεργασία (μεγάλος αριθμός ενιαίων λειτουργιών, χημικές ουσίες και ζήτηση ενέργειας). Σχεδόν όλα τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται στις καθιερωμένες βιομηχανικές διεργασίες είναι είτε πολύ εμπορεύσιμα καθαρά σάκχαρα, όπως η γλυκόζη ή η σακχαρόζη, είτε άλλες ενώσεις με βάση τα σάκχαρα, όπως το καλαμπόκι (Lee 1996, Madison LL 1999, Reddy CSK 2003).

Πρόσφατα, υπήρξε μεγάλο ενδιαφέρον για την εξέταση πιθανών υποκατάστατων ως υπόστρωμα και μικροβιακή καλλιέργεια κατά τη διεργασία παραγωγής ΠΥΑ σε μια προσπάθεια να μειωθεί το κόστος παραγωγής βιοπολυμερών. Η χρήση υποστρωμάτων χαμηλής αξίας ως πρώτες ύλες όπως απόβλητα είναι ένα παράδειγμα αυτών (Reddy CSK 2003, Takabatake H 2000, Serafim LS 2004, Lemos PC 2006). Ειδικά η χρήση αποβλήτων ως υπόστρωμα σε συνδυασμό με την επιλογή μικτής καλλιέργειας ως μικροβιακής καλλιέργειας (microbial mixed cultures ή MMC) όπου αναλύεται παρακάτω, επιτυγχάνουν την εξοικονόμηση ενέργειας (δεν απαιτείται αποστείρωση), τη μείωση του κόστους του εξοπλισμού ζύμωσης (απαιτούνται λιγότερο ακριβά υλικά για την κατασκευή αντιδραστήρων) και τη μείωση της απαίτησης για εξοπλισμό ελέγχου (απαιτείται λιγότερος έλεγχος (Luisa S. Serafim 2008)).

3.2 Ιστορική αναδρομή (PAOs – GAOs)

Η σύνθεση ΠΥΑ από μικτές καλλιέργειες παρατηρήθηκε για πρώτη φορά σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων ΕΕΛ (Waste Water Treatment Plants-WWTP) σχεδιασμένες για βιολογική απομάκρυνση φωσφόρου, EBPR (Enhanced Biological Phosphorus Removal) (Wallen LL 1974). Τα συστήματα αυτά λειτουργούν με εναλλασσόμενους αναερόβιους και αερόβιους κύκλους. Οι κύριες ομάδες βακτηρίων υπεύθυνες για τη συσσώρευση ΠΥΑ που επιλέγονται στο πλαίσιο των εν λόγω συνθηκών είναι οργανισμοί που συσσωρεύουν πολυφωσφορικές ρίζες (polyphosphate accumulating organisms-PAOs) και οργανισμοί που συσσωρεύουν γλυκογόνο (glycogen-accumulating organisms-GAOs). Και για τους δύο τύπους μικροοργανισμών, η σύνθεση του ΠΥΑ παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στον μεταβολισμό τους.

Σε αναερόβιο περιβάλλον, αυτών των ειδών τα μικρόβια προσλαμβάνουν τα υποστρώματα άνθρακα, συνθέτοντας ΠΥΑ, με ταυτόχρονη κατανάλωση ενός άλλου πολυμερούς που λειτουργεί ως αποθήκη άνθρακα, του γλυκογόνου. Υπό την παρουσία οξυγόνου, τόσο οι PAOs όσο και οι GAOs χρησιμοποιούν τους αποθηκευμένους ΠΥΑ για την ανάπτυξη τους, τη συντήρησή τους και την αναπλήρωση της δεξαμενής γλυκογόνου. Οι GAOs δεν ανακυκλώνουν τις πολυφωσφορικές ρίζες όπως οι PAOs, παρά το γεγονός ότι έχουν παρόμοιο μεταβολισμό άνθρακα με τους PAOs. Υπό αναερόβιες συνθήκες, οι PAOs απελευθερώνουν φωσφορικές ρίζες, αποκτώντας έτσι ενέργεια για την πρόσληψη άνθρακα από το περιβάλλον τους προκειμένου να το συσσωρεύσουν ως ΠΥΑ ενδοκυτταρικά. Όταν ένας αερόβιος μικροοργανισμός, όπως είναι τα PAOs, βρεθεί σε αντιδραστήρα που υπάρχει

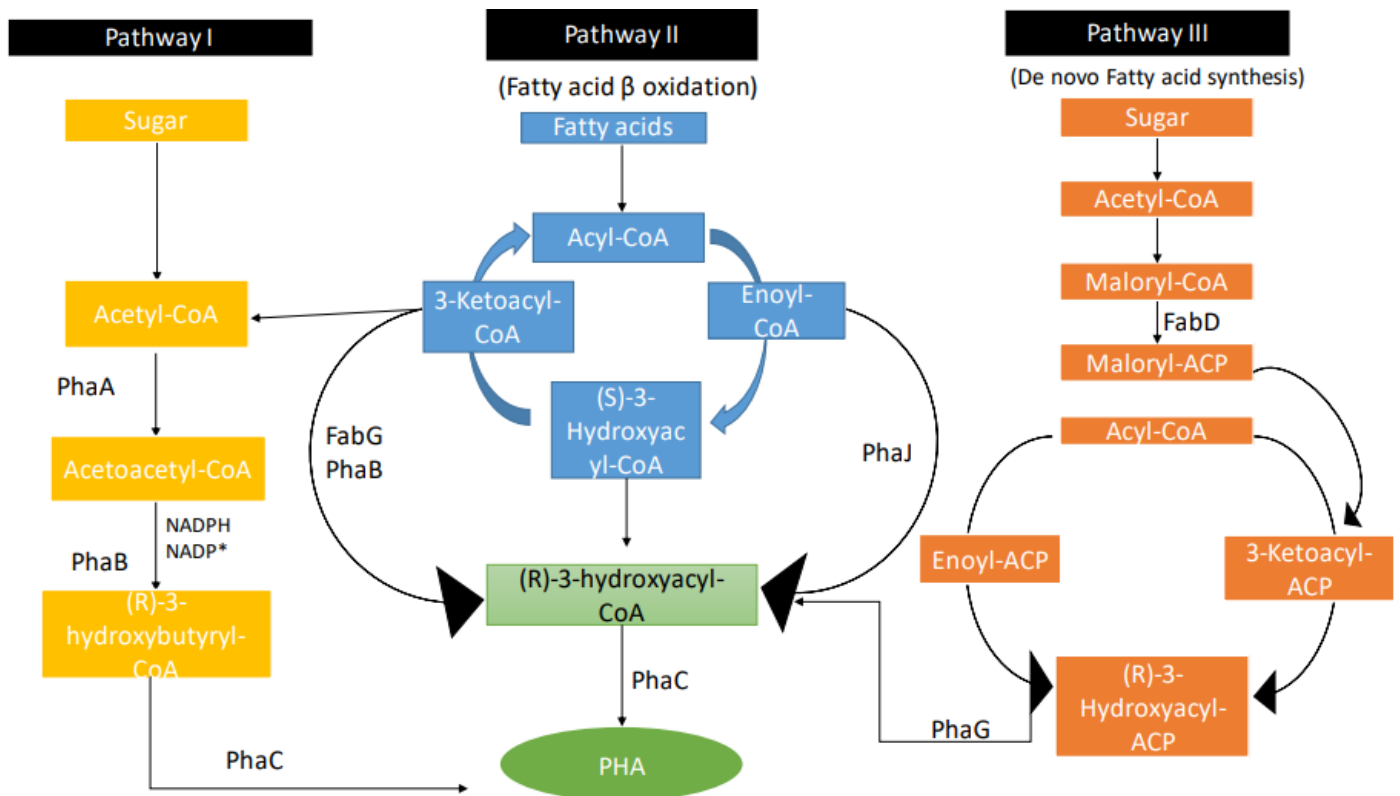
δέκτης ηλεκτρονίων (οξυγόνο ή νιτρικά), τότε το ΠΥΑ θα λειτουργήσει τόσο ως πηγή άνθρακα για τη σύνθεση νέου κυτταρικού υλικού, όσο και ως πηγή ενέργειας για την επίτευξη των μεταβολικών αντιδράσεων του μικροοργανισμού. Οι ΡΑOs συγκεκριμένα, όταν βρεθούν σε αερόβιες ή ανοξικές συνθήκες, χρησιμοποιούν τους ΠΥΑ για παραγωγή ενέργειας, με στόχο να παραλάβουν πολυφωσφορικές ρίζες για την αναπλήρωση των όσων έχουν χάσει. Χαρακτηριστικό είναι ακόμη ότι υπό αερόβιες/ανοξικές συνθήκες, οι ΡΑOs θα προσλάβουν μεγαλύτερες ποσότητες πολυφωσφορικών ριζών από αυτές που απελευθέρωσαν βρισκόμενοι υπό αναερόβιες συνθήκες. (Pereira H 1996). Αντίθετα, οι GAOs είναι σε θέση να λαμβάνουν ενέργεια μόνο μέσω της αναερόβιας γλυκόλυσης του γλυκογόνου, ενώ δεν απελευθερώνονται φωσφορικές ρίζες στο περιβάλλον τους, ούτε συσσωρεύονται εντός της κυτταρικής τους δομής. Σύμφωνα με τους Satoh et al. (R. W. Satoh H 1996), τα GAOs συσσωρεύουν συνήθως λιγότερο από 20% ΠΥΑ.

Σε αντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας προσομοιώθηκαν συνθήκες περίσσειας άνθρακα (feast) και περιορισμού (famine) για την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών που διέπουν την αυξημένη ικανότητα αποθήκευσης ΠΥΑ της εμπλουτισμένης μικτής καλλιέργειας σε αυτά τα συστήματα. Σύμφωνα με τους Majone κ.ά. (Majone M 1996), επαληθεύτηκε η αυξημένη ικανότητα της καλλιέργειας να αποθηκεύει ΡΗΑ υπό αυτές τις συνθήκες και αναπτύχθηκαν θεωρίες που εξηγούν αυτό το φαινόμενο. Προτάθηκε ότι μια παρατεταμένη χρονική περίοδος χωρίς εξωτερικό υπόστρωμα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας των ενδοκυτταρικών συστατικών (RNA και ενζύμων) που είναι απαραίτητα για τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων. Μετά από αυτό το είδος λιμοκτονίας, εάν η μικροβιακή καλλιέργεια τροφοδοτηθεί με πολύ άνθρακα, η διαθέσιμη ποσότητα ενζύμων των κυττάρων είναι μικρότερη από αυτή που απαιτείται για την επίτευξη του μέγιστου ρυθμού ανάπτυξης (αργή απόκριση ανάπτυξης). Ως αποτέλεσμα, η αποθήκευση βρίσκεται στο επίκεντρο (γρήγορη απόκριση αποθήκευσης) (Daiger GT 1982). Η έλλειψη επαρκούς αριθμού ενζύμων ή RNA για την ανάπτυξη της βιομάζας είναι ο μηχανισμός που εξηγεί την αποθήκευση ΠΥΑ από μικτές καλλιέργειες που βρίσκονται σε συνθήκες feast-famine. (Daiger GT 1982, Anderson AJ 1990, Luisa S. Serafim 2008).

3.3 Μεταβολικές οδοί

Οι διάφορες πηγές άνθρακα μεταβολίζονται μέσω διαφορετικών οδών. Συγκεκριμένα υπάρχουν τρία ευρέως διαδεδομένα βιοσυνθετικά μονοπάτια για τη παραγωγή ΠΥΑ, κατά τα οποία η σύνθεση του μονομερούς ΠΥΑ σχετίζεται με την πηγή άνθρακα που χρησιμοποιείται. Οι πιο συνηθισμένες πηγές άνθρακα είναι τα οργανικά οξέα, τα λίπη και τα σάκχαρα (Αρφανή 2022). Οι βιοσυνθετικές οδοί που συμμετέχουν στη παραγωγή ΠΥΑ συνδέονται άμεσα ή έμμεσα με άλλες μεταβολικές οδούς, όπως του κύκλου Krebs, της γλυκολυτικής οδού και των οδών βιοσύνθεσης και αποδόμησης αμινοξέων και λιπαρών οξέων (S. Pradhan 2020). Στην Εικόνα 28 παρουσιάζονται οι τρεις συνηθέστερες μεταβολικές οδοί παραγωγής μονομερών ΠΥΑ. Όπως φαίνεται και στην εικόνα, Οι οδοί I και III (de novo) μεταβολίζουν σάκχαρα όπως η γλυκόζη, ενώ τα πτητικά λιπαρά οξέα όπως το προπιονικό

οξύ ακολουθούν την οδό II (Β-οξείδωση). Τα οργανικά οξέα μεταφέρονται κατά μήκος της κυτταρικής μεμβράνης και ενεργοποιούνται προς το αντίστοιχο ακυλοσυνένζυμο Α (acyl-CoA), ενώ τα σάκχαρα (Οδοί I και II) μεταβολίζονται μέσω της γλυκόλυσης προς ακετυλοσυνένζυμο Α (acetyl-CoA) (Αρφανή 2022). Να σημειωθεί ότι μέσω της οδού I είναι δυνατόν να παραχθούν ομοπολυμερή, πολυμερή δηλαδή που αποτελούνται από το ίδιο μονομερές, ενώ μέσω των οδών II και III συμπολυμερή, που είναι πολυμερή που απαρτίζονται από δύο διαφορετικά είδη μονομερών ΠΥΑ (S. Pradhan 2020, Mohapatra 2017). Έχει παρατηρηθεί ότι μεγαλύτερη ποσότητα ΡΗΑ παράγεται μέσω της οδού II. Για αυτό το λόγο τα πτητικά λιπαρά οξέα αναφέρονται ως τα καταλληλότερα υποστρώματα (S. Pradhan 2020, Μπουζάνη 2023).



Εικόνα 28 : Οι τρεις μεταβολικές οδοί για την παραγωγή πολυυδροξυαλκανεστέρων

(Khatami 2021)

Μέσω της οδού I, η οποία είναι και η πιο γνωστή μεταξύ των βιοσυνθετικών οδών, παράγεται P(3HB) από το βακτήριο *C. Necator*. Από τη συμπύκνωση δύο μορίων ακετυλο-CoA σε αυτή την οδό, παράγονται τα μονομερή 3HB από τον κύκλο τρικαρβοξυλικού οξέος (TCA) για να σχηματίσουν ακετοακετυλο-CoA από το ένζυμο β-κετοθειολάση. Για να σχηματίσει το 3-υδροξυβουτυρυλο-CoA η αναγωγή του ακετοακετυλο-CoA δρα στο ακετοακετυλο-CoA. Τέλος, ο πολυμερισμός καταλύεται από την συνθάση ΠΥΑ μέσω εστεροποίησης του 3-υδροξυβουτυρυλο-CoA σε πολυ(3-υδροξυβουτυρικό) (P(3HB)).

Η οδός II εμπλέκεται στη β-οξείδωση των λιπαρών οξέων βάσει του πρότυπου μεταβολισμού των ψευδομονάδων σε ενοϋλCoA, (S)-3-υδροξυακυλ-CoA και (R)-3-κετοακυλ-CoA (πρόδρομα μονομερή), τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε (R)-3-υδροξυακυλο-CoA και ενσωματώνονται στην αλυσίδα του πολυμερούς.

Η οδός III βοηθά στη δημιουργία μονομερών για τη σύνθεση σύνθετων ΠΥΑ από σάκχαρα, όπως η γλυκόζη, η σακχαρόζη και η φρουκτόζη. Μονάδων δηλαδή άσχετων με τα οργανικά οξέα. Τα (R)-3-υδροξυακυλ-ACP ενδιάμεσα από τη βιοσυνθετική οδό λιπαρών οξέων μετατρέπονται από τη μορφή ακυλοφορέας πρωτεΐνης (ACP) στη μορφή CoA από το ένζυμο τρανσακυλάση ακυλ-ACP-CoA (Khatami 2021, Αρφανή 2022).

Το ακετυλο-CoA αφομοιώνεται στον κύκλο του Krebs για παραγωγή ενέργειας και ανάπτυξη κυττάρων. Επομένως όταν υπάρχει πλεόνασμα άνθρακα και δεν υπάρχει κάποιος άλλος περιορισμός που σχετίζεται με την ανάπτυξη, μέσω του κύκλου του Krebs παράγονται ποσότητες ακετυλο-CoA που εμποδίζουν τη σύνθεση των ΠΥΑ. Άρα για να μην είναι ανασταλτική πια η συγκέντρωση CoA και να οδηγούνται τα ακετυλο-CoA στις βιοσυνθετικές οδούς θα πρέπει να διατηρούνται οι συνθήκες πλεονάσματος άνθρακα και να περιοριστεί ένα βασικό θρεπτικό συστατικό. Για αυτό το λόγο οι περισσότερες διαδικασίες παραγωγής ΠΥΑ αποτελούνται από δύο στάδια. Στο πρώτο, στο στάδιο ανάπτυξης, στόχος είναι η αύξηση της συγκέντρωσης των κυττάρων μέσα στον αντιδραστήρα, όπου δεν υπάρχει περιορισμός θρεπτικών συστατικών. Ενώ στο δεύτερο στάδιο, το στάδιο της παραγωγής, όπου εισάγεται ένας περιορισμός (π.χ. έλλειψη πηγής αζώτου), στόχος είναι να κατευθυνθούν οι μεταβολικές οδοί στη συσσώρευση ΠΥΑ και να σταματήσουν οι διαδικασίες ανάπτυξης και πολλαπλασιασμού των κυττάρων (J. Medeiros Garcia Alcântara 2020, Μπουζάνη 2023).

3.4 Παραγωγή PHA

Αν και έχουν εντοπιστεί 250 τύποι φυσικών παραγωγών PHAs μόνο λίγα βακτήρια έχουν υιοθετηθεί για την εμπορική παραγωγή τους. Ανάλογα με τις συνθήκες που απαιτούνται για τη σύνθεση των PHAs, διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: Η πρώτη κατηγορία βακτηρίων απαιτεί τον περιορισμό ενός απαραίτητου θρεπτικού συστατικού όπως το άζωτο, ο φωσφόρος και το θείο σε περιβάλλον όπου υπάρχει περίσσεια άνθρακα. (Khatami 2021). Οι μεθοδολογίες της καλλιέργειας των μικροοργανισμών αυτών μπορούν να διαχωριστούν σε παραγωγή PHA με χρήση καθαρών καλλιιεργειών και σε παραγωγή PHA με χρήση μικτών καλλιιεργειών (Αρφανή 2022).

3.5 Παραγωγή PHA με χρήση καθαρής καλλιιεργειας

Τα PHA παράγονται συνήθως από καθαρές καλλιιεργειες χρησιμοποιώντας μια διαδικασία δύο σταδίων. Αρχικά, μία μικρή καλλιιεργεια βακτηρίων εμβολιάζεται σε ένα αποστειρωμένο διάλυμα ιχνοστοιχείων που περιέχει μια κατάλληλη πηγή άνθρακα και όλα τα απαιτούμενα θρεπτικά συστατικά. Αυτό είναι το πρώτο στάδιο, που ονομάζεται φάση ανάπτυξης. Στο δεύτερο στάδιο, η διαδικασία συσσώρευσης ΠΥΑ επιτυγχάνεται με τον σκόπιμο περιορισμό ενός βασικού θρεπτικού συστατικού, όπως ο φώσφορος ή το άζωτο (Kourmentza 2017). Η παροχή άνθρακα σε συνδυασμό με την έλλειψη θρεπτικών συστατικών, έχει ως

αποτέλεσμα η συσσώρευση των ΠΥΑ να μεγιστοποιείται, και να κυριαρχεί σε σχέση με τους μηχανισμούς συντήρησης και σύνθεσης νέου κυτταρικού υλικού.

Ο συνδυασμός των πρώτων υλών άνθρακα που παρέχονται κατά τη συσσώρευση, οι μεταβολικές οδοί που χρησιμοποιούν τα βακτήρια και η εξειδίκευση των εμπλεκόμενων ενζύμων για τη σύνθεση του ΠΥΑ επηρεάζουν τις ιδιότητες του τελικού πολυμερούς.

3.6 Παραγωγή ΡΗΑ με χρήση μικτής καλλιέργειας

Οι μικτές μικροβιακές κοινότητες (ΜΜΚ) είναι κοινοπραξία διαφορετικών μικροοργανισμών που αναπτύσσονται στο ίδιο μέσο καλλιέργειας, αναπτύσσοντας συχνά συμβιωτικές σχέσεις (Tsang 2019). Λόγω της ικανότητάς τους να καταναλώνουν μεγαλύτερη ποικιλία σύνθετων πηγών άνθρακα, όπως βιομηχανικά και γεωργικά απόβλητα, της μειωμένης απαίτησής τους για έλεγχο πολλαπλών παραμέτρων της βιολογικής τους διεργασίας και του χαμηλότερου κόστους του σταδίου παραγωγής (χαμηλότερο κόστος λειτουργίας και συντήρησης) που προκύπτει από την έλλειψη αποστείρωσης, οι μικτές καλλιέργειες μπορεί να είναι πιο συμφέρουσες από τις καθарές καλλιέργειες σε διεργασίες παραγωγής ΠΥΑ. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι αποδόσεις ΠΥΑ από ΜΜΚ μπορούν να φτάσουν έως και 89% κ.β. των ολικών αιωρούμενων στερεών, που είναι παρόμοιες με τις αποδόσεις καθαρών καλλιεργειών. Ενώ η χρήση των μικτών καλλιεργειών μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική εξοικονόμηση κόστους, τα βιοπολυμερή που προκύπτουν μπορεί να έχουν υποβαθμισμένες ιδιότητες λόγω της ποικιλίας των μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή διαφορετικών ΡΗΑs (Khatami 2021, Αρφανή 2022).

Τα ακόλουθα τρία στάδια εμπλέκονται συνήθως στη διαδικασία παραγωγής ΡΗΑ από μικτές καλλιέργειες, όπου ακολουθείται το σύστημα ADF για τον εμπλουτισμό της βιομάζας (Aerobic Dynamic Feeding – feast/famine):

- 1) Δημιουργία πρώτης ύλης ενισχυμένης με οργανικά υλικά που αποικοδομούνται γρήγορα μέσω τεχνικών προεπεξεργασίας. Κατά προτίμηση, η πρώτη ύλη πρέπει να είναι πλούσια σε πτητικά λιπαρά οξέα (VFA), τα οποία παράγονται μέσω ζύμωσης.
- 2) Εμπλουτισμός της μικτής καλλιέργειας με στελέχη υψηλής παραγωγικότητας και συσσώρευσης ΠΥΑ.
- 3) Συσσώρευση ΠΥΑ.

Εάν οι οργανικές ενώσεις στα χρησιμοποιημένα απόβλητα μπορούν να αποθηκευτούν ως ΡΗΑs σε μια μικτή καλλιέργεια και δεν χρειάζεται να υποστούν προεπεξεργασία, τότε το πρώτο βήμα της παραπάνω διαδικασίας μπορεί να παραλειφθεί.

Η επιλεκτική περιβαλλοντική πίεση στις μικτές καλλιέργειες μπορεί να παράγει βιομάζα που έχει μεγάλες δυνατότητες αποθήκευσης ΠΥΑ. Για να διατηρηθεί η κυριαρχία των στελεχών που συσσωρεύουν ΠΥΑ, η μικροβιακή κοινότητα εκτίθεται σε εναλλασσόμενα περιβάλλοντα επάρκειας και περιορισμού της τροφής (feast/famine). Κατά τη διάρκεια της φάσης επάρκειας (feast), όταν τα βακτήρια που παράγουν ΠΥΑ χρησιμοποιούν άνθρακα τόσο για

την κυτταρική ανάπτυξη όσο και για την ενδοκυτταρική συσσώρευση ΠΥΑ ως πηγή άνθρακα ή αποθήκευσης ενέργειας, είναι διαθέσιμη μια άφθονη εξωτερική πηγή άνθρακα (Nguyenhuynh 2021). Ακολουθεί η φάση περιορισμού (famine), κατά την οποία παύει η παροχή τροφής στους μικροοργανισμούς, και αυτό οδηγεί σε δύο φαινόμενα. Το 1^ο είναι ότι οι μικροοργανισμοί εκείνοι που δεν διαθέτουν τα κατάλληλα γονίδια, και κατ' επέκταση ένζυμα για τη συσσώρευση ΠΥΑ οδηγούνται σε θάνατο, σε αντίθεση με τους συσσωρευτές ΠΥΑ που προσαρμόζονται σε αυτές τις αντίξοες συνθήκες, χρησιμοποιώντας το ενδοκυτταρικά αποθηκευμένο ΠΥΑ για να επιτελέσουν τις κατάλληλες για τη συντήρησή τους διεργασίες. Το 2^ο είναι ότι και οι μικροοργανισμοί εκείνοι που μπορούν να συνθέσουν φυσικά ΠΥΑ, υφίστανται εσωτερικές μεταβολές λόγω της έλλειψης τροφής, όπως είναι η μείωση του αριθμού ενζύμων και RNA, κατάλληλων για την κυτταρική ανάπτυξη, γεγονός που επηρεάζει τη λειτουργία τους όταν επαναληφθεί το στάδιο περίσσειας τροφοδοσίας. Κατά το στάδιο αυτό, η συσσώρευση ΠΥΑ τείνει να κυριαρχήσει έναντι της χρήσης άνθρακα για κυτταρική ανάπτυξη (Queirós 2014). Το είδος της χρησιμοποιούμενης πηγής άνθρακα, ο ρυθμός φόρτισης οργανικού υποστρώματος (OLR) και η αναλογία φάσεων επάρκειας και περιορισμού (F/F) είναι μερικοί από τους παράγοντες που επηρεάζουν αυτή τη διαδικασία (Khatami 2021).

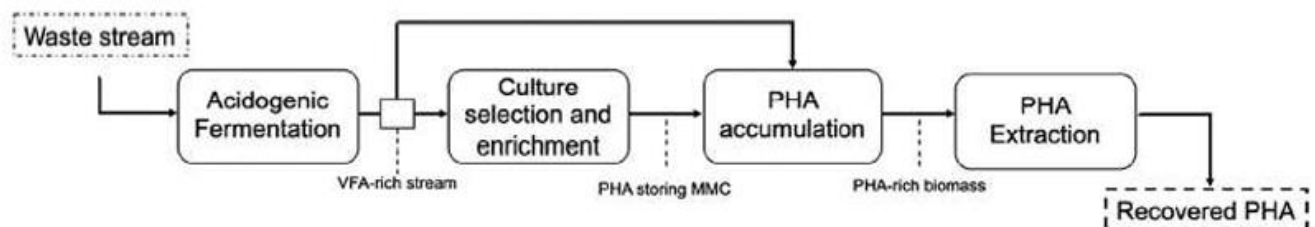
Σε MMK απαιτείται επαρκής παροχή ενέργειας για τη συντήρηση, ανάπτυξη και αναπαραγωγή των κυττάρων και τη βιοσύνθεση προϊόντων μέσω της παροχής:

1. υποστρωμάτων άνθρακα
2. συμπληρωμάτων άλλων θρεπτικών συστατικών όπως άζωτο, φωσφόρο και θείο
3. συμπληρωμάτων ιχνοστοιχείων όπως Mg, Mn, Fe και K στο θρεπτικό μέσο.

Εκτός από την πηγή άνθρακα, το άζωτο μπορεί να παρέχεται:

1. με τη μορφή οργανικής ένωσης (εκχύλισμα μαγιάς, πεπτόνης και ορού γάλακτος)
2. ανόργανης ένωσης (αμμωνία και άλατα αμμωνίας NH_4^+ , NO_3 , NO_2).

Οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται υπό αερόβιες συνθήκες προτιμούν άζωτο που παρέχεται με τη μορφή αλάτων αμμωνίας όπως NH_4^+ , ενώ όσοι ζουν σε αναερόβια κατάσταση προτιμούν τα νιτρικά και νιτρώδη (Nguyenhuynh 2021, Αρφανή 2022).



Εικόνα 29 : Διάγραμμα διεργασιών παραγωγής ΠΥΑ από μία μικτή καλλιέργεια

(Αρφανή 2022)

Δεδομένου ότι οι περισσότερες μελέτες για την παραγωγή PHA με μικτές καλλιέργειες χρησιμοποιούν οργανικά οξέα (όπως οξικό, προπιονικό, βουτυρικό, καπροϊκό και βαλερικό)

ως πηγή άνθρακα, τα πτητικά λιπαρά οξέα (VFA) μπορούν εύκολα να αποθηκευτούν ως ΠΥΑ από μικτές καλλιέργειες. Από μεταβολική άποψη, η πλήρης β-οξειδωση των λιπαρών οξέων αποδίδει περισσότερη ισοδύναμη χημική ενέργεια από την πλήρη οξειδωση ενός μοριακού ισοδύναμου γλυκόζης, καθιστώντας τα πτητικά λιπαρά οξέα, υποστρώματα με ενεργειακά πλεονεκτήματα. Τα μονομερή των ΠΥΑ καθορίζονται από τη σύνθεση των χρησιμοποιούμενων πτητικών λιπαρών οξέων (Valentino 2017, Αρφανή 2022).

Η δυνατότητα χρήσης πραγματικών ζυμωμένων αποβλήτων ως πρώτη ύλη αντί για συνθετικά πτητικά λιπαρά οξέα, αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα της χρήσης μικτής καλλιέργειας, καθώς το κόστος του υποστρώματος αποτελεί σημαντικό παράγοντα στην τελική τιμή των ΠΥΑ. Η επιτυχής συσώρευση ΠΥΑ έχει επιτευχθεί μέσω της χρήσης φθηνών γεωργικών και βιομηχανικών αποβλήτων, όπως μελάσα ζαχαροκάλαμου, ζυμωμένα απόβλητα χαρτοβιομηχανιών, σαπυνοποιημένο ηλιέλαιο, φρούτα, απόβλητα κονσερβοποιίας, ζυμωμένα βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα τροφίμων και απόβλητα ελαιοτριβείων (Laycock 2013). Το βαλερικό οξύ και άλλα πτητικά λιπαρά οξέα παράγονται σε μικρότερες ποσότητες, ενώ το οξικό οξύ συνεισφέρει συνήθως μεταξύ 30 και 80% στα ΠΥΑ που σχηματίζονται από τα απόβλητα. Η παρουσία διαφόρων οργανικών ενώσεων στα απόβλητα θα μπορούσε να είναι η αιτία αυτής της διαφοροποίησης στη σύνθεση του βιοπολυμερούς (Rajesh Banu 2021, Αρφανή 2022).

Η επιλογή της χρήσης μικτής καλλιέργειας για την παραγωγή ΠΥΑ βασίζεται κυρίως στην ανέξοδη φύση των διαθέσιμων υποστρωμάτων και στην απουσία απαίτησης αποστειρωμένων συνθηκών. Ωστόσο, η μικτή καλλιέργεια δεν έχει καταφέρει να φτάσει την υψηλή ογκομετρική παραγωγικότητα που παρέχει μια καθαρή καλλιέργεια (Tsang 2019, Αρφανή 2022).

Περιγραφή μεθοδολογίας εξαγωγής PHAs

Μετά τη βιοσύνθεσή του από τη βιομάζα, το PHA μπορεί να ανακτηθεί με ποικίλους τρόπους, ενώ είναι πολλοί οι παράγοντες που καθορίζουν την κατάλληλη μέθοδο ανάκτησης, όπως το είδος του βακτηριακού στελέχους, καθώς κάθε στέλεχος έχει διαφορετική θραυσσιμότητα ως προς την κυτταρική του μεμβράνη, ο τύπος του PHA ως προς το μήκος της αλυσίδας – αν είναι μικρής ή μεσαίας αλυσίδας, η επιθυμητή καθαρότητα του προϊόντος ανάλογα με την τελική χρήση του πολυμερούς, το φορτίο του PHA εντός του κυττάρου, η επίδραση της μεθόδου στο μοριακό βάρος του πολυμερούς, η χρήση των χημικών που θέλουμε να κάνουμε π.χ. αλογονομένους διαλύτες κλπ (Koller M 2013).

Η γενική μεθοδολογία (κυρίως σε εργαστηριακό επίπεδο) αποτελείται από τα εξής βήματα:

A) Συγκομιδή βιομάζας (cell harvest): Είναι ο διαχωρισμός της βιομάζας που περιέχει το PHA στο εσωτερικό της από την υγρή φάση του ζυμού της ζύμωσης. Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται κυρίως μέσω φυγοκέντρησης.

B) Προ-επεξεργασία βιομάζας (pre-treatment): επειδή τα υπολείμματα νερού εμποδίζουν την απόδοση της διεργασίας εκχύλισης οδηγώντας σε υδρολυτική μείωση του μοριακού βάρους των PHAs, συνήθως η μικροβιακή βιομάζα υπόκειται σε ξήρανση (drying) πριν το στάδιο της εκχύλισης. Η ξήρανση μπορεί να συμβεί με δύο τρόπους :

- Μέσω θερμικής επεξεργασίας, π.χ. θέρμανση της βιομάζας στους 105 °C για 16-20 h (Colombo B, Production of polyhydroxyalkanoates from dephenolised and fermented olive mill wastewaters by employing a pure culture of *Cupriavidus necator* 2021)
- Μέσω λυοφιλίωσης (lyophilization)
- Η προ-επεξεργασία μπορεί να γίνει και με άλλους τρόπους, χημικούς-προσθήκη NaCl ή NaOCl και φυσικούς, όπως με χρήση υψηλών θερμοκρασιών ή ultrasonication.

Γ) **Προαιρετική περαιτέρω επεξεργασία της βιομάζας:** η χρήση ελαφρώς πολικών διαλυτών, όπως είναι η μεθανόλη, η αιθανόλη και η ακετόνη ενδείκνυται για την απομάκρυνση των λιπιδίων από τη βιομάζα (Η κυτταρική μεμβράνη αποτελείται κυρίως από φωσφολιπίδια, άρα μια προ-επεξεργασία με οργανικό διαλύτη αποδυναμώνει την κυτταρική δομή και διευκολύνει την επακόλουθη εκχύλιση του PHA με διαλύτη- είναι μία διαδικασία που μπορεί να απαλειφθεί).

Δ) **Εκχύλιση μέσω διαλύτη (Solvent extraction):** Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, καλή συμπεριφορά (σε σχέση με την απόδοση της διεργασίας και την καθαρότητα του τελικού προϊόντος) ως διαλύτες για την εκχύλιση των PHAs έχουν αλογονομένοι υδρογονάνθρακες όπως είναι το χλωροφόρμιο και το διχλωρομεθάνιο (Koller M 2013). Απαιτούνται πολύ μεγάλα ποσά, πάνω από την 20-πλάσια μάζα της βιομάζας που περιέχει τα PHAs για τη διεργασία.

Ε) **Κατακρήμνιση του πολυμερούς με αλκοόλη:** μετά τη διαλυτοποίηση του PHA από τον αλογονομένο διαλύτη, η διαλυτότητά του μειώνεται δραστικά με την προσθήκη ενός "PHA anti-solvent", που είναι συνήθως χαμηλού μοριακού βάρους αλκοόλη, όπως αιθανόλη ή μεθανόλη, εξάνιο, αιθέρας κ.ά. Η κατακρήμνιση μπορεί να προκύψει και με μείωση της θερμοκρασίας σε σημείο που η διαλυτότητα του PHA στον διαλύτη να μην υπάρχει πια. Για κάθε λίτρο διαλύματος PHA, απαιτούνται περίπου 10L μη διαλύτη (nonsolvent).

Μπορούν να υπάρξουν αρκετές παραλλαγές των βημάτων εξαγωγής ΠΥΑ.

3.7 Ενεργός ιλύς

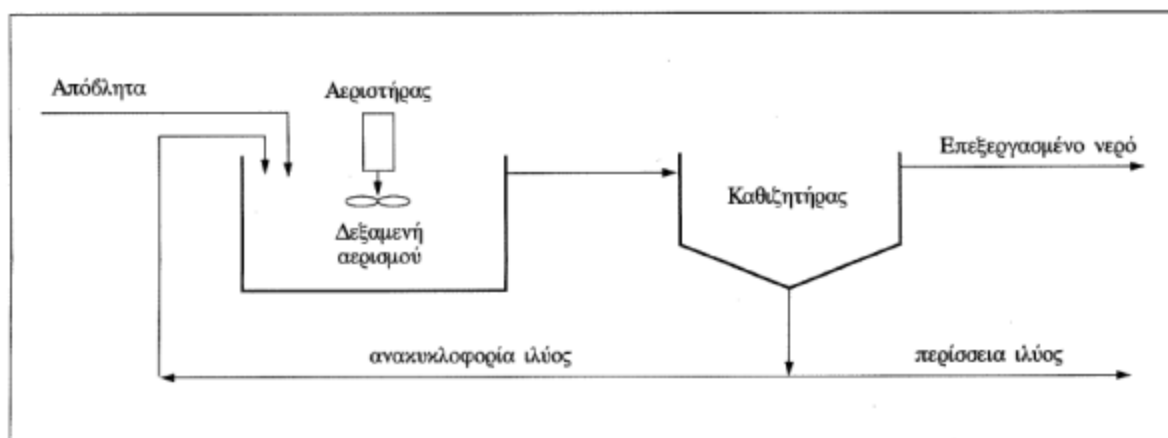
Η ενεργός ιλύς χρησιμοποιείται ως μικτή καλλιέργεια για την παραγωγή ΠΥΑ. Υπό αερόβιες συνθήκες, η πιο δημοφιλής μέθοδος βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι η μέθοδος της ενεργού ιλύος και οι παραλλαγές της. Τα συστατικά της ενεργού ιλύος είναι ένα μείγμα από αιωρούμενα οργανικά υλικά, νεκρούς και ζωντανούς μικροοργανισμούς που δεν έχουν ακόμη διασπαστεί, οργανικά υλικά με κολλοειδή υφή, ενδιάμεσα προϊόντα της βιολογικής διάσπασης των οργανικών ενώσεων, αδρανή στερεά που δεν είναι αποικοδομήσιμα και κολλοειδή στερεά που δεν απομακρύνθηκαν κατά το στάδιο της προεπεξεργασίας των αποβλήτων (Γρηγορίου 2017).

Σύμφωνα με τον ορισμό που δόθηκε παραπάνω, τα αιωρούμενα στερεά ανάμικτου υγρού (Mixed Liquor Suspended Solids-MLSS) είναι μια άλλη ονομασία για την ενεργό ιλύ που

αερίζεται και αναμιγνύεται συνεχώς. Ουσιαστικά, η βιομάζα ή η λάσπη που παράγεται από τη βιολογική επεξεργασία είναι γνωστή ως ενεργός ιλύς (Γρηγορίου 2017).

Το σύστημα ενεργού ιλύος περιλαμβάνει:

- Την δεξαμενή αερισμού, στην οποία εμπεριέχεται το υγρό εναιώρημα των μικροοργανισμών.
- Την δεξαμενή καθίζησης, στην οποία γίνεται ο διαχωρισμός των μικροοργανισμών από το νερό
- Αντλίες και σωληνώσεις για την ανακυκλοφορία μέρους της λάσπης και την εκροή της υπόλοιπης (περίσσεια).
- Εξοπλισμός για τον αερισμό και την ανάμιξη της λάσπης (Γρηγορίου 2017).



Εικόνα 30 : Διάγραμμα συστήματος επεξεργασίας ενεργού ιλύος

(Γρηγορίου 2017)

Είναι σαφές από τη διάταξη βιολογικής επεξεργασίας ότι οι διεργασίες αερισμού και καθίζησης υπαγορεύουν τη μέθοδο της ενεργού ιλύος.

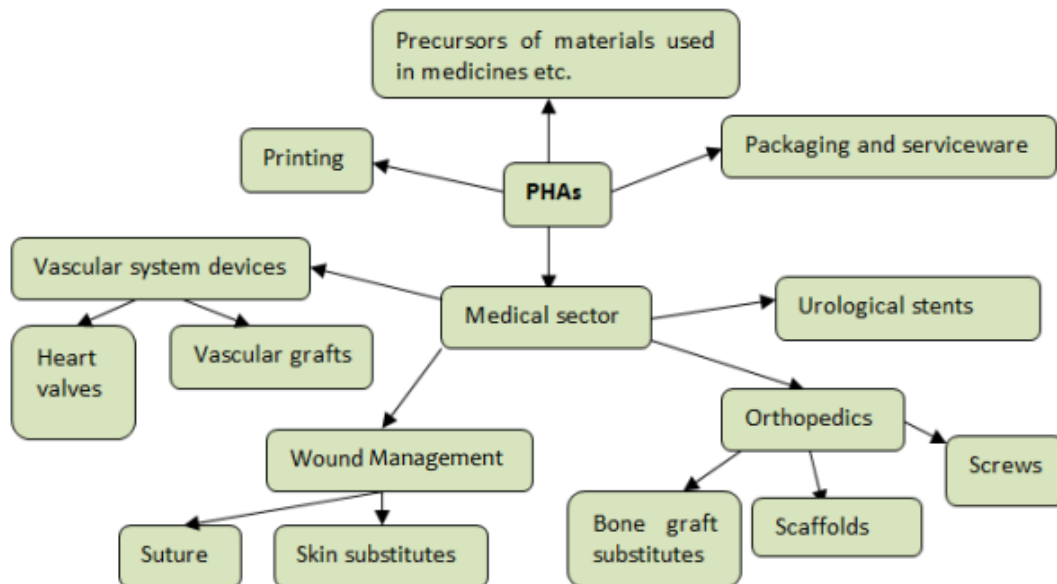
Οργανική Ύλη + μικροοργανισμοί+ O₂ → νέοι μικροοργανισμοί+ CO₂ + H₂O + ενέργεια

Μικροοργανισμοί, κυρίως ετεροτροφικά βακτήρια, χρησιμοποιούν την οργανική ύλη ως τροφή για να παράγουν νέα κύτταρα, διοξείδιο του άνθρακα, νερό και ενέργεια που χρησιμοποιείται για την κίνηση, την συντήρηση και την αναπαραγωγή τους (Γρηγορίου 2017).

3.8 Εφαρμογές στην καθημερινότητα

Το υπόστρωμα άνθρακα, η μεταβολική οδός που χρησιμοποιείται και η ιδιαιτερότητα του πολυμερισμού των μονομερών του PHA επηρεάζουν τις δομικές και μηχανικές ιδιότητες του βιοπολυμερούς. Το κύριο ένζυμο που είναι υπεύθυνο για τον πολυμερισμό των μονομερών υδροξυαλκανοϊκεστέρων είναι η συνθάση PHA (Kniewel R n.d., Chek MF 2017). Τα PHAs

ταξινομούνται σε τρεις ομάδες με βάση τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στο μονομερές τους: PHAs μικρού, μεσαίου και μεγάλου μήκους αλυσίδας. Επιπλέον, διαχωρίζονται σε συμπολυμερή, τα οποία αποτελούνται από δύο διαφορετικούς τύπους μονομερών, σε ετεροπολυμερή, τα οποία περιέχουν πάνω από 3 διαφορετικά είδη μονομερών με μεγάλο εύρος μήκους αλυσίδας, και σε ομοπολυμερή, τα οποία έχουν έναν μόνο τύπο PHA σε όλη τη δομή τους (Sharma PK 2017). Το PHB, ένα τυπικό PHA μικρού μήκους αλυσίδας, είναι εύθραυστο και άκαμπτο, ενώ το PHO μεσαίου μήκους αλυσίδας είναι πιο εύκαμπτο. Ως εκ τούτου, ανάλογα με τα επιμέρους χαρακτηριστικά τους, καθένα από αυτά μπορεί να εφαρμοστεί σε διαφορετικούς τομείς. Διάφορα μονομερή μπορούν να συνδυαστούν για να σχηματίσουν ένα συμπολυμερές με τις επιθυμητές ιδιότητες (Rao U 2010). Για παράδειγμα, το συμπολυμερές P(HB-HV) είναι πιο εύκαμπτο από το PHB (Bugnicourt E 2014). Το 2014, οι Bugnicourt et al. περιέγραψαν τα PHAs ως βιοσυμβατά, μη τοξικά, διαλυτά στο χλωροφόρμιο, ανθεκτικά στην υπεριώδη ακτινοβολία και αδιάλυτα στο νερό (Bugnicourt E 2014). Παρακάτω παρουσιάζονται οι οικονομικοί τομείς στους οποίους οι PHAs εμπορεύονται σήμερα (Klempetsani Stavroula 2020).



Εικόνα 31 : Τομείς και προϊόντα χρήσης του PHA στην καθημερινότητα

(Klempetsani Stavroula 2020)

Τα PHAs είναι κατάλληλα για μεγάλο αριθμό εφαρμογών και εκτιμάται ότι η αγορά PHA θα ανέλθει σε 290 εκατ. δολάρια ΗΠΑ μέχρι το τέλος του 2025. Παρακάτω παρατίθεται κατάλογος των βιομηχανικά παραγόμενων PHAs που είναι διαθέσιμα στην αγορά σήμερα και παρέχεται μια σύντομη περιγραφή των εφαρμογών τους.

Πίνακας 3 : Εμπορικό όνομα των διαφόρων ειδών PHA και τομείς χρήσης τους στην καθημερινότητα

Εμπορική ονομασία PHA	Παραγωγός, Περιοχή	Έτος έναρξης	Εφαρμογές
AirCarbon ®	Newlight Technologies, USA	Από το 2013	Χρήση σε πολλά τμήματα της αγοράς, συμπεριλαμβανομένων των επίπλων, των ηλεκτρονικών ειδών και των ενδυμάτων.
AONILEX ® (X131A)	Kaneka Co., Japan	Από το 2011	Βελτιώνει την αντοχή και την αντοχή στο σχίσιμο των μεμβρανών συσκευασίας, ειδικά των γεωργικών μεμβρανών εδαφοκάλυψης και των σακουλών κομποστοποίησης.
Biocycle ®	PHB Industrial S.A., Brazil	Από το 2000	Χρήση σε ίνες, χαρτί συσκευασίας και συσκευασία καλλυντικών.
Biomer	Biomer, Germany	Από το 1994/1995	Χρήση σε καρδιαγγειακές εφαρμογές, σε εφαρμογές επαφής με το αίμα ή ως ικρίωματα μηχανικής ιστών.
Biopol	Yield10 Bioscience (formerly Metabolix, Inc.), USA	Από το 1990 (Πρώτα κυκλοφόρησε από την Imperial Chemical Industries- ICI)	Χρήση στην παραγωγή υφασμάτων και φιλμ, στη βιομηχανία τροφίμων (κύπελλα, πιάτα) και σε είδη μιας χρήσης (ξυραφάκια, σακούλες σκουπιδιών).
Ecomann ®	Shenzhen Ecomann Biotechnology Co., China	Από το 2008	Χρήση σε συσκευασίες, επιστρώσεις χαρτιού, καλλυντικά, προσωπική φροντίδα και υποδήματα.
Enmat ™	Tianan Biologic, China	Από το 2007	Χρήση σε πλαστικές ίνες, μεμβράνες, φύλλα, ράβδους, σκόνη, μεμβράνες εδαφοκάλυψης για γεωργικούς σκοπούς και σε υλικά συσκευασίας από καουτσούκ.

Hydal	Navigate Corporation, Czech Republic	Από το 2012	Αξιοποίηση χρησιμοποιημένων μαγειρικών ελαίων για την παραγωγή PHB. Η εταιρεία έχει δημιουργήσει ένα γάλα απολέπισης καρύδας με PHB αντί για μικροσφαιρίδια και ένα αντηλιακό με PHB με φυσική προστασία UV.
Minerv-PHA™	Bio-On, Italy	Από το 2007	Χρήση σε καλλυντικά, αυτοκίνητα, ηλεκτρονικά είδη, συσκευασίες τροφίμων, ίνες, παιχνίδια και στον φαρμακευτικό τομέα.
Mirel™	Yield10 Bioscience (formerly Metabolix, Inc.), USA	Από το 2006	Εφαρμογές εμπορευμάτων, μπουκάλια, σαμπουάν και καλλυντικών, κύπελλα και δοχεία τροφίμων.
Nodax™	Danimer Scientific, USA	Από το 2007	Χρήση σε συσκευασίες, πολυστρωματικά υλικά και επιχρίσματα, μη υφασμένες ίνες.
TephaFlex®	Tepha Inc., USA	Από το 2007	Χρήση σε ράμματα, μεμβράνες και κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα.
Versamer™	PolyFerm Canada, Canada	Από το 2013	Χρήση ως κόλλες, πλαστικά πρόσθετα, μελάνια, τόνερ, χρώματα, επιχρίσματα και στον ιατρικό τομέα.

(Klempetsani Stavroula 2020)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Πειραματικό Μέρος

4.1 Αναλυτικές Μέθοδοι

Οι αναλύσεις περιεκτικότητας της ενεργούς ιλύος σε TSS και VSS, έγιναν με βάση τις πρότυπες μεθόδους (*Standard Methods APHA*). Το DO (mg/L) μετρήθηκε με οξυγονόμετρο. Για τις αναλύσεις των διαλυμάτων σε VFAs, NH₄-N, PO₄-P και διαλυμένο COD τα δείγματα που λαμβάνονταν, φυγοκεντρώνταν για 3,5 λεπτά στα 3500 rpm και διηθούνταν υπό κενό με φίλτρα διαμέτρου πόρων, πρώτα 1,2 μm και κατόπιν 0,45 μm. Για την ανάλυση των διηθημένων δειγμάτων σε VFAs, NH₄-N, PO₄-P, και διαλυμένο COD, χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο *Pharo 300* και τα αντίστοιχα kit της εταιρείας *Merck*. Για ορισμένες αναλύσεις, τα δείγματα έπρεπε αρχικά να αραιωθούν σε νερό, και στη συνέχεια να αναλυθούν στο φασματοφωτόμετρο.

Φυγοκέντριση προς διαχωρισμό στερεής-υγρής φάσης

Τοποθετούνται falcon με ίσες ποσότητες δείγματος, αντιδιαμετρικά στη φυγόκεντρο, η οποία ρυθμίζεται σε λειτουργία για 3,5 λεπτά με ταχύτητα περιστροφής 3500 rpm. Κατόπιν, το στερεό μέρος του δείγματος έχει καθιζάνει και μπορεί να γίνει συλλογή του υγρού.



Εικόνα 32 : Φυγόκεντρος για το διαχωρισμό στερεής-υγρής φάσης

Διήθηση προς απόκτηση καθαρού υγρού

Συναρμολογείται η διάταξη της διήθησης (Εικόνα 34), η οποία αποτελείται από τα εξής μέρη: αντλία κενού, φιάλη ασφαλείας (κωνική φιάλη-παγίδα), φιάλη διήθησης (κωνική φιάλη με ανοιχτό στόμιο), χωνί διήθησης (ηθμός), γυάλινο ποτήρι διήθησης και ειδικό εξάρτημα για ένωση ποτηριού με ηθμό (τσιμπίδα). Τοποθετείται ένα καθαρό falcon στη φιάλη διήθησης, και αρχικά χρησιμοποιείται φίλτρο με μέγεθος πόρων 1,2 μm. Τίθεται σε λειτουργία η αντλία κενού και διηθείται η ποσότητα του υγρού που συλλέχθηκε από τη φυγοκέντριση. Συλλέγεται το υγρό και επαναδιηθείται με φίλτρο μεγέθους πόρων 0,45 μm. Λαμβάνεται το τελικό καθαρό υγρό για περαιτέρω αναλύσεις.



Εικόνα 33 : Διάταξη διήθησης δειγμάτων

Μέτρηση Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS – Total Suspended Solids)

Τίθεται σε λειτουργία ο κλίβανος και ρυθμίζεται η θερμοκρασία του στους 550 °C. Όταν ο κλίβανος φτάσει σε επιθυμητή θερμοκρασία, ένα φίλτρο GFC τοποθετείται μέσα σε πορσελάνινη κάψα και αφήνονται στον κλίβανο για 15 min. Μετά το πέρας των 15 min, η κάψα με το φίλτρο αφαιρούνται από τον κλίβανο και τοποθετούνται στον αφυγραντήρα για 20-30 min. Κατόπιν, αφαιρούνται από τον αφυγραντήρα και το φίλτρο ζυγίζεται στον ζυγό

ακριβείας. Συναρμολογείται η διάταξη της διήθησης και εντός της φιάλης διήθησης τοποθετείται καθαρό falcon για τη συλλογή του υγρού μέρους του δείγματος. Διηθούνται 5 mL δείγματος με το ζυγισμένο φίλτρο. Το φίλτρο με την κάψα τοποθετούνται στον φούρνο των 105 °C και αφήνονται για 24 h. Μετά το πέρας του 24ώρου, το φίλτρο με την κάψα τοποθετούνται στον αφυγραντήρα για 20-30 min και μετά το πέρας αυτού του χρονικού διαστήματος το φίλτρο ζυγίζεται ξανά στον ζυγό ακριβείας. Η μάζα των ολικών αιωρούμενων στερεών υπολογίζεται από την εξίσωση (1).

$$TSS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{\text{Μάζα (g) φίλτρου και στερεών (105}^\circ\text{C)} - \text{Μάζα (g) φίλτρου (550}^\circ\text{C)}}{\text{Όγκος (ml) δείγματος που διηθήθηκε}} \cdot 10^6 \quad (1)$$

Μέτρηση Πτητικών Αιωρούμενων Στερεών (VSS – Volatile Suspended Solids)

Τίθεται σε λειτουργία ο κλίβανος και ρυθμίζεται η θερμοκρασία του στους 550 °C. Το φίλτρο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση TSS, τοποθετείται στον κλίβανο, αφού η θερμοκρασία του έχει φτάσει στους 550 °C, όπου το φίλτρο παραμένει για 5 h. Μετά το πέρας των 5 h, ο κλίβανος απενεργοποιείται και το φίλτρο τοποθετείται στον αφυγραντήρα για 20-30 min. Το φίλτρο αφαιρείται από τον αφυγραντήρα και ζυγίζεται στο ζυγό ακριβείας.

$$VSS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{\text{Μάζα (g) φίλτρου και στερεών (105}^\circ\text{C)} - \text{Μάζα (g) φίλτρου και στερεών (550}^\circ\text{C)}}{\text{Όγκος (ml) δείγματος που διηθήθηκε}} \cdot 10^6 \quad (2)$$

Αραίωση

Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα δείγματα χρειάζονται αραίωση πριν την ανάλυση τους. Η αραίωση γίνεται με τη βοήθεια απιονισμένου νερού σε νέο falcon. Η γενική αρχή για την αραίωση είναι η εξής: για χ φορές αραίωση σε ένα falcon θα τοποθετεί 1mL δείγματος και (χ-1) mL απιονισμένου νερού.

Μέτρηση COD διαλυτού

Τίθεται σε λειτουργία ο θερμοαντιδραστήρας με τη θερμοκρασία του ρυθμίζεται στους 148 °C και το χρονόμετρο στις 2 h. Χρησιμοποιείται το kit 114541 Merck (κλίμακα μέτρησης έως 1.500 mg/L). Μία κυψελίδα από το κουτί ανακινείται, προστίθενται σε αυτή 3 mL από το δείγμα, βιδώνεται και ανακινείται ξανά. Η κυψελίδα τοποθετείται στον θερμοαντιδραστήρα. Μετά το πέρας των 2 h η κυψελίδα αφαιρείται από τον θερμοαντιδραστήρα, ανακινείται μία φορά και αφήνεται σε στατώ έως ότου αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ενεργοποιείται το φασματοφωτόμετρο και επιλέγεται η μέθοδος COD 114541. Αφού αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος, η κυψελίδα τοποθετείται στην υποδοχή του φασματοφωτόμετρου και καταγράφεται η τιμή του COD που φαίνεται στην οθόνη. Λαμβάνονται υπ' όψιν τυχόν αραιώσεις στην τελική τιμή του COD.



Εικόνα 34 : Φασματοφωτόμετρο Pharo 300

Μέτρηση αμμωνιακού αζώτου NH_4-N

Στο φασματοφωτόμετρο επιλέγεται η μέθοδος 114752 ή τοποθετείται ο autoselector από το kit της Merck για την ανάλυση του NH_4-N . Σε δοκιμαστικό σωλήνα προστίθενται 5 mL δείγματος. Με μία πιπέτα προστίθενται 0,6 mL του αντιδραστηρίου NH_4-1B , και γίνεται ανάμιξη. Στη συνέχεια, προστίθεται 1 μπλε μικροκουταλάκι του αντιδραστηρίου NH_4-2B , βιδώνεται το φιαλίδιο και ανακινείται δυνατά έως ότου διαλυθεί το στερεό αντιδραστήριο. Μετά από 5 min προστίθενται 4 σταγόνες του αντιδραστηρίου NH_4-3B και το φιαλίδιο ανακινείται ξανά. Αφήνεται σε ηρεμία για άλλα 5 min και στη συνέχεια, μεταφέρεται σε κατάλληλη, μικρή κυψελίδα. Η κυψελίδα τοποθετείται στον κατάλληλο υποδοχέα του φασματοφωτόμετρου και καταγράφεται η τιμή του NH_4-N που φαίνεται στην οθόνη. Λαμβάνεται υπ' όψιν τυχόν αραίωση στην τελική τιμή συγκέντρωσης του NH_4-N .

Μέτρηση φωσφορικών ριζών PO_4-P

Στο φασματοφωτόμετρο επιλέγεται η μέθοδος 114848 ή τοποθετείται ο autoselector από το kit του PO_4-P . Σε δοκιμαστικό σωλήνα προστίθενται 5 mL δείγματος και 5 σταγόνες του αντιδραστηρίου P-1 και γίνεται ανάμιξη. Στη συνέχεια, προστίθεται 1 κοφτό μπλε μικροκουταλάκι του αντιδραστηρίου P-2 και ανακινείται ο δοκιμαστικός σωλήνας δυνατά μέχρι να διαλυθεί το στερεό αντιδραστήριο. Μετά από 5 min το διάλυμα μεταφέρεται στην επιθυμητή μικρή κυψελίδα. Η κυψελίδα τοποθετείται στον κατάλληλο υποδοχέα του φασματοφωτόμετρου και σημειώνεται η τιμή του PO_4-P που αναγράφεται στην οθόνη. Λαμβάνεται υπ' όψιν τυχόν αραίωση στην τελική τιμή συγκέντρωσης του PO_4-P .

Μέτρηση VFAs

Επιλέγεται το kit 101809. Ο θερμοαντιδραστήρας ρυθμίζεται στους 100 °C για 15 min. Σε καθαρό δοκιμαστικό σωλήνα προστίθενται με τη βοήθεια πιπέτας 0,75 mL του αντιδραστηρίου OA-1, 0,5 mL του αντιδραστηρίου OA-2 και 0,5 mL του δείγματος. Βιδώνεται το καπάκι και ακολουθεί ανάμιξη. Ο δοκιμαστικός σωλήνας τοποθετείται στον θερμοαντιδραστήρα όταν φτάσει η $\theta=100$ °C και επαναρυθμίζεται ο χρόνος σε 15 min. Επιλέγεται η μέθοδος των VFAs στο φασματοφωτόμετρο. Μετά το πέρας των 15 min, ο δοκιμαστικός σωλήνας βρέχεται στη βρύση με αρκετή ποσότητα νερού έως ότου αποκτήσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ύστερα, προστίθεται 1 mL του αντιδραστηρίου OA-3, 1 mL του OA-4 και 1 mL του OA-5. Βιδώνεται το καπάκι και το φιαλίδιο ανακινείται. Μετά από 1 min, η κυψελίδα τοποθετείται στον κατάλληλο υποδοχέα στο φασματοφωτόμετρο. Καταγράφεται η τιμή και λαμβάνεται υπ' όψιν τυχόν αραίωση στην τελική τιμή συγκέντρωσης των VFAs.

Μέτρηση DO

Η ανάλυση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου εντός του αντιδραστήρα SBR γινόταν με τη βοήθεια φορητού οργάνου μέτρησης DO (dissolved oxygen) το οποίο αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο και μία συσκευή ένδειξης συγκέντρωσης. Το ηλεκτρόδιο βυθίζεται στο διάλυμα του αντιδραστήρα, και δίνει κατάλληλο σήμα στην συσκευή ανάλυσης, η οποία μετατρέπει το σήμα σε συγκέντρωση DO (mg/L).

4.2 Πειραματική διαδικασία

Παρασκευή τροφοδοσίας

Συνθετικό Υπόστρωμα για το στάδιο εγκλιματισμού της βιομάζας

Πίνακας 4 : Σύνθεση θρεπτικού μέσου για τον εγκλιματισμό βιομάζας πριν την συσσώρευση PHAs

Σύνθεση	Χημική Ένωση	Ποσότητα
Πηγή άνθρακα	CH ₃ COONa	1.395 g/L
Πηγή αζώτου	NH ₄ Cl	0.214 g/L
Πηγή φωσφόρου	KH ₂ PO ₄	0.054 g/L
Αναστολέας νιτροποίησης	Allylthiourea	10 mg/L
Διάλυμα ιχνοστοιχείων	CaCl ₂ ·2H ₂ O	50 mg/L
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	100 mg/L
	FeCl ₃ ·6H ₂ O	2 mg/L
	Na ₂ EDTA	3 mg/L
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.1 mg/L
	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.03 mg/L
	H ₃ BO ₃	0.3 mg/L
	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.2 mg/L
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.02 mg/L
	CuCl ₂ ·6H ₂ O	0.01 mg/L
	NaMoO ₄ ·2H ₂ O	0.03 mg/L

(Duque AF 2014, Colombo B, Polyhydroxyalkanoates (PHAs) production from fermented cheese whey by using a mixed microbial culture. 2016, Oliveira CSS 2017, Zhang M 2014)

Κατά τη διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας εκπονήθηκαν 8 διαφορετικά πειράματα. Σε κάθε πείραμα χρησιμοποιήθηκε σαν υπόστρωμα για τη βιομάζα μια τροφοδοσία με τα συστατικά που διαφαίνονται στον ανωτέρω πίνακα. Σε κάθε ένα από τα πειράματα άλλαζε η ποσότητα του CH₃COONa (όπου αποτελεί την πηγή άνθρακα του υποστρώματος) έτσι ώστε να μελετώνται διαφορετικές τιμές του διαλυτού COD του υποστρώματος. Η ποσότητα NH₄Cl (πηγή του αζώτου) και KH₂PO₄ (πηγή του φωσφόρου) καθοριζόταν σε κάθε πείραμα από μια επιλεγμένη αναλογία C:N:P στο υπόστρωμα. Σε κάθε τροφοδοσία προστίθετο και η κατάλληλη ποσότητα από τα παραπάνω ιχνοστοιχεία όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.



Εικόνα 35 : Τροφοδοσία SBR με τα τρία διαλύματα ιχνοστοιχείων

Λειτουργία SBR

Sequencing Batch Reactor – Αντιδραστήρας Ασυνεχούς Τροφοδότησης

Η διεργασία του αντιδραστήρα ασυνεχούς τροφοδότησης (SBR) είναι μία από τις πιο δημοφιλείς τεχνολογίες αερόβιας επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία αστικών λυμάτων και λυμάτων από διάφορες βιομηχανίες, συμπεριλαμβανομένων διλιστηρίων και πετροχημικών εργοστασίων.

Αυτή η τεχνολογία προσφέρει πολλά λειτουργικά πλεονεκτήματα και πλεονεκτήματα απόδοσης σε σχέση με τη συμβατική επεξεργασία λυμάτων. Η διεργασία SBR εκτελεί όλες τις λειτουργίες μιας συμβατικής μονάδας ενεργού ιλύος (βιολογική απομάκρυνση των ρύπων, διαχωρισμός στερεών/υγρών και απομάκρυνση επεξεργασμένων λυμάτων) χρησιμοποιώντας μια ενιαία λεκάνη μεταβλητού όγκου με εναλλασσόμενο τρόπο λειτουργίας (Science Direct 2023).

Στην πειραματική διαδικασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ο SBR αποτελείται από ένα δοχείο που περιέχει την τροφοδοσία, τον αντιδραστήρα και ένα δοχείο εξόδου (decanting). Τα τρία αυτά μέρη συνδέονται μεταξύ τους με σωλήνες οι οποίοι μέσω αντλιών αντλούν την κατάλληλη ποσότητα τροφοδοσίας από το αντίστοιχο δοχείο προς τον αντιδραστήρα και από τον αντιδραστήρα την κατάλληλη ποσότητα υγρού προς το δοχείο εξόδου. Ο SBR αντιδραστήρας λειτουργούσε καθημερινά με 4 κύκλους την ημέρα. Κάθε κύκλος διαρκούσε 5 h και 45 min ενώ υπήρχε και ένα τέταρτο της ώρας κενό πριν την έναρξη του επόμενου κύκλου. Τα πρώτα 15 min γινόταν η τροφοδοσία ενώ ξεκινούσε ο αερισμός και η ανάδευση στον αντιδραστήρα που διαρκούσε 4 h και 15 min. Στην συνέχεια ο SBR αφήνεται σε ηρεμία για 1 h ώστε να γίνει η καθίζηση της βιομάζας και ο διαχωρισμός του στερεού από το υγρό. Τα τελευταία 15 min γινόταν το decanting, η απομάκρυνση δηλαδή υγρού με όγκο ίσο με τον όγκο του υγρού τροφοδοσίας, έτσι ώστε τελικά ο όγκος στον SBR να παραμένει σταθερός.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος γινόταν μέτρηση του DO (mg/L) από την έναρξη του κύκλου δηλαδή την προσθήκη της τροφοδοσίας, μέχρι και την ολοκλήρωση της φάσης feast.



Εικόνα 36 : SBR (Sequencing Batch Reactor) αντιδραστήρας

Δειγματοληψία

Σε κάθε ένα από τα 8 πειράματα εξετάστηκε και ένας κύκλος. Κατά τη διάρκεια του κύκλου λαμβάνονταν 3 δείγματα από τον αντιδραστήρα SBR. Το πρώτο πριν από την έναρξη του κάθε κύκλου ή στο τέλος της τροφοδοσίας, το δεύτερο στο τέλος της φάσης feast ενώ το τρίτο στην φάση famine με αερισμό και ανάδευση. Στα 3 αυτά δείγματα έγιναν όλες οι αναλύσεις που αναφέρονται παραπάνω.

Συσσώρευση PHAs

Για τη συσσώρευση των PHA ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Αρχικά αφαιρείται η κατάλληλη ποσότητα βιομάζας από τον SBR αντιδραστήρα κατά την φάση αερισμού σύμφωνα με τον τύπο:

$$SRT = \frac{mlvss\left(\frac{g}{L}\right) * V_{working}(L)}{W\left(\frac{L}{d}\right) * mlvss\left(\frac{g}{L}\right)} \quad (3)$$

όπου SRT:

- sludge retention time (days)
- $V_{working}$: όγκος αντιδραστήρα (L)
- $mlvss$: πτητικά αιωρούμενα στερεά (g/L)
- W : ο όγκος που αφαιρείται από τον αντιδραστήρα (L/d)

Ο όγκος που αφαιρέθηκε προστίθεται στον αντιδραστήρα σαν υγρό από την έξοδο ώστε να παραμένει ο όγκος του σταθερός. Στον αντιδραστήρα SBR προστίθενται υγρό από το decanting για να αναπληρώσει τον όγκο που αφαιρέθηκε για το στάδιο της συσσώρευσης PHA.

Στην συνέχεια υπολογίζεται η αναλογία F/M (food to microorganism) στον αντιδραστήρα SBR καθώς η ίδια αναλογία πρέπει να διατηρηθεί και στον αντιδραστήρα της συσσώρευσης:

$$\frac{F}{M} = \frac{COD_{\text{τροφοδοσίας ανά ημέρα}}}{M_{\text{μικροοργανισμών}}} = \frac{COD_{\text{τροφοδοσίας/SBR}}\left(\frac{g}{L}\right) * Q\left(\frac{L}{d}\right)}{mlvss\left(\frac{g}{L}\right) * V_{working}(L)} \quad (4)$$

Ο αντιδραστήρας στον οποίο γίνεται η συσσώρευση των PHAs είναι fed-batch αντιδραστήρας. Η τροφοδοσία του συνθετικού υποστρώματος γίνεται εμβόλιμα και επιλέχθηκε σε κάθε πειραματική διαδικασία συσσώρευσης (που ακολουθεί μία πειραματική διαδικασία παρακολούθησης του SBR) να γίνονται 5 τροφοδοσίες. Διατηρώντας το F/M στον fed-batch αντιδραστήρα ίδιο με αυτό του SBR καταλήγουμε στην κατάλληλη ποσότητα άνθρακα που πρέπει να περιέχει το υπόστρωμα.

$$\frac{F}{M} = \frac{\frac{V_{\text{τροφοδοσίας}}}{\text{pulse}}\left(\frac{L}{\text{pulse}}\right) * n\left(\frac{\text{pulses}}{\text{day}}\right) * COD_{\text{τροφοδοσίας}}\left(\frac{g}{L}\right)}{V_{\text{αντιδραστήρα}}(L) * mlvss\left(\frac{g}{L}\right)} \quad (5)$$

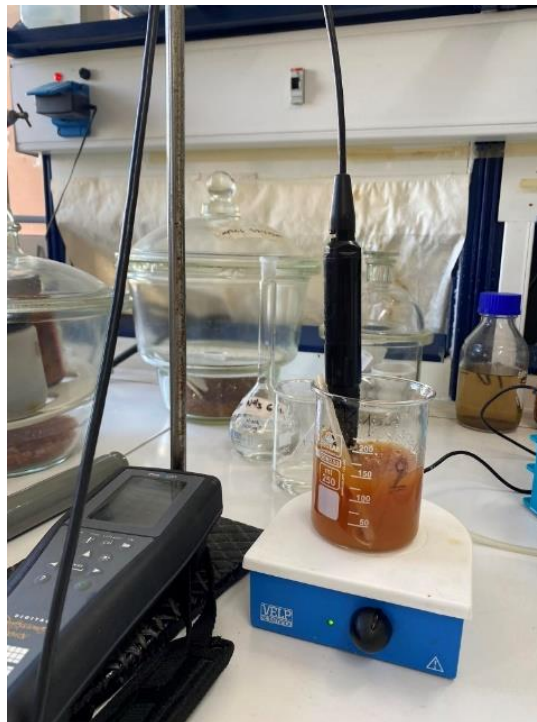
με

- n = αριθμός τροφοδοσιών
- $V_{\text{τροφοδοσίας/pulse}}$ = όγκος υγρού σε κάθε τροφοδοσία
- $V_{\text{αντιδραστήρα}} = W + V_{\text{τροφοδοσίας}}$

Ο άνθρακας προστίθεται στο διάλυμα τροφοδοσίας με την μορφή CH₃COONa. Η αντίδραση από την οποία προκύπτει η ποσότητα CH₃COONa είναι η παρακάτω:



Το άζωτο και ο φώσφορος παραλείπονται στη διαδικασία της συσσώρευσης ενώ προστίθεται και η κατάλληλη ποσότητα ιχνοστοιχείων από τον Πίνακα 5. Η διαδικασία της συσσώρευσης περιλαμβάνει την επανάληψη 5 τροφοδοσιών στον fed-batch αντιδραστήρα που περιέχει την βιομάζα με ανάδευση και αερισμό. Πριν και μετά από κάθε τροφοδοσία λαμβάνεται δείγμα από τον αντιδραστήρα ενώ καθ' όλη τη διάρκεια μετράται το DO (mg/L).



Εικόνα 37 : Φωτογραφία του fed-batch αντιδραστήρα και της μέτρησης DO κατά την συσσώρευση PHAs

Εξαγωγή PHA

Ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Συλλέχθηκαν τα βακτηριακά κύτταρα όπως στο βήμα Α.

- Στη συνέχεια, προστέθηκαν 10 όγκοι χλωροφορμίου και το μίγμα υπέστη χώνευση στους 60 °C για μία μέρα. Αυτό το βήμα επιτρέπει τη διάσπαση των κυτταρικών μεμβρανών και την έξοδο του PHA στο χλωροφόρμιο.
- Το διάλυμα χλωροφορμίου φιλτράρεται και στο υγρό προστίθεται παγωμένη μεθανόλη για να λάβουμε το φιλμ PHA.
- Το περιεχόμενο αφήνεται σε petridish ώστε να εξατμιστεί το υγρό και να μείνει το παραγόμενο PHA όπως φαίνεται παρακάτω στην εικόνα.



Εικόνα 38 : Το PHA στο petri-dish

Το ποσοστό παραγωγής PHA προκύπτει από τον παρακάτω τύπο:

$$\frac{mPHA}{mVSS} \cdot 100\% = \frac{mPHA (mg)}{mlss \left(\frac{mg}{L}\right) * Vfed - batch(L)} \cdot 100\% \quad (6)$$

4.3 Περιγραφή πειραμάτων

1ο πείραμα

COD τροφοδοσίας = 700 mg/L, HRT = 0,7 days, COD:N:P (mmol) = 100:10:1

Πίνακας 5 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 1ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον SBR	
Days of experiment	14
cycle length (h)	5 h 45 min
Cycles/day	4
V working (L)	1,115
V sludge (L)	0,715
Q (L/d)	1,6
Q ανά κύκλο (L/cycle)	0,4
HRT (d)	0,7
COD τροφοδοσίας (mg/L)	700
NH ₄ -N (mg/L)	40
PO ₄ -P (mg/L)	9
COD:N:P	100:10:1
F/M	0,54

Όλα τα πειράματα διήρκησαν 2 εβδομάδες. Κάθε ημέρα λάμβαναν χώρα 4 κύκλοι λειτουργίας. Αντί για 6 h λειτουργίας ανά κύκλο, επιλέχθηκε να μειωθεί η διάρκεια του κύκλου κατά 15 min, και ο χρόνος αυτός να αξιοποιηθεί ως νεκρός χρόνος ανάμεσα στους κύκλους, για τη διευκόλυνση πρακτικών ζητημάτων που αφορούσαν τον αντιδραστήρα SBR. Για παράδειγμα, με την επιλογή αυτή οι κύκλοι λειτουργίας γίνονταν περισσότερο ξεκάθαροι, καθώς η μη εμβόλιμη προσθήκη νεκρού χρόνου ανάμεσα στους κύκλους οδηγούσε αρκετές φορές σε ταυτόχρονη λειτουργία του timer εξαγωγής υγρού και του timer εισαγωγής τροφοδοσίας στον SBR για κάποια δευτερόλεπτα. Από την Ψυττάλεια διατέθηκε όγκος ανάμικτου υγρού περίπου 1 L, όμως λόγω πρακτικών δυσκολιών κατά τη διάρκεια του 1ου πειράματος, ο τελικός όγκος λάσπης στον αντιδραστήρα ήταν ίσος με 0,715 L. Οι διαθέσιμες αντλίες είχαν ελάχιστη δυνατότητα παροχής υγρού ίση με 0,025 L/min, και έτσι προέκυψε υδραυλικός χρόνος παραμονής ίσος με 0,7 days. Επιλέχθηκε να γίνει τροφοδοσία με αρχική συγκέντρωση άνθρακα ίση με COD=700 mg/L, και με λόγο COD:N:P = 100:10:1 (mmol). Μετά την τροφοδοσία ξεκινούσε αερισμός και ανάδευση στον SBR. Κατά τη διάρκεια του κύκλου, μετρήθηκε το διαλυμένο οξυγόνο στον αντιδραστήρα, ενώ λήφθηκαν και δείγματα υγρού πριν την έναρξη του κύκλου, στο τέλος της φάσης feast, στη φάση famine

και στο δοχείο εξόδου του υγρού μετά το τέλος του κύκλου. Στόχος του 1^{ου} πειράματος ήταν η παρατήρηση της συμπεριφοράς της βιομάζας στη στρατηγική Aerobic Dynamic Feeding με οργανική φόρτιση ίση με 1000 mg COD/(L*day).

Ακολούθως, με βάση τον τύπο του sludge retention time, που ορίστηκε να είναι ίσος με 15 ημέρες, προέκυψε ότι έπρεπε να αφαιρεθεί από τον SBR όγκος ίσος με 74,3 mL. Για πρακτικούς λόγους, αποφασίστηκε ο όγκος αυτός να διπλασιαστεί με προσθήκη απιονισμένου νερού. Έτσι, ο όγκος της λάσπης στον αντιδραστήρα fed-batch ήταν ίσος με 150 mL. Έγιναν 5 εμβολιασμοί τροφοδοσίας, ενώ με κάθε εμβολιασμό προστίθεντο στον αντιδραστήρα 30 mL τροφοδοσίας. Η τροφοδοσία περιείχε μόνο άνθρακα (CH₃COONa) και ιχνοστοιχεία. Η συγκέντρωση του οξικού νατρίου που αποτέλεσε την τροφοδοσία του fed-batch αντιδραστήρα υπολογίστηκε από τον τύπο food to microorganisms (F/M), καθώς έπρεπε αυτός ο λόγος να είναι ίδιος στον SBR και στον fed-batch αντιδραστήρα. Καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας συσσώρευσης, γινόταν μέτρηση του διαλυμένου οξυγόνου DO. Όταν ο αντιδραστήρας εμβολιαζόταν με πηγή άνθρακα, το DO έπεφτε και με την πάροδο του χρόνου επανερχόταν σε τιμή ίση με 7,5-8 mg/L. Μετά από λίγα λεπτά που το DO σταθεροποιείτο σε αυτό το εύρος τιμών, ξαναγινόταν τροφοδοσία με οξικό νάτριο. Λαμβάνονταν δείγματα τόσο αμέσως μετά την τροφοδοσία, όσο και κατά την ένδειξη του οξυγόνου στο εύρος 7,5 – 8 mg/L. Κατά την πρώτη πειραματική διαδικασία λήφθηκαν 4 δείγματα. Ένα στα 20 min από την έναρξη του κύκλου, ένα στα 35 min (τέλος φάσης feast), ένα στην 1 h και 10 min και ένα στις 4 h (φάση famine και στα δύο). Τα δείγματα διηθήθηκαν και μετρήθηκαν τα ολικά και τα πτητικά αιωρούμενα στερεά σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω ενώ στο καθαρό υγρό που απέμεινε από το κάθε δείγμα έγιναν αναλύσεις COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P (mg/L).

Κατά την διαδικασία της συσσώρευσης του 1^{ου} πειράματος από τις εξισώσεις 3, 4, 5 και με διπλασιασμό του όγκου της βιομάζας προέκυψαν τα παρακάτω:

Πίνακας 6 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 1ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch	
F/M	0,54
W (mL)	74,3
V _{βιομάζας} (mL) με αραιώση	150
V _{τροφοδοσίας} (mL)/pulse	30
V _{αντιδραστήρα} (mL)	180
Αριθμός τροφοδοσιών	5
Βιομάζα (mlvss g/L) στον fed-batch	0,875
COD τροφοδοσίας (mg/L)	567

Έγιναν 5 εμβολιασμοί τροφοδοσιών και λήφθηκαν 9 δείγματα στα οποία έγινε φυγοκέντριση, διήθηση και ανάλυση COD και τα VFAs (mg/L) στο υγρό μέρος του δείγματος, ενώ το στερεό τμήμα επανατοποθετήθηκε στον fed-batch αντιδραστήρα.

2ο πείραμα

COD τροφοδοσίας = 500 mg/L, HRT= 0.7 days, COD:N:P (mmol) = 100:10:1

Πίνακας 7 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 2ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον SBR	
Days of experiment	14
cycle length (h)	5 h 45 min
Cycles/day	4
V working (L)	1,115
V sludge (L)	0,715
Q (L/d)	1,6
Q ανά κύκλο (L/cycle)	0,4
HRT (d)	0,7
COD τροφοδοσίας (mg/L)	500
NH ₄ -N (mg/L)	22
PO ₄ -P (mg/L)	4,7
COD:N:P	100:10:1
F/M	0,35

Στο 2^ο πείραμα πραγματοποιήθηκε η ίδια διαδικασία με τους ίδιους κύκλους λειτουργίας και στις ίδιες συνθήκες, όπως και στο 1^ο πείραμα. Εδώ επιλέχθηκε να γίνει τροφοδοσία με COD=500 mg/L, και με λόγο COD:N:P = 100:10:1 (mmol) ενώ τα δείγματα που λήφθηκαν από τον SBR ήταν στα 14 min από την έναρξη του κύκλου, στα 30 min, στην 1 h και στις 3 h και 30 min, ενώ λήφθηκε και ένα δείγμα από την τροφοδοσία. Στόχος και του 2ου πειράματος ήταν η παρατήρηση της συμπεριφοράς της βιομάζας στη στρατηγική Aerobic Dynamic Feeding με οργανική φόρτιση ίση με 714 mg COD/(L*day).

Πίνακας 8 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 2ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch	
F/M	0,35
W (mL)	74,3
Vβιομάζας (mL) με αραιώση	150
Vτροφοδοσίας (mL)/pulse	20

Υαντιδραστήρα (mL)	170
Αριθμός τροφοδοσιών	8
Βιομάζα (mlvss g/L) στον fed-batch	1
COD τροφοδοσίας (mg/L)	372

Κατά την διαδικασία της συσσώρευσης του PHA ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με το 1ο πείραμα μόνο που αυτή την φορά έγιναν 8 εμβολιασμοί τροφοδοσίας, ενώ με κάθε εμβολιασμό προστίθεντο στον αντιδραστήρα 20 mL τροφοδοσίας. Λήφθηκαν 15 δείγματα και πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις των VFAs στο υγρό τμήμα των δειγμάτων.

3ο πείραμα

COD τροφοδοσίας = 700 mg/L, HRT= 1 day, COD:N:P (mmol) = 100:10:1

Πίνακας 9 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 3ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον SBR	
Days of experiment	14
cycle length (h)	5 h 45 min
Cycles/day	4
V working (L)	1,6
V sludge (L)	1,2
Q (L/d)	1,6
Q ανά κύκλο (L/cycle)	0,4
HRT (d)	1
COD τροφοδοσίας (mg/L)	700
NH ₄ -N (mg/L)	40
PO ₄ -P (mg/L)	9
COD:N:P	100:10:1
F/M	0,33

Στο 3ο πείραμα η τροφοδοσία ήταν ίση με COD=700 mg/L ,με λόγο COD:N:P = 100:10:1 (mmol), και με υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 1. Στόχος είναι η εξαγωγή όσο το δυνατόν μεγαλύτερου ποσοστού PHA κατά την συσσώρευση καθώς και η κατανάλωση του μέγιστου COD, N, P. Η οργανική φόρτιση στον αντιδραστήρα SBR ήταν ίση με 700 mg COD/(L*day). Τα δείγματα που λήφθηκαν από τον SBR ήταν 3, ένα στα 20 min (τέλος τροφοδοσίας), ένα στα 43 min (τέλος φάσης feast) και ένα στις 4 h (φάση famine).

Πίνακας 10 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 3ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch	
F/M	0,33
W (mL)	100
V _{βιομάζας} (mL) με αραιώση	100
V _{τροφοδοσίας} (mL)/pulse	30
V _{αντιδραστήρα} (mL)	130
Αριθμός τροφοδοσιών	8
Βιομάζα (mlvss g/L) στον fed-batch	2,03
COD τροφοδοσίας (mg/L)	363

Με βάση τον τύπο του sludge retention time, που ορίστηκε να είναι ίσος με 15 ημέρες, προέκυψε ότι για τη διεξαγωγή του πειράματος της συσσώρευσης PHA στο 3^ο πείραμα, έπρεπε να αφαιρεθεί από τον SBR όγκος υγρού ίσος με 100 mL. Σε αυτό το πείραμα, ο όγκος που αποκτήθηκε από τον αντιδραστήρα SBR δεν διπλασιάστηκε και επομένως ο όγκος της λάσπης στον αντιδραστήρα fed-batch ήταν ίσος με 100 mL. Έγιναν 8 εμβολιασμοί τροφοδοσίας, ενώ με κάθε εμβολιασμό προστίθεντο στον αντιδραστήρα 30 mL τροφοδοσίας. Στο τέλος της φάσης συσσώρευσης γινόταν η συγκομιδή της βιομάζας με φυγοκέντριση.

Η βιομάζα τοποθετείτο σε γυάλινο φιαλίδιο στο οποίο προστίθετο χλωροφόρμιο. Το φιαλίδιο τοποθετείτο στη συνέχεια σε θερμοαντιδραστήρα στους 60 °C για 24 h. Ακολουθούσε διήθηση και παραλαβή του υγρού. Στη συνέχεια στο υγρό προστίθεντο κρύα μεθανόλη για την κατακρήμνιση του PHA. Το υγρό μαζί με την κρύα μεθανόλη αποθηκευόταν στο ψυγείο (4 °C) για 1 ημέρα προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες κατακρήμνισης του. Μετά το πέρας των 24 h γινόταν μεταφορά του υγρού και εξάτμιση του υγρού σε Petri dish, στο οποίο παρέμενε μόνο το PHA σε μορφή πούδρας.

4ο πείραμα

COD τροφοδοσίας = 600 mg/L, HRT = 1 day, COD:N:P (mmol) = 100:10:1

Πίνακας 11 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 4ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον SBR	
Days of experiment	14
cycle length (h)	5 h 45 min
Cycles/day	4
V working (L)	1,6
V sludge (L)	1,2
Q (L/d)	1,6
Q ανά κύκλο (L/cycle)	0,4
HRT (d)	1
COD τροφοδοσίας (mg/L)	600
NH ₄ -N (mg/L)	28
PO ₄ -P (mg/L)	6
COD:N:P	100:10:1
F/M	0,37

Πραγματοποιήθηκε η ίδια διαδικασία με τους ίδιους κύκλους λειτουργίας και στις ίδιες συνθήκες, αλλά επιλέχθηκε να δοκιμαστεί ελάττωση στο COD και επομένως να γίνει τροφοδοσία με COD=600 mg/L, και με λόγο COD:N:P = 100:10:1 (mmol) και HRT=1. Η οργανική φόρτιση στον αντιδραστήρα SBR ήταν ίση με είναι 600 mg COD/(L*day). Τα δείγματα που λήφθηκαν από τον SBR ήταν 3. Το πρώτο πριν την έναρξη του κύκλου, το δεύτερο στα 30 min (φάση feast) ενώ το τρίτο στις 2 h και 30 min.

Πίνακας 12 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 4ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch	
F/M	0,37
W (mL)	107
Vβιομάζας (mL) με αραιώση	107
Vτροφοδοσίας (mL)/pulse	30
Vαντιδραστήρα (mL)	137
Αριθμός τροφοδοσιών	5
Βιομάζα (mlvss g/L) στον fed-batch	1,5
COD τροφοδοσίας (mg/L)	507

Ακολουθείται ίδια διαδικασία για την συσσώρευση PHA στο 4ο πείραμα με ίδιες συνθήκες με το 3ο, εκτός του λόγου F/M και επομένως και του COD στην τροφοδοσία.

5ο πείραμα

COD τροφοδοσίας=500 mg/L, HRT = 1 day, COD:N:P (mmol) = 100:10:1

Πίνακας 13 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 5ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον SBR	
Days of experiment	14
cycle length (h)	5 h 45 min
Cycles/day	4
V working (L)	1,6
V sludge (L)	1,2
Q (L/d)	1,6
Q ανά κύκλο (L/cycle)	0,4
HRT (d)	1
COD τροφοδοσίας (mg/L)	500
NH ₄ -N (mg/L)	22
PO ₄ -P (mg/L)	4,7
COD:N:P	100:10:1
F/M	0,48

Στο 5ο πείραμα επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία με τους ίδιους κύκλους λειτουργίας και στις ίδιες συνθήκες. Σε αυτό το πείραμα επιλέχθηκε να γίνει τροφοδοσία με COD=500 mg/L, και με λόγο COD:N:P = 100:10:1 (mmol) αλλά με HRT=1 ημέρα. Η οργανική φόρτιση στον αντιδραστήρα SBR ήταν ίση με 500 mg COD/(L*day). Λήφθηκαν τα εξής τρία δείγματα: ένα πριν την έναρξη του κύκλου, ένα στα 30 min (φάση feast) και ένα στις 2 h και 15 min (φάση famine).

Πίνακας 14 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 5ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch	
F/M	0,48
W (mL)	107
Vβιομάζας (mL) με αραιώση	107
Vτροφοδοσίας (mL)/pulse	30
Vαντιδραστήρα (mL)	137
Αριθμός τροφοδοσιών	5
Βιομάζα (mlvss g/L) στον fed-batch	1,17
COD τροφοδοσίας (mg/L)	513

Με βάση τον τύπο του sludge retention time, που ορίστηκε να είναι ίσος με 15 ημέρες, προέκυψε ότι έπρεπε να αφαιρεθεί για την συσσώρευση στο 5^ο πείραμα από τον SBR όγκος

ίσος με 107 mL ενώ λόγω του μεγαλύτερου λόγου F/M στον αντιδραστήρα SBR, προέκυψε και μεγαλύτερο COD στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα fed-batch.

6ο πείραμα

COD τροφοδοσίας = 400 mg/L, HRT= 1 day, COD:N:P (mmol) = 100:10:1

Πίνακας 15 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 6ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον SBR	
Days of experiment	14
cycle length (h)	5 h 45 min
Cycles/day	4
V working (L)	1,6
V sludge (L)	1,2
Q (L/d)	1,6
Q ανά κύκλο (L/cycle)	0,4
HRT (d)	1
COD τροφοδοσίας (mg/L)	400
NH ₄ -N (mg/L)	18
PO ₄ -P (mg/L)	3,9
COD:N:P	100:10:1
F/M	0,32

Στο 6ο πείραμα το COD της τροφοδοσίας ήταν ίσο με 400 mg/L, ενώ ο λόγος άνθρακα:αζώτου:φωσφόρου ήταν ίσος με COD:N:P = 100:10:1 (mmol), με τις υπόλοιπες συνθήκες να είναι ίδιες με τα προηγούμενα πειράματα (αριθμός κύκλων = 4, μήκος κύκλου = 5 h 45 min). Στόχος του πειράματος ήταν η εξαγωγή όσο το δυνατόν μεγαλύτερης ποσότητας PHA μετά το στάδιο της συσσώρευσης. Η οργανική φόρτιση στον αντιδραστήρα SBR ήταν ίση με 400 mg COD/(L*day). Λήφθηκαν τρία δείγματα στον αντιδραστήρα SBR: ένα πριν την έναρξη του κύκλου ώστε να ελεγχθούν οι συνθήκες στον αντιδραστήρα πριν γίνει καινούρια τροφοδοσία, και άλλα δύο δείγματα στα 30 min (φάση feast) και στις 3 h και 30 min (φάση famine).

Πίνακας 16 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 6ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch	
F/M	0,33
W (mL)	100
Vβιομάζας (mL) με αραιώση	100
Vτροφοδοσίας (mL)/pulse	30
Vαντιδραστήρα (mL)	130
Αριθμός τροφοδοσιών	5

Βιομάζα (mlvss g/L) στον fed-batch	1,2
COD τροφοδοσίας (mg/L)	333

Κατά την διαδικασία της συσσώρευσης του PHA ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με το 5ο πείραμα και έγιναν 5 εμβολιασμοί τροφοδοσίας.

7ο πείραμα

COD τροφοδοσίας = 700 mg/L, HRT = 1 day, COD:N:P (mmol) = 100:5:0,5

Πίνακας 17 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 7ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον SBR	
Days of experiment	14
cycle length (h)	5 h 45 min
Cycles/day	4
V working (L)	1,6
V sludge (L)	1,2
Q (L/d)	1,6
Q ανά κύκλο (L/cycle)	0,4
HRT (d)	1
COD τροφοδοσίας (mg/L)	700
NH ₄ -N (mg/L)	15
PO ₄ -P (mg/L)	3,4
COD:N:P	100:05:0,5
F/M	0,34

Επαναλαμβάνεται η διαδικασία με τροφοδοσία COD=700 mg/L αλλά αυτή την φορά επιλέγεται να μειωθεί ο λόγος COD:N:P σε 100:05:0,5 (mmol), λόγω της μεγάλης συσσώρευσης αζώτου και φωσφόρου που είχε παρατηρηθεί στον SBR αντιδραστήρα. Η οργανική φόρτιση είναι πάλι 700 mg COD/(L*day), αφού το HRT παραμένει ίσο με 1 ημέρα. Λήφθηκαν δείγματα: το πρώτο πριν την έναρξη του κύκλου, το δεύτερο στα 20 min από την έναρξη και το τρίτο στις 2 h και 40 min.

Πίνακας 18 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 7ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch	
F/M	0,34
W (mL)	107
Vβιομάζας (mL) με αραιώση	107
Vτροφοδοσίας (mL)/pulse	30
Vαντιδραστήρα (mL)	137

Αριθμός τροφοδοσιών	5
Βιομάζα (mlvss g/L) στον fed-batch	2,16
COD τροφοδοσίας (mg/L)	671

Ακολουθείται ίδια διαδικασία για την συσσώρευση ΡΗΑ στο 7ο πείραμα με ίδιες συνθήκες με το 5ο, εκτός του λόγου F/M και επομένως και του COD στην τροφοδοσία που αυξήθηκε σημαντικά.

8ο πείραμα

COD τροφοδοσίας = 800 mg/L, HRT = 1 day, COD:N:P (mmol) = 100:5:0,5

Πίνακας 19 : Λειτουργικές παράμετροι στον SBR στο 8ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον SBR	
Days of experiment	14
cycle length (h)	5 h 45 min
Cycles/day	4
V working (L)	1,6
V sludge (L)	1,2
Q (L/d)	1,6
Q ανά κύκλο (L/cycle)	0,4
HRT (d)	1
COD τροφοδοσίας (mg/L)	800
NH ₄ -N (mg/L)	17,5
PO ₄ -P (mg/L)	3,9
COD:N:P	100:05:0,5
F/M	0,22

Στο 8ο πείραμα επιλέχθηκε για την τροφοδοσία το μέγιστο COD που έχει δοκιμαστεί δηλαδή COD=800 mg/L, με λόγο COD:N:P=100:05:0,5 (mmol) και οργανική φόρτιση 800 mg COD/(L*day). Τα δείγματα λήφθηκαν πριν την έναρξη του κύκλου, στα 40 min και στις 3 h και 30 min.

Πίνακας 20 : Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch στο 8ο πείραμα

Λειτουργικές παράμετροι στον fed-batch	
F/M	0,22
W (mL)	107
Vβιομάζας (mL) με αραίωση	107
Vτροφοδοσίας (mL)/pulse	30

Ναντιδραστήρα (mL)	137
Αριθμός τροφοδοσιών	5
Βιομάζα (mlvss g/L) στον fed-batch	3,46
COD τροφοδοσίας (mg/L)	695

Επαναλαμβάνεται και η διαδικασία της συσσώρευσης κατά τον ίδιο τρόπο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : Αποτελέσματα

Παρατίθενται οι πίνακες των αποτελεσμάτων και τα διαγράμματα που προέκυψαν για κάθε πείραμα τόσο για τον SBR αντιδραστήρα όσο και για τον fed-batch. Σε όλα τα πειράματα παρατηρείται μια συνοχή στην κατανάλωση του DO σε συνάρτηση με τον χρόνο, τόσο στον SBR όσο και στον fed-batch, καθώς και στην κατανάλωση άνθρακα (COD και VFAs). Η μεγαλύτερη κατανάλωση καθώς και η μεγαλύτερη εξαγωγή PHA φαίνεται να επιτεύχθηκε στο 6^ο πείραμα (CODτροφοδοσίας = 400 mg/L). Ωστόσο, επειδή παρατηρήθηκε μείωση των mlvss προτεραιοποιήθηκε η ανάπτυξη βιομάζας και για αυτό αυξήθηκε κι άλλο το CODτροφοδοσίας στα επόμενα πειράματα χωρίς όμως να παρατηρηθεί μεγαλύτερη εξαγωγή PHA. Στο τέλος, παρατίθεται και πίνακας με όλα τα αποτελέσματα και τις παρατηρήσεις, έτσι όπως έχουν προκύψει και από τα 8 πειράματα.

1ο πείραμα

COD τροφοδοσίας = 700 mg/L, HRT = 0.7 days, COD:N:P (mmol) = 100:10:1

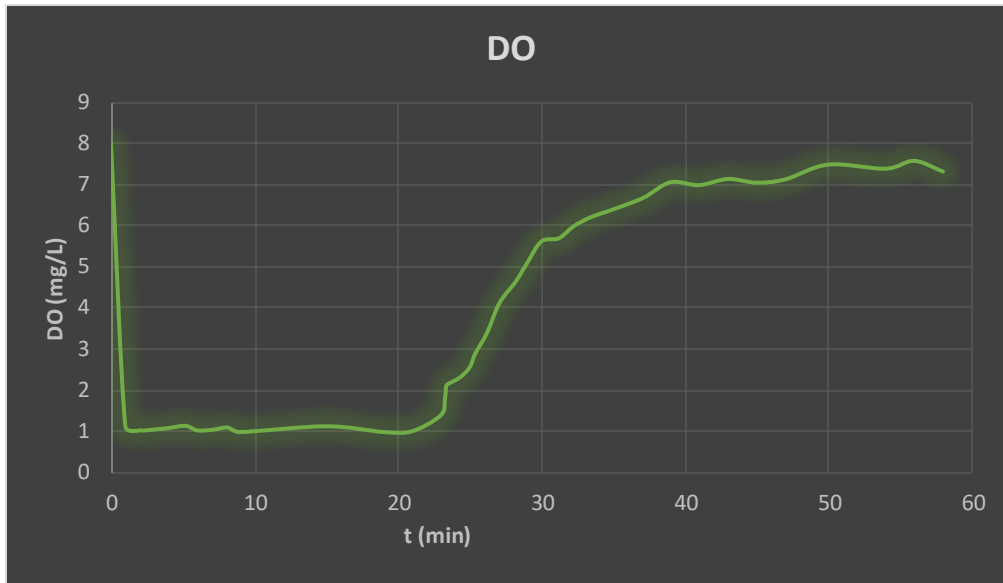
Κατανάλωση Οξυγόνου

Η πτώση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου (DO) μέσα σε ένα διάλυμα που περιέχει μικροοργανισμούς είναι η πρώτη ένδειξη ότι οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν την τροφή που τους παρέχεται. Τα πρώτα 15 min του κύκλου, ο αντιδραστήρας SBR τροφοδοτείται με διάλυμα οξικού νατρίου, χλωριούχου αμμωνίου, και δισόξινου φωσφορικού καλίου, το οποίο περιέχει και ελάχιστες ποσότητες μετάλλων και ιχνοστοιχείων. Παρατηρείται από το 1^ο λεπτό της τροφοδοσίας ότι η συγκέντρωση του DO μειώνεται σε πολύ μεγάλο βαθμό, από 8 mg/L σε 1,14 mg/L. Η ελάχιστη τιμή του DO είναι 1 mg/L, ενώ φαίνεται ότι αρχίζει να αυξάνεται ξανά αισθητά από το 23^ο min (1,41 mg/L) έως και το 25^ο (2,51 mg/L). Με βάση το διάγραμμα No 1, φαίνεται ότι η φάση feast, η φάση δηλαδή της τροφοδοσίας διαρκεί 25 min. Από εκεί και πέρα θεωρείται ότι στο περιβάλλον που διαβιούν τα μικρόβια υπάρχει έλλειψη τροφής. Κάθε κύκλος διαρκεί 345 min, και εφ' όσον η φάση feast είναι 25 min, η φάση famine θα έχει διάρκεια ίση με 320 min. Παρατηρείται ότι η φάση famine είναι πάνω από 10 φορές μεγαλύτερη από τη φάση feast. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η εξάλειψη από τον αντιδραστήρα των μικροβίων, εκείνων που δεν είναι ικανά να συνθέσουν ΠΥΑ στο εσωτερικό τους. Ο Πίνακας No 21 και το Διάγραμμα No 1 δείχνουν την κατανάλωση του οξυγόνου εντός του SBR κατά τη διάρκεια του 1ου πειράματος.

Πίνακας 21 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 1^ο πείραμα

Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	8

Feeding	1	1,14
Feeding	2	1,04
Feeding	3	1,06
Feeding	4,09	1,1
Feeding	5,2	1,15
Feeding	6	1,04
Feeding	7	1,05
Feeding	8,14	1,11
Feeding	9	1
15 min feeding	15	1,14
Aeration & Agitation	19	1
Aeration & Agitation	21	1,02
Aeration & Agitation	23	1,41
Aeration & Agitation	23,28	1,8
Aeration & Agitation	23,36	2,1
Aeration & Agitation	23,47	2,16
Aeration & Agitation	24,34	2,33
Aeration & Agitation	25	2,57
Aeration & Agitation	25,4	2,91
Aeration & Agitation	26,2	3,4
Aeration & Agitation	27,09	4,14
Aeration & Agitation	28,2	4,65
Aeration & Agitation	29	5,1
Aeration & Agitation	30	5,63
Aeration & Agitation	31,23	5,71
Aeration & Agitation	32,25	6
Aeration & Agitation	33,45	6,22
Aeration & Agitation	35	6,41
Aeration & Agitation	37,1	6,69
Aeration & Agitation	39	7,07
Aeration & Agitation	41	7
Aeration & Agitation	43	7,15
Aeration & Agitation	45	7,06
Aeration & Agitation	47	7,14
Aeration & Agitation	50	7,5
Aeration & Agitation	54	7,4
Aeration & Agitation	56	7,59
Aeration & Agitation	58	7,33



Διάγραμμα 1 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με τον χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 1ο πείραμα

Κατανάλωση άνθρακα, αζώτου, και φωσφόρου

Ο Πίνακας Νο 22 περιλαμβάνει τις αναλύσεις COD, VFAs, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ των δειγμάτων του αντιδραστήρα SBR, τα οποία λήφθηκαν σε διαφορετικές χρονικές στιγμές κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου. Ο Πίνακας αυτός αποτελείται από τέσσερις (4) στήλες. Στην 1^η στήλη αναγράφεται ονομαστικά η παράμετρος που αναλύθηκε, στη 2^η στήλη η τιμή που προέκυψε για κάθε παράμετρο από τη φασματοφωτομετρική ανάλυση, στην 3^η στήλη η αραιώση κάθε δείγματος πριν την ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο, και στην 4^η στήλη, που είναι και η σημαντικότερη, αναγράφεται η τελική τιμή της κάθε παραμέτρου. Είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί σε αυτό το σημείο, ότι όσον αφορά την αρχική τροφοδοσία, η τελική τιμή της συγκέντρωσης στην 4^η στήλη προέκυψε από τους εξής υπολογισμούς:

1. Η φασματοφωτομετρική τιμή πολλαπλασιάστηκε με την αραιώση, και έτσι προέκυψε μία τιμή A
2. Η τιμή A πολλαπλασιάστηκε με τον όγκο της τροφοδοσίας ανά κύκλο που ήταν ίσος με 0,4 L/cycle
3. Η τιμή που προέκυψε από το βήμα 2, διαιρέθηκε με τον όγκο του αντιδραστήρα SBR που ήταν ίσος με 1,115 L.

Για όλα τα υπόλοιπα δείγματα, η τιμή κάθε παραμέτρου στην τελευταία στήλη προέκυπτε από τον πολλαπλασιασμό της φασματοφωτομετρικής τιμής με την αντίστοιχη αραιώση της.

Η συγκέντρωση της βιομάζας στον αντιδραστήρα ήταν ίση με 1,75 gVSS/L. Για τροφοδοσία ίση με 700 mgCOD/L (721 mgCOD/L φασματοφωτομετρική τιμή), προέκυψε ότι το COD εντός του SBR θα ήταν ίσο με 258,65 mg/L. Μετά την αρχική τροφοδοσία, λήφθηκε δείγμα στα πρώτα 20 min του κύκλου, κατά τη διάρκεια δηλαδή της φάσης feast, όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 1. Παρατηρήθηκε αισθητή μείωση του COD, που ήταν ίσο με 230 mg/L, καθώς

και των υπολοίπων παραμέτρων της τροφής των μικροοργανισμών (VFAs, NH₄-N, PO₄-P). Τα υπόλοιπα δείγματα λήφθηκαν κατά τη φάση famine, δηλαδή σε συνθήκες έλλειψης τροφής. Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του COD, καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου, που σημαίνει ότι τα μικρόβια ήταν σε θέση να καταναλώνουν διαρκώς τροφή, αν και σε μικρότερο βαθμό απ' ό τι στην φάση feast. Τα Διαγράμματα 2 και 3 αναπαριστούν την κατανάλωση του άνθρακα (COD, VFAs), του αζώτου (NH₄-N), και του φωσφόρου (PO₄-P) κατά τη διεξαγωγή του πειράματος. Παρά το ότι ο άνθρακας καταναλώνεται κατά 70% περίπου, η συγκέντρωση του δεν μηδενίζεται εντός του αντιδραστήρα SBR. Για αυτό τον λόγο, επιλέχθηκε στο επόμενο πείραμα (2^ο πείραμα) να μειωθεί σημαντικά η συγκέντρωση του άνθρακα στην τροφοδοσία του SBR. Έτσι, στο πείραμα Νο 2 η συγκέντρωση του COD ορίστηκε να είναι ίση με 500 mg/L. Η κατανάλωση των VFAs, του αζώτου και του φωσφόρου αναγράφονται στον Πίνακα 23. Για τον υπολογισμό των καταναλώσεων χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση:

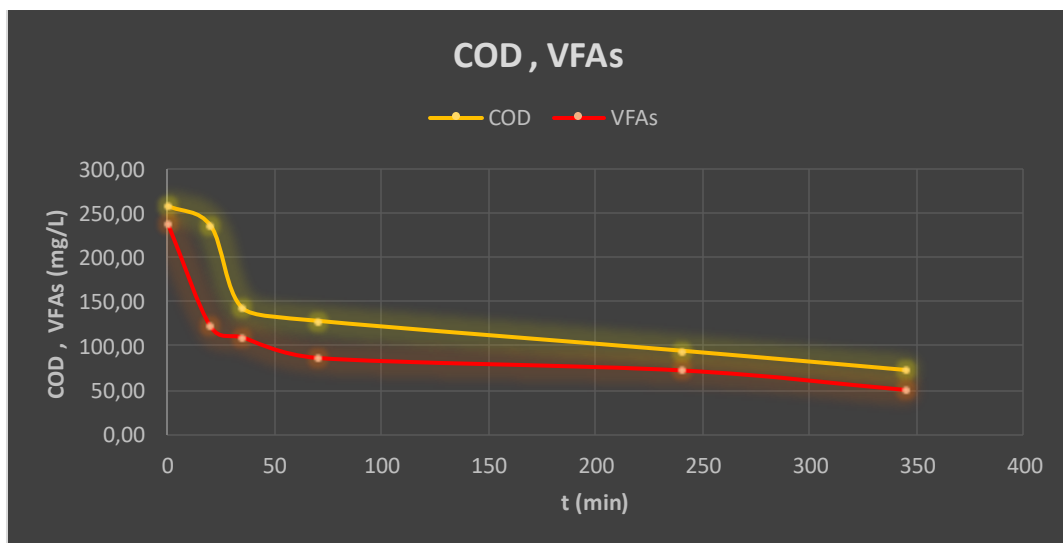
$$\frac{(\text{Αρχική συγκέντρωση}) * (\text{Όγκος Αντιδραστήρα}) - (\text{Συγκέντρωση στο decanting}) * (\text{Όγκος αντιδραστήρα})}{(\text{Αρχική συγκέντρωση}) * (\text{Όγκος Αντιδραστήρα})} * 100\%$$

Το υγρό στο decanting είναι το υγρό που απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα στο τέλος κάθε κύκλου με τη βοήθεια αντλίας. Η κατανάλωση του COD στον αντιδραστήρα SBR ήταν πάνω από 70%, των VFAs 58%, και του φωσφόρου 54%. Μικρότερη όμως ήταν η κατανάλωση του αζώτου, ίση με 34%. Στόχος των επόμενων πειραμάτων είναι οι καταναλώσεις αυτών των παραμέτρων να αυξηθούν όσο το δυνατόν περισσότερο, έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η εφαρμογή της στρατηγικής ADF στον αντιδραστήρα.

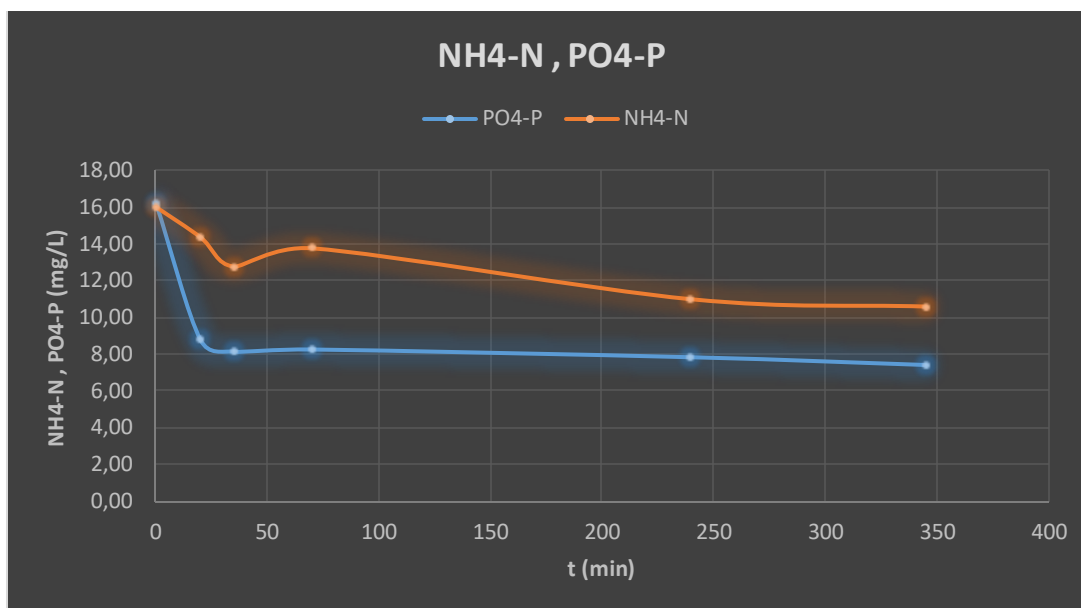
Πίνακας 22 : Τιμές COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 1ο πείραμα

Αρχική τροφοδοσία			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
COD	721	1	258,65
NH₄-N	2,24	20	16,07
VFAs	662	1	237,49
PO₄-P	4,07	3	4,38
Δείγμα στα 20' (1ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή
dCOD	236	1	236
NH₄-N	0,72	20	14,4
PO₄-P	2,93	3	8,79
VFAs	122	1	122
TSS (g/L)			5,80
Δείγμα στα 35' (2ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	142	1	142
NH₄-N	0,64	20	12,8
PO₄-P	2,72	3	8,16

VFAs	110	1	110
TSS (g/L)			5,76
Δείγμα στη 1 h και 10' (3ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	128	1	128
NH ₄ -N	0,69	20	13,8
PO ₄ -P	2,76	3	8,28
VFAs	87	1	87
TSS (g/L)			5,34
Δείγμα στις 4 h (4ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	94	1	94
NH ₄ -N	0,55	20	11
PO ₄ -P	2,62	3	7,86
VFAs	73	1	73
TSS (g/L)			5,32
Δείγμα στο decanting (5ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	72	1	72
NH ₄ -N	0,53	20	10,6
PO ₄ -P	2,48	3	7,44
VFAs	51	1	51
TSS (g/L)			3,86



Διάγραμμα 2 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με τον χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 1ου πειράματος



Διάγραμμα 3 : Συγκέντρωση NH₄-N και PO₄-P σε συνάρτηση με τον χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 1ου πειράματος

Πίνακας 23 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του NH₄-N, και του PO₄-P εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 1^{ου} πειράματος

Consumption	%
COD	72,16
VFAs	58,20
NH₄-N	34,05
PO₄-P	54,16

Συσώρευση ΠΥΑ

Οι παράμετροι λειτουργίας των δύο αντιδραστήρων, του SBR και του fed-batch, συνδέονται μεταξύ τους μέσω του λόγου F/M (food to microorganisms). Ο λόγος αυτός στον αντιδραστήρα SBR ήταν ίσος με 0,54. Επομένως, πρέπει ο ίδιος λόγος να ισχύει και στον αντιδραστήρα fed-batch. Δεδομένης της εξίσωσης 5 και ορίζοντας τις εξής παραμέτρους:

$V_{\text{τροφοδοσίας/pulse}} = 30 \text{ mL}$

$\text{Pulses/day} = 5$

$V_{\text{αντιδραστήρα}} = 180 \text{ mL}$

$M_{lvs} = 0,875 \text{ gVSS/L}$ (η συγκέντρωση της λάσπης υποδιπλασιάστηκε με την προσθήκη απιονισμένου νερού)

$$\frac{F}{M} = \frac{V_{\text{τροφοδοσίας}} \left(\frac{L}{\text{pulse}}\right) * n \left(\frac{\text{pulses}}{\text{day}}\right) * \text{COD}_{\text{τροφοδοσίας}} \left(\frac{g}{L}\right)}{V_{\text{αντιδραστήρα}} (L) * m_{lvs} \left(\frac{g}{L}\right)} \quad (5)$$

Προέκυψε ότι η τροφοδοσία του αντιδραστήρα fed-batch θα ήταν ίση με 570 mgCOD/L. Καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος, γινόταν μέτρηση του DO. Παρατηρήθηκε σε αυτόν τον αντιδραστήρα ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου κατά την τροφοδοσία, μειωνόταν μεν, όχι όμως στον βαθμό που μειωνόταν στον αντιδραστήρα SBR. Η ελάχιστη τιμή που παρατηρήθηκε στον αντιδραστήρα fed-batch ήταν ίση με 5,4 mg/L (Πίνακας 24), σε αντίθεση με τον SBR που ήταν ίση με 1 mg/L. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι σε αυτόν τον αντιδραστήρα η βιομάζα δεν επιτελεί πολλές λειτουργίες (μεταβολισμός, ανάπτυξη, σχηματισμός νέου κυτταρικού υλικού), παρά μόνο συσσώρευση ΠΥΑ στο εσωτερικό του. Η ανώτατη τιμή του DO είναι φυσιολογική για ένα διάλυμα στο οποίο δεν υπάρχει βιολογική λειτουργία (άρα και κατανάλωση τροφής).

Πίνακας 24 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 1^{ου} πειράματος

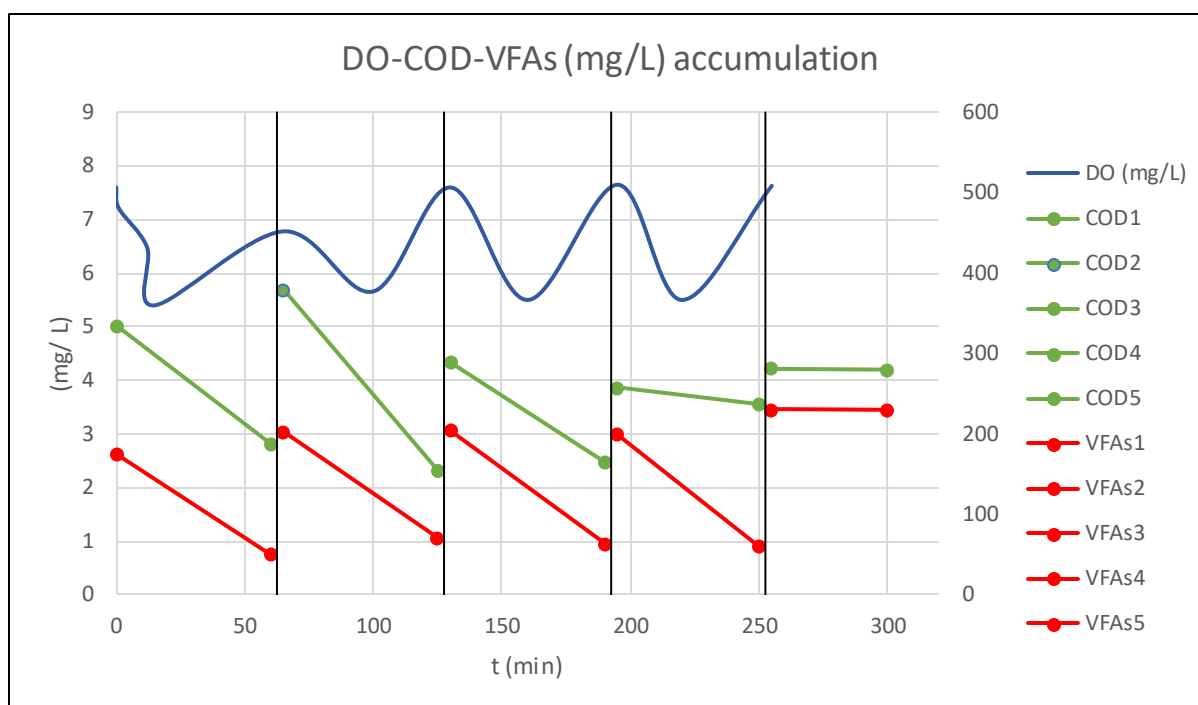
Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	7,6
Feeding	1	7,21
	12	6,48
	15	5,4
Feeding	65	6,78
	100	5,66
Feeding	130	7,6
	160	5,5
Feeding	195	7,65
	220	5,5
Feeding	255	7,63
DO min		5,4
DO max		7,65

Στον Πίνακα 25 φαίνεται η ανάλυση της συγκέντρωσης άνθρακα στον αντιδραστήρα σε κάθε τροφοδοσία. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε τροφοδοσία, λαμβάνονταν δύο δείγματα από τον αντιδραστήρα fed-batch. Το ένα δείγμα με το που γινόταν η τροφοδοσία, και το 2^ο όταν η συγκέντρωση του DO ήταν σταθερή και ίση με 7,5 mg/L για περίπου 5 min. Κατά τις 3 πρώτες

τροφοδοσίες, το COD καταναλώνεται κατά περίπου 30%, ενώ κατά την 4^η τροφοδοσία η κατανάλωση είναι πολύ λιγότερη και ίση με 4%. Στην 5^η τροφοδοσία, φαίνεται ξεκάθαρα ότι η διαδικασία της συσσώρευσης ΠΥΑ έχει ολοκληρωθεί, καθώς δεν υπάρχει καθόλου κατανάλωση άνθρακα. Συνολικά, η κατανάλωση του COD στον αντιδραστήρα fed-batch ήταν ίση με 30%. Στο Διάγραμμα Νο 4 φαίνεται η κατανάλωση άνθρακα τόσο ως COD, όσο και ως VFAs, καθώς και η συγκέντρωση του DO κατά τη διάρκεια της συσσώρευσης PHAs.

Πίνακας 25 : Ανάλυση του COD και των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 1ου πειράματος

	Δείγμα	t (min)	COD (mg/ L)	VFAs (mg/ L)	Κατανάλωσ η COD (mgCOD)	Κατανάλωσ η COD (%)
1η τροφοδοσία	1	0	335	175	27,03	43,88
	2	60	188	50		
2η τροφοδοσία	3	65	380	203	41,38	59,21
	4	125	155	71		
3η τροφοδοσία	5	130	289	204	22,8	42,9
	6	190	165	64		
4η τροφοδοσία	7	195	258	199	3,86	8,14
	8	250	237	60		
5η τροφοδοσία	9	255	281	231	Average value	Average value
		300	280	230	30,4	48,7



Διάγραμμα 4 : DO, COD, VFAs σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 1ου πειράματος

2ο πείραμα

COD τροφοδοσίας = 500 mg/L, HRT= 0.7 days, COD:N:P (mmol) = 100:10:1

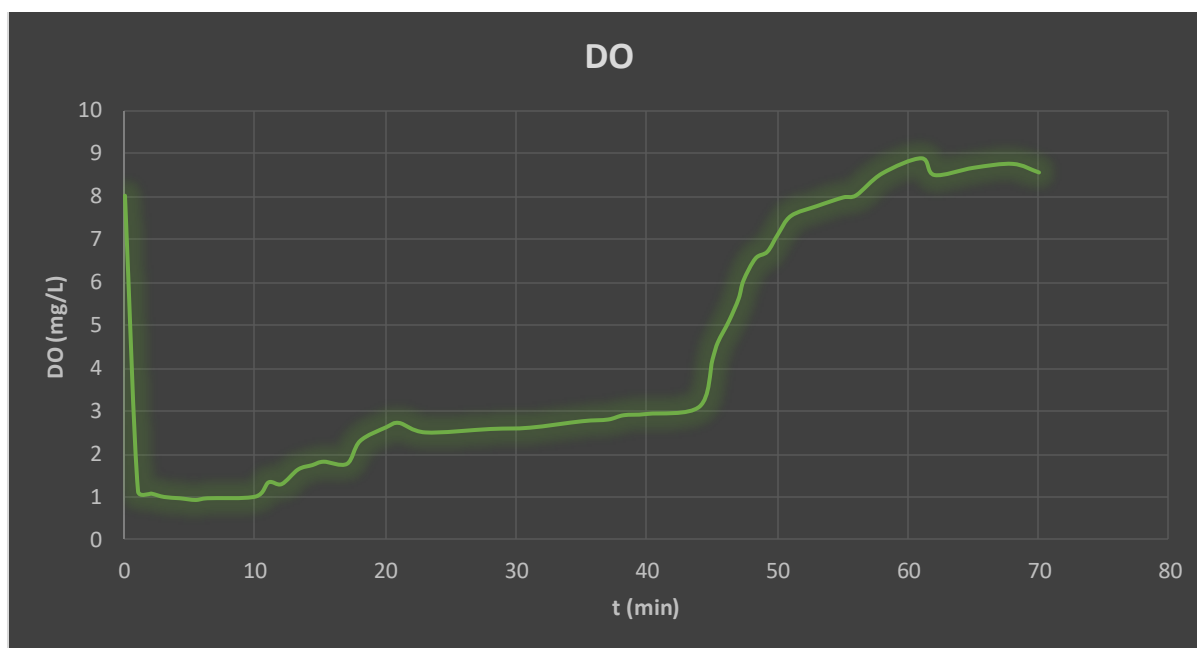
Κατανάλωση Οξυγόνου

Στο δεύτερο πείραμα μειώθηκε όντως το COD της τροφοδοσίας σε 500 mgCOD/L. Τα πρώτα 15 min του κύκλου, ο αντιδραστήρας SBR τροφοδοτείται με διάλυμα οξικού νατρίου, χλωριούχου αμμωνίου, και δισόξινου φωσφορικού καλίου, το οποίο περιέχει και ελάχιστες ποσότητες μετάλλων και ιχνοστοιχείων. Παρατηρείται από το 1^ο λεπτό της τροφοδοσίας ότι η συγκέντρωση του DO μειώνεται σε πολύ μεγάλο βαθμό, από 8 mg/L σε 1,13 mg/L. Η ελάχιστη τιμή του DO είναι 0,97 mg/L, ενώ φαίνεται ότι αρχίζει να αυξάνεται ξανά αισθητά από το 11^ο min (1,34 mg/L) προτού ολοκληρωθεί η τροφοδοσία. Με βάση το διάγραμμα Νο 5, φαίνεται ότι η φάση feast, η φάση δηλαδή της τροφοδοσίας διαρκεί 55 min πολύ περισσότερο δηλαδή σε σχέση με το 1^ο πείραμα, γεγονός που μπορεί να δικαιολογείται από το χαμηλότερο COD στην τροφοδοσία. Από εκεί και πέρα θεωρείται ότι στο περιβάλλον που διαβιούν τα μικρόβια υπάρχει έλλειψη τροφής. Κάθε κύκλος διαρκεί 345 min, και εφ' όσον η φάση feast είναι 55 min, η φάση famine θα έχει διάρκεια ίση με 290 min. Ο Πίνακας Νο 26 και το Διάγραμμα Νο 5 δείχνουν την κατανάλωση του οξυγόνου εντός του SBR κατά τη διάρκεια του 2ου πειράματος.

Πίνακας 26 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 2^ο πείραμα

Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	8
Feeding	1	1,13
Feeding	2	1,08
Feeding	3	1
Feeding	4,2	0,97
Feeding	5,42	0,93
Feeding	6,3	0,97
Feeding	10	1,01
Feeding	11	1,34
Feeding	12	1,3
Feeding	13,26	1,64
Feeding	14,34	1,74
15 min feeding	15,22	1,82
Aeration & Agitation	17	1,77
Aeration & Agitation	18	2,3
Aeration & Agitation	20	2,62
Aeration & Agitation	21	2,72
Aeration & Agitation	23	2,5
Aeration & Agitation	28	2,58
Aeration & Agitation	31	2,61
Aeration & Agitation	35	2,76
Aeration & Agitation	37	2,8
Aeration & Agitation	38,2	2,9
Aeration & Agitation	40	2,93
Aeration & Agitation	44	3,1
Aeration & Agitation	45	4,2
Aeration & Agitation	45,4	4,59
Aeration & Agitation	46,26	5,09
Aeration & Agitation	47	5,61
Aeration & Agitation	47,37	6,03
Aeration & Agitation	48,28	6,54
Aeration & Agitation	49,2	6,7
Aeration & Agitation	50	7,1
Aeration & Agitation	51	7,53
Aeration & Agitation	53	7,76
Aeration & Agitation	55	7,96
Aeration & Agitation	56	8,01

Aeration & Agitation	58	8,52
Aeration & Agitation	61	8,87
Aeration & Agitation	62	8,48
Aeration & Agitation	65	8,65
Aeration & Agitation	68	8,74
Aeration & Agitation	70	8,54



Διάγραμμα 5 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 2ο πείραμα

Κατανάλωση άνθρακα, αζώτου, και φωσφόρου

Στον Πίνακα Νο 27 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις COD, VFAs, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ των δειγμάτων του αντιδραστήρα SBR, τα οποία λήφθηκαν σε διαφορετικές χρονικές στιγμές κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου, ενώ λόγω πρακτικών δυσκολιών που αφορούσαν την δειγματοληψία δεν λήφθηκε δείγμα από το decanting στα πειράματα 2 έως 8. Εν συντομία, στην 1^η στήλη αναγράφεται ονομαστικά η παράμετρος που αναλύθηκε, στη 2^η στήλη η τιμή που προέκυψε για κάθε παράμετρο από τη φασματοφωτομετρική ανάλυση, στην 3^η στήλη η αραιώση κάθε δείγματος πριν την ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο, και στην 4^η στήλη, που είναι και η σημαντικότερη, αναγράφεται η τελική τιμή της κάθε παραμέτρου. Όσον αφορά την τροφοδοσία, η 4^η στήλη περιέχει τις συγκεντρώσεις των παραμέτρων της τροφοδοσίας εντός του αντιδραστήρα SBR. Δηλαδή, οι τιμές που προέκυψαν από την 3^η στήλη, είναι πολλαπλασιασμένες με τον όγκο της τροφοδοσίας του κύκλου (0,4 L) και διαιρεμένες με τον όγκο του αντιδραστήρα (1,115 L).

Η συγκέντρωση της βιομάζας στον αντιδραστήρα ήταν ίση με 2 gVSS/L (προκύπτει από το μέσο των συγκεντρώσεων σε κάθε δείγμα). Για τροφοδοσία ίση με 500 mgCOD/L (493 mgCOD/L φασματοφωτομετρική τιμή), προέκυψε ότι το COD εντός του SBR θα ήταν ίσο με 177 mg/L. Όμως, θεωρώντας το δείγμα τις 3 h και 30 min σαν δείγμα από τον SBR πριν την

έναρξη του κύκλου, προέκυψε ότι στον SBR αντιδραστήρα προϋπήρχαν 187 mgCOD/L. Επομένως, η συγκέντρωση του COD στο τέλος της τροφοδοσίας είναι ίση με $177 \text{ mg/L} + 187 \text{ mg/L} = 363 \text{ mg/L}$. Ομοίως ισχύει και για τις συγκεντρώσεις των VFAs, $\text{NH}_4\text{-N}$, και $\text{PO}_4\text{-P}$. Παρατηρείται μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης του άνθρακα στο τέλος της φάσης feast, όπως επίσης και του αζώτου και του φωσφόρου. Η συνολική κατανάλωση του COD στον αντιδραστήρα SBR ήταν περίπου 49%, των VFAs 79%, του αζώτου 49% και του φωσφόρου, ίση με 35%. Οι τιμές αυτές αποτυπώνονται στον Πίνακα 28. Για τον υπολογισμό των καταναλώσεων χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση αφού στο 2ο πείραμα δεν λήφθηκε δείγμα από το decanting:

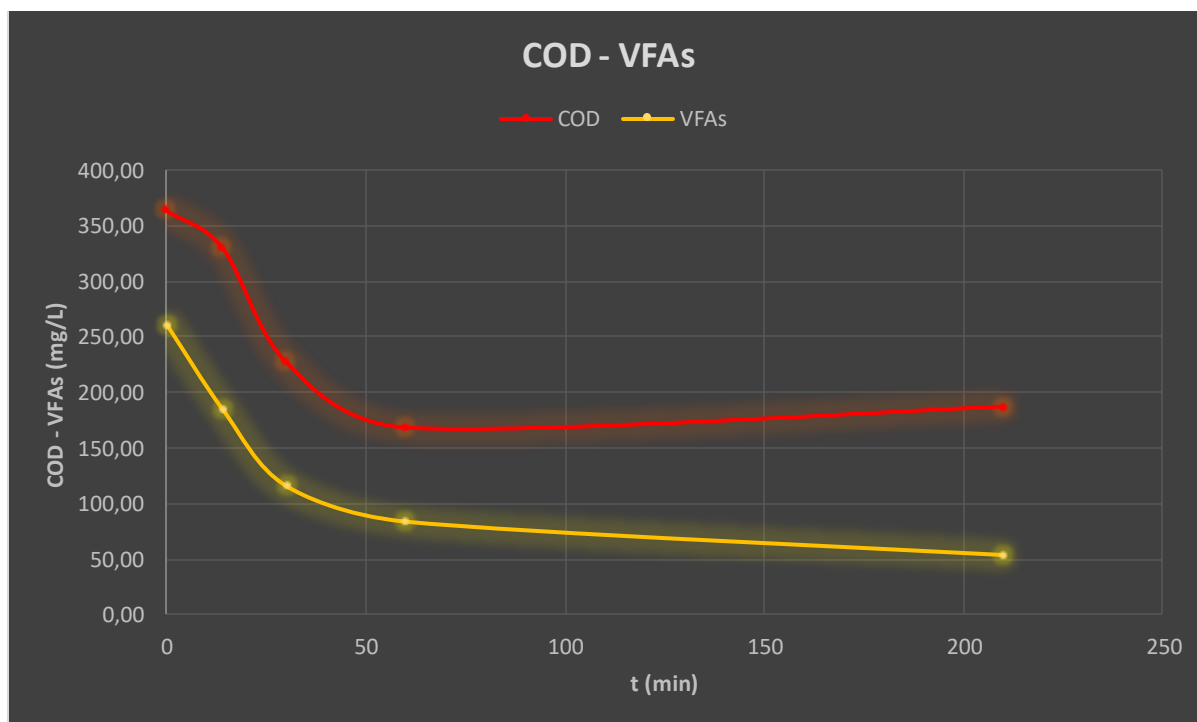
$$\frac{(\text{Αρχική συγκέντρωση}) * (\text{Όγκος Αντιδραστήρα}) - (\text{Τελική συγκέντρωση}) * (\text{Όγκος αντιδραστήρα})}{(\text{Αρχική συγκέντρωση}) * (\text{Όγκος Αντιδραστήρα})} * 100\%$$

Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι ενώ στο τέλος της φάσης feast η συγκέντρωση του COD ήταν ίση με 168 mg/L, στο τέλος του κύκλου ήταν ίση με 187 mg/L. Μπορεί η 2^η τιμή να είναι μεγαλύτερη, αλλά η διαφορά τους είναι ελάχιστη, και άρα θεωρείται ότι η συγκέντρωση του COD καθ' όλη τη διάρκεια της φάσης famine παραμένει σταθερή. Στα Διαγράμματα 6 και 7 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των COD, VFAs, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ που αναλύθηκαν κατά την παρακολούθηση του κύκλου του 2ου πειράματος.

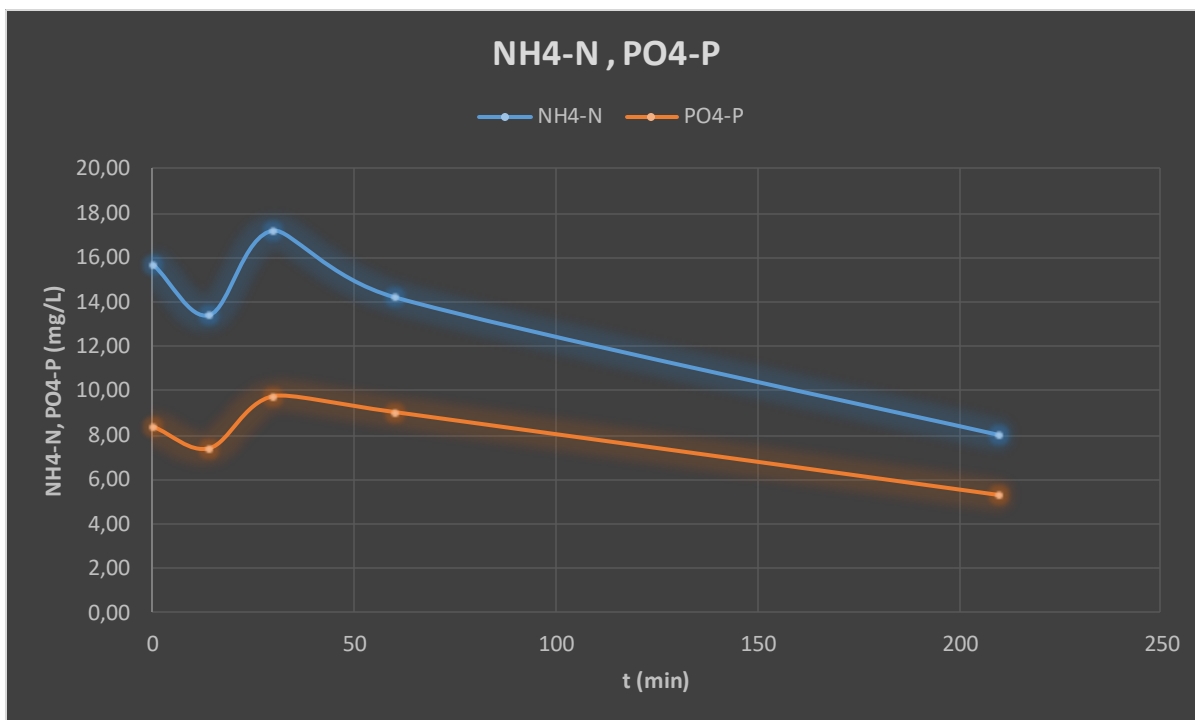
Πίνακας 27 : Τιμές COD, VFAs, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 2ο πείραμα

Αρχική τροφοδοσία			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
COD	493	1	176,86
$\text{NH}_4\text{-N}$	1,07	20	7,68
VFAs	577	1	207
$\text{PO}_4\text{-P}$	2,85	3	3,07
Δείγμα στα 14' (1ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή
dCOD	330	1	330
$\text{NH}_4\text{-N}$	0,67	20	13,4
$\text{PO}_4\text{-P}$	2,47	3	7,41
VFAs	185	1	185
TSS (g/L)			3,32
VSS (g/L)			2,08
Δείγμα στα 30' (2ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	227	1	227
$\text{NH}_4\text{-N}$	0,86	20	17,2
$\text{PO}_4\text{-P}$	3,25	3	9,75

VFAs	116	1	116
TSS (g/L)			3,1
VSS (g/L)			2
Δείγμα στη 1 h (3ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	168	1	168
NH ₄ -N	0,71	20	14,2
PO ₄ -P	3,01	3	9,03
VFAs	84	1	84
TSS (g/L)			2,86
VSS (g/L)			2,06
Δείγμα στις 3 h 30 min (4ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	187	1	187
NH ₄ -N	0,4	20	8
PO ₄ -P	1,77	3	5,31
VFAs	54	1	54
TSS (g/L)			2,5
VSS (g/L)			1,86



Διάγραμμα 6 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 2ου πειράματος



Διάγραμμα 7 : Συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N}$ και $\text{PO}_4\text{-P}$ σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 2ου πειράματος

Πίνακας 28 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του $\text{NH}_4\text{-N}$, και του $\text{PO}_4\text{-P}$ εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 2ου πειράματος

Percentages of Consumption	%
COD	48,61
VFAs	79,31
$\text{NH}_4\text{-N}$	49,0
$\text{PO}_4\text{-P}$	36,61

Συσώρευση ΠΥΑ

Οι παράμετροι λειτουργίας των δύο αντιδραστήρων, του SBR και του fed-batch, συνδέονται μεταξύ τους μέσω του λόγου F/M (food to microorganisms). Ο λόγος αυτός στον αντιδραστήρα SBR ήταν ίσος με 0,35. Επομένως, πρέπει ο ίδιος λόγος να ισχύει και στον αντιδραστήρα fed-batch. Δεδομένης της εξίσωσης 5 και ορίζοντας τις εξής παραμέτρους:

$$V_{\text{τροφοδοσίας/pulse}} = 20 \text{ mL}$$

$$\text{Pulses/day} = 8$$

$$V_{\text{αντιδραστήρα}} = 170 \text{ mL}$$

$M_{lvs} = 1 \text{ gVSS/L}$ (η συγκέντρωση της λάσπης υποδιπλασιάστηκε με την προσθήκη απιονισμένου νερού)

$$\frac{F}{M} = \frac{\frac{\text{Vτροφοδοσίας}}{\text{pulse}} \left(\frac{L}{\text{pulse}}\right) * n \left(\frac{\text{pulses}}{\text{day}}\right) * \text{CODτροφοδοσίας}\left(\frac{g}{L}\right)}{\text{Vαντιδραστήρα (L)} * m_{lvs}\left(\frac{g}{L}\right)} \quad (5)$$

Προέκυψε ότι η τροφοδοσία του αντιδραστήρα fed-batch θα ήταν ίση με 372 mgCOD/L. Καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος, γινόταν μέτρηση του DO. Παρατηρήθηκε σε αυτόν τον αντιδραστήρα ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου κατά την τροφοδοσία, μειωνόταν μεν, όχι όμως στον βαθμό που μειωνόταν στον αντιδραστήρα SBR. Η ελάχιστη τιμή που παρατηρήθηκε στον αντιδραστήρα fed-batch ήταν ίση με 4,8 mg/L (Πίνακας 29), σε αντίθεση με τον SBR που ήταν ίση με 1 mg/L. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι σε αυτόν τον αντιδραστήρα η βιομάζα δεν επιτελεί πολλές λειτουργίες (μεταβολισμός, ανάπτυξη, σχηματισμός νέου κυτταρικού υλικού), παρά μόνο συσσώρευση ΠΥΑ στο εσωτερικό του. Η ανώτατη τιμή του DO είναι φυσιολογική για ένα διάλυμα στο οποίο δεν υπάρχει βιολογική λειτουργία (άρα και κατανάλωση τροφής).

Πίνακας 29 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 2ου πειράματος

Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	5,5
Feeding	1	4,8
	11,37	6,15
	25	7,54
	30	8,44
	39	8,5
Feeding	40	8,4
	45	6,4
	53	5,93
	65	7,5
	76	8,3
	83	8,4
Feeding	85	8,11
	94	5,97
	110	7,85
	118	7,88
Feeding	122	7,56
	130	5,69
	144	5,55

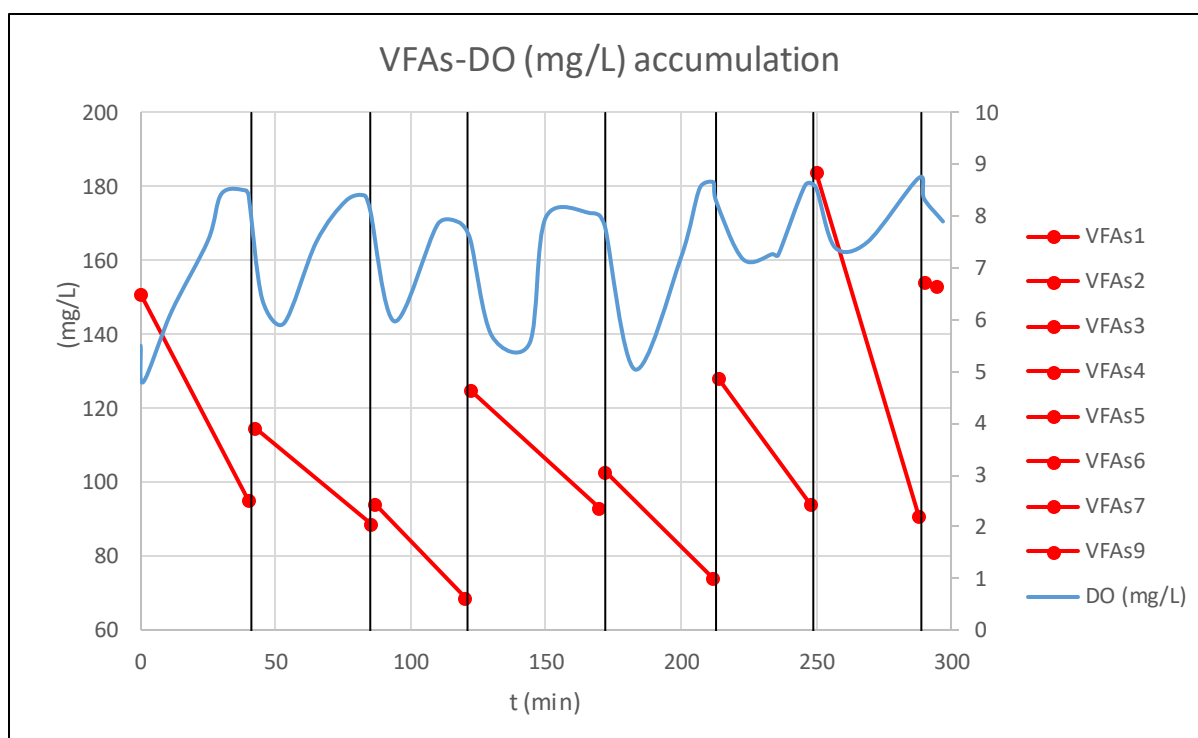
	150	7,98
	167	8,06
	170	8,01
Feeding	172	7,78
	183	5,04
	200	7,2
	207	8,55
	212	8,66
Feeding	213	8,3
	223	7,17
	234	7,27
	236	7,25
	246	8,6
Feeding	250	8,55
	257	7,4
	269	7,5
	288	8,74
Feeding	290	8,34
	297	7,9
DO min		4,8
DO max		8,74

Στον Πίνακα 30 παρουσιάζεται η ανάλυση της συγκέντρωσης άνθρακα στον αντιδραστήρα σε κάθε τροφοδοσία. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε τροφοδοσία, λαμβάνονταν δύο δείγματα από τον αντιδραστήρα fed-batch. Το ένα δείγμα με το που γινόταν η τροφοδοσία, και το 2^ο όταν η συγκέντρωση του DO ήταν σταθερή και ίση με 7,5 mg/L για περίπου 5 min. Η κατανάλωση του COD σε κάθε τροφοδοσία είναι κατά μέσο όρο 31%, μικρότερη από τα πειράματα 1 και 3, στα οποία η τροφοδοσία ήταν ίση με 700 mg/L, και το HRT ίσο με 0,7 d και 1 d, αντίστοιχα. Στο Διάγραμμα Νο 8 φαίνεται η κατανάλωση άνθρακα ως VFAs, αφού λόγω πρακτικών δυσκολιών δεν έγιναν αναλύσεις στο COD, καθώς και η συγκέντρωση του DO κατά τη διάρκεια της συσσώρευσης PHAs. Οι τιμές για την κατανάλωση COD προέκυψαν με μετατροπή των τιμών VFAs σε COD.

Πίνακας 30 : Ανάλυση των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 2ου πειράματος

	Δείγμα	t (min)	VFAs (mg/ L)	Κατανάλωση COD (mgCOD)	Κατανάλωση COD (%)
1η τροφοδοσία	1	0	151	10,15	37,08
	2	40	95		
2η τροφοδοσία	3	42	115	4,71	22,61
	4	85	89		
3η τροφοδοσία	5	87	94	4,53	26,6
	6	120	69		
4η τροφοδοσία	7	122	125	5,80	25,6

	8	170	93		
5η τροφοδοσία	9	172	103	5,25	28,16
	10	212	74		
6η τροφοδοσία	11	214	128	6,16	26,56
	12	248	94		
7η τροφοδοσία	13	250	184	16,86	50,54
	14	288	91		
8η τροφοδοσία	15	290	154	Average value	Average value
		295	153	7,64	31,02



Διάγραμμα 8 : DO, VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 2ου πειράματος

3ο πείραμα

COD τροφοδοσίας = 700 mg/L, HRT= 1 day, COD:N:P (mmol) = 100:10:1

Κατανάλωση Οξυγόνου

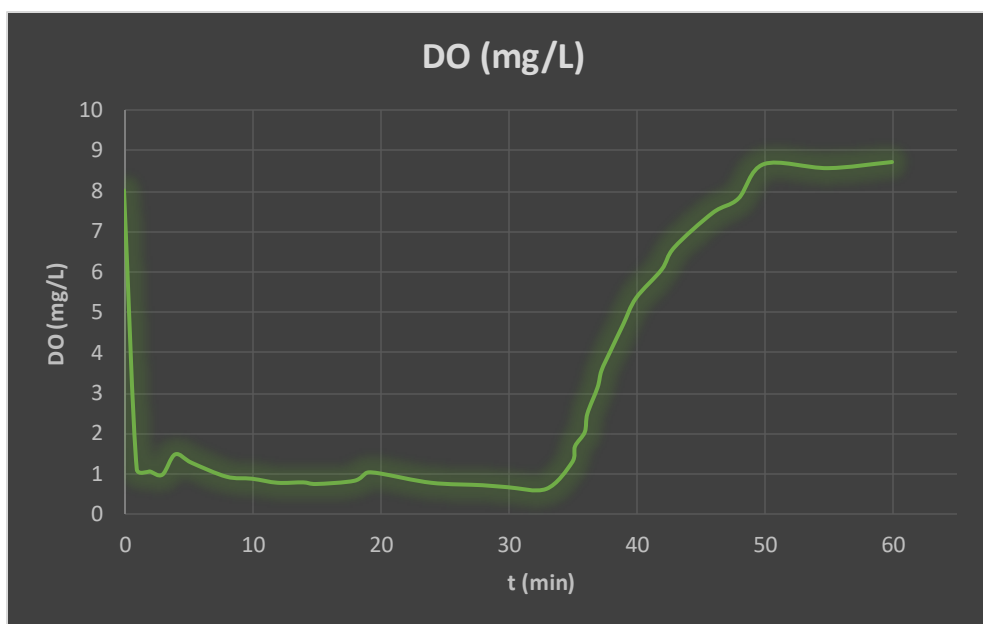
Επιλέγεται να αυξηθεί εκ νέου η συγκέντρωση COD στην τροφοδοσία ενώ αυτή την φορά (και για τα πειράματα 3 ως 8) στόχος είναι η μέγιστη παραγωγή ΠΥΑ κατά την συσσώρευση. Τα πρώτα 15 min του κύκλου, ο αντιδραστήρας SBR τροφοδοτείται με διάλυμα οξικού νατρίου, χλωριούχου αμμωνίου, και δισόξινου φωσφορικού καλίου, το οποίο περιέχει και ελάχιστες ποσότητες μετάλλων και ιχνοστοιχείων. Παρατηρείται από το 1^ο min της

τροφοδοσίας ότι η συγκέντρωση του DO μειώνεται σε πολύ μεγάλο βαθμό, από 8 mg/L σε 1,13 mg/L. Η ελάχιστη τιμή του DO είναι 0,65 mg/L, παρά την χρήση 2 αντλιών αερισμού κατά την μέτρηση, ενώ φαίνεται ότι αρχίζει να αυξάνεται ξανά αισθητά από το 35^ο min (1,3 mg/L) έως και το 36^ο (2,5 mg/L). Με βάση το διάγραμμα Νο 9, φαίνεται ότι η φάση feast, η φάση δηλαδή της τροφοδοσίας διαρκεί 35 min. Από εκεί και πέρα θεωρείται ότι στο περιβάλλον που διαβιούν τα μικρόβια υπάρχει έλλειψη τροφής. Κάθε κύκλος διαρκεί 345 min, και εφ' όσον η φάση feast είναι 35 min, η φάση famine θα έχει διάρκεια ίση με 310 min. Παρατηρείται ότι η φάση famine είναι σχεδόν 10 φορές μεγαλύτερη από τη φάση feast. Ο Πίνακας Νο 31 και το Διάγραμμα Νο 9 δείχνουν την κατανάλωση του οξυγόνου εντός του SBR κατά τη διάρκεια του 3^{ου} πειράματος.

Πίνακας 31 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 3ο πείραμα

Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	8
Feeding	1	1,13
Feeding	2	1,08
Feeding	3	1
Feeding	4	1,5
Feeding	5,3	1,29
Feeding	8	0,95
Feeding	10	0,9
Feeding	12	0,8
Feeding	14	0,81
15 min feeding	15	0,77
Aeration & Agitation	18	0,85
Aeration & Agitation	19	1,05
Aeration & Agitation	20	1,03
Aeration & Agitation	24	0,8
Aeration & Agitation	28	0,74
Aeration & Agitation	30	0,69
Aeration & Agitation	33	0,65
Aeration & Agitation	35	1,3
Aeration & Agitation	35,24	1,7
Aeration & Agitation	36	2,05
Aeration & Agitation	36,2	2,5
Aeration & Agitation	37	3,15
Aeration & Agitation	37,3	3,56
Aeration & Agitation	38	4,04
Aeration & Agitation	39	4,7
Aeration & Agitation	40	5,35

Aeration & Agitation	42	6,05
Aeration & Agitation	43	6,6
Aeration & Agitation	46	7,45
Aeration & Agitation	48	7,8
Aeration & Agitation	50	8,65
Aeration & Agitation	55	8,55
Aeration & Agitation	60	8,7



Διάγραμμα 9 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 3ο πείραμα

Κατανάλωση άνθρακα, αζώτου, και φωσφόρου

Ο Πίνακας Νο 32 περιλαμβάνει τις αναλύσεις COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P των δειγμάτων του αντιδραστήρα SBR, τα οποία λήφθηκαν σε διαφορετικές χρονικές στιγμές κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου. Η τιμή που προέκυψε από το βήμα 2 (όπως αναγράφεται στο 1ο πείραμα), διαιρέθηκε με τον όγκο του αντιδραστήρα SBR που ήταν ίσος με 1,6 L για τα πειράματα 3 έως 8.

Για όλα τα υπόλοιπα δείγματα, η τιμή κάθε παραμέτρου στην τελευταία στήλη προέκυψε από τον πολλαπλασιασμό της φασματοφωτομετρικής τιμής με την αντίστοιχη αραιώση της.

Η συγκέντρωση της βιομάζας στον αντιδραστήρα ήταν ίση με 2,03 gVSS/L. Η τροφοδοσία αυξήθηκε ξανά σε σχέση με το 2ο πείραμα και επιλέχθηκε ίση με 700 mgCOD/L, προκύπτοντας ότι το COD εντός του SBR θα ήταν ίσο με 175 mg/L. Ωστόσο ομοίως με το 2ο πείραμα η συνολική τιμή του COD θα είναι 175 mgCOD/L + 73 mgCOD/L = 248 mgCOD/L. Μετά την αρχική τροφοδοσία, λήφθηκε δείγμα στα πρώτα 20 min του κύκλου, κατά τη διάρκεια δηλαδή της φάσης feast, όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 9. Παρατηρήθηκε αισθητή μείωση του COD, που ήταν ίσο με 248 mg/L. Τα υπόλοιπα δείγματα λήφθηκαν κατά τη φάση famine, δηλαδή σε συνθήκες έλλειψης τροφής. Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του COD, καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου, που σημαίνει ότι τα μικρόβια ήταν

σε θέση να καταναλώνουν διαρκώς τροφή, αν και σε μικρότερο βαθμό απ' ότι στην φάση feast. Τα Διαγράμματα 10 και 11 αναπαριστούν την κατανάλωση του άνθρακα (COD, VFAs), του αζώτου (NH₄-N), και του φωσφόρου (PO₄-P) κατά τη διεξαγωγή του πειράματος. Παρά το ότι ο άνθρακας καταναλώνεται κατά 70% περίπου, η συγκέντρωση του δεν μηδενίζεται εντός του αντιδραστήρα SBR. Για αυτό τον λόγο, επιλέχθηκε στο επόμενο πείραμα (4ο πείραμα) να μειωθεί εκ νέου η συγκέντρωση του άνθρακα στην τροφοδοσία του SBR. Έτσι, στο πείραμα Νο 4 η συγκέντρωση του COD ορίστηκε να είναι ίση με 600 mg/L. Η κατανάλωση των VFAs, του αζώτου και του φωσφόρου αναγράφονται στον Πίνακα 33. Για τον υπολογισμό των καταναλώσεων χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εξίσωση, αφού στο 3ο πείραμα δεν λήφθηκε δείγμα από το decanting:

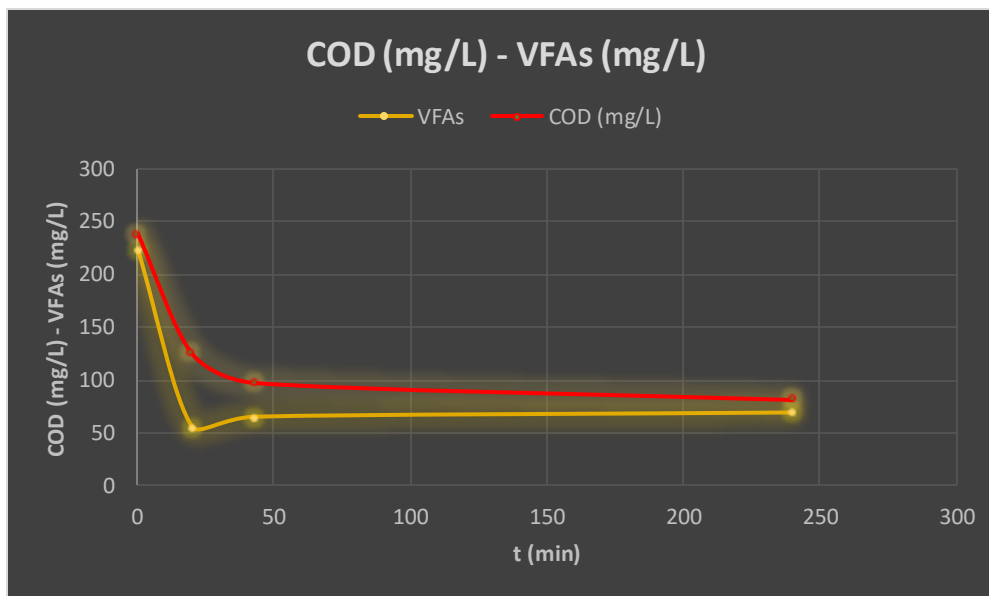
$$\frac{(\text{Αρχική συγκέντρωση}) * (\text{Όγκος Αντιδραστήρα}) - (\text{Τελική συγκέντρωση}) * (\text{Όγκος αντιδραστήρα})}{(\text{Αρχική συγκέντρωση}) * (\text{Όγκος Αντιδραστήρα})} * 100\%$$

Η κατανάλωση του COD στον αντιδραστήρα SBR ήταν 66%, των VFAs 69%, και του αζώτου 57%. Εξαιρετικά μικρή ήταν η κατανάλωση του φωσφόρου, ίση με 11%. Στόχος των επόμενων πειραμάτων είναι οι καταναλώσεις αυτών των παραμέτρων να αυξηθούν όσο το δυνατόν περισσότερο, έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η εφαρμογή της στρατηγικής ADF στον αντιδραστήρα.

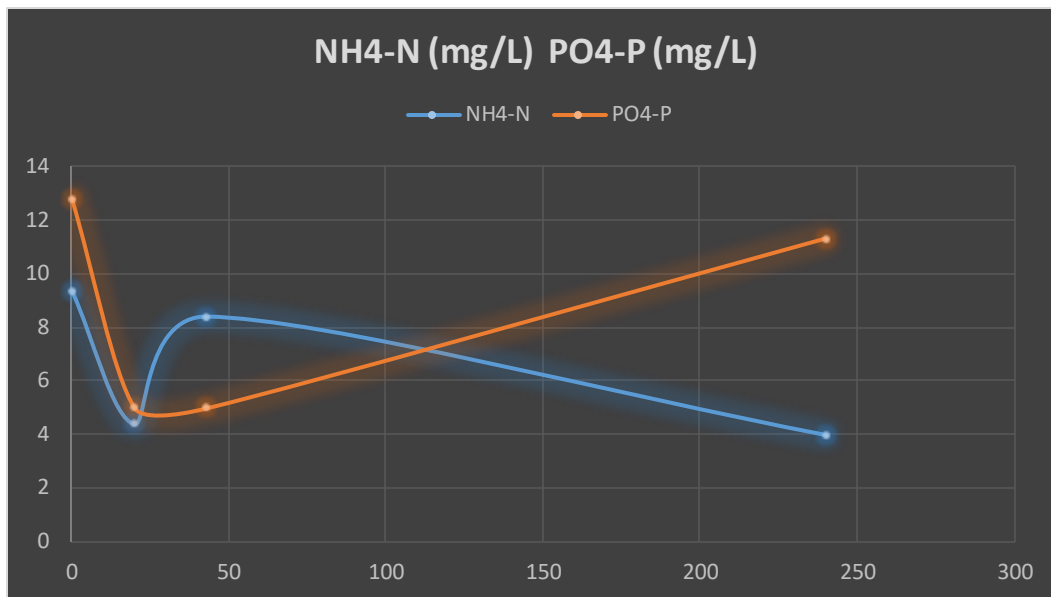
Πίνακας 32 : Τιμές COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 3ο πείραμα

Αρχική τροφοδοσία			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματομετρική τιμή (mg/L)	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
COD	700	1	175
VFAs	620	1	155
NH₄-N	2,14	10	5,35
PO₄-P	1,96	3	1,47
Δείγμα στα 20 min (1ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματομετρική τιμή (mg/L)	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	58,6	1	58,6
VFAs	55	1	55
NH₄-N	0,44	10	4,4
PO₄-P	>5	3	>5
TSS (g/L)			2,08
VSS (g/L)			1,82
Δείγμα στα 43 min (2ο)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματομετρική τιμή (mg/L)	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	69,3	1	69,3
VFAs	65	1	65
NH₄-N	0,84	10	8,4
PO₄-P	>5	3	>5
TSS (g/L)			2,08

VSS (g/L)			1,84
Δείγμα στις 4 h (3ο)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματομετρική τιμή (mg/L)	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	73	1	73
VFAs	69	1	69
NH ₄ -N	0,4	10	4
PO ₄ -P	3,78	3	11,34
TSS (g/L)			2,78
VSS (g/L)			2,42



Διάγραμμα 10 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με τον χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 3ου πειράματος



Διάγραμμα 11 : Συγκέντρωση $\text{NH}_4\text{-N}$ και $\text{PO}_4\text{-P}$ σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 3ου πειράματος

Πίνακας 33 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του $\text{NH}_4\text{-N}$, και του $\text{PO}_4\text{-P}$ εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 3ου πειράματος

Percentages of Consumption	%
COD	65,58
VFAs	69,2
$\text{NH}_4\text{-N}$	57,2
$\text{PO}_4\text{-P}$	11,48

Συσώρευση ΠΥΑ

Ο λόγος F/M στον αντιδραστήρα SBR ήταν ίσος με 0,33. Επομένως, πρέπει ο ίδιος λόγος να ισχύει και στον αντιδραστήρα fed-batch. Δεδομένης της εξίσωσης 5 και ορίζοντας τις εξής παραμέτρους:

$$V_{\text{τροφοδοσίας/pulse}} = 30 \text{ mL}$$

$$\text{Pulses/day} = 8$$

$$V_{\text{αντιδραστήρα}} = 130 \text{ mL}$$

$$\text{Mlvss} = 2,03 \text{ gVSS/L}$$

$$\frac{F}{M} = \frac{V_{\text{τροφοδοσίας}} \left(\frac{L}{\text{pulse}}\right) * n \left(\frac{\text{pulses}}{\text{day}}\right) * \text{COD}_{\text{τροφοδοσίας}} \left(\frac{g}{L}\right)}{V_{\text{αντιδραστήρα}} (L) * m_{\text{lvss}} \left(\frac{g}{L}\right)} \quad (5)$$

Προέκυψε ότι η τροφοδοσία του αντιδραστήρα fed-batch θα ήταν ίση με 570 mgCOD/L. Καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος, γινόταν μέτρηση του DO. Η ελάχιστη τιμή που παρατηρήθηκε στον αντιδραστήρα fed-batch ήταν ίση με 1 mg/L (Πίνακας 34), παρόλο που σε γενικές γραμμές ούτε σε αυτό το πείραμα παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση στη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (όπως και στο 1ο πείραμα με COD=700 mg/L). Η ανώτατη τιμή του DO είναι φυσιολογική για ένα διάλυμα στο οποίο δεν υπάρχει βιολογική λειτουργία (άρα και κατανάλωση τροφής).

Πίνακας 34 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 3ου πειράματος

Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	7
Feeding	1	5,7
	10	1
	11	2,84
	15	5,79
	27	6,84
	55	8,09
Feeding	56	8,1
	58	4,37
	63	3,7
	67	7,14
	83	8,1
	101	8,27
Feeding	102	6,2
	105	5
	109	4,12
	126	7,95
	148	8,12
Feeding	150	7,1
	152	5,13
	158	4,2
	177	8,13
	184	8,15
	186	8,21
Feeding	187	7,6
	189	5,1

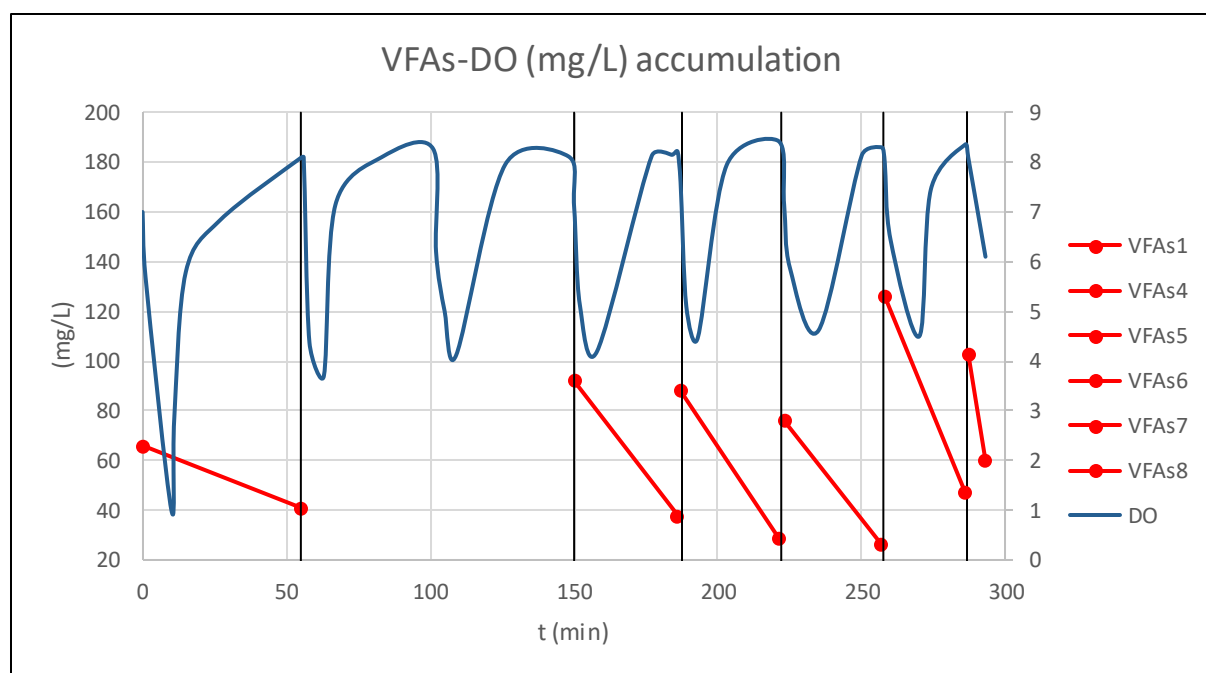
	193	4,47
	203	7,94
	221	8,43
Feeding	223	7,15
	225	5,88
	235	4,62
	250	8,14
	257	8,3
Feeding	258	7,99
	260	6,44
	270	4,5
	274	7,45
	286	8,36
Feeding	287	8,1
	293	6,1
DO min		1
DO max		8,43

Στον Πίνακα 35 φαίνεται η ανάλυση της συγκέντρωσης άνθρακα στον αντιδραστήρα σε κάθε τροφοδοσία. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε τροφοδοσία, λαμβάνονταν δύο δείγματα από τον αντιδραστήρα fed-batch. Το ένα δείγμα με το που γινόταν η τροφοδοσία, και το 2^ο όταν η συγκέντρωση του DO ήταν σταθερή και ίση με 7,5 mg/L για περίπου 5 min. Κατά την πρώτη τροφοδοσία η κατανάλωση είναι περίπου 40% ενώ στις επόμενες ήταν σταθερή περίπου στο 60% το οποίο δείχνει ότι η διαδικασία της συσσώρευσης ΠΥΑ έχει ολοκληρωθεί, καθώς δεν υπάρχει καθόλου κατανάλωση άνθρακα. Συνολικά, η κατανάλωση του COD στον αντιδραστήρα fed-batch ήταν ίση με 58%. Στο Διάγραμμα No 12 φαίνεται η κατανάλωση άνθρακα ως VFAs, καθώς και η συγκέντρωση του DO κατά τη διάρκεια της συσσώρευσης PHAs.

Η παραγωγή PHA ήταν ίση με 2%. Το PHA productivity, που υπολογίζει την παραγωγή του PHA σε σχέση με την ενεργό βιομάζα (X), και είναι ίσο με 0,02 mgPHA/mgX. Το αποτέλεσμα αυτού του πειράματος καταδεικνύει ότι για να αυξηθεί η παραγωγή PHA, θα πρέπει η ποσότητα της τροφοδοσίας να είναι μικρή (χαμηλό COD), επομένως στα επόμενα πειράματα που διεξήχθησαν, επιλέχθηκε ακόμα μικρότερη συγκέντρωση COD. Ο Πίνακας 36 παρουσιάζει αναλυτικά τις μετρήσεις που έγιναν μετά την εξαγωγή του PHA, προκειμένου να υπολογιστεί το ποσοστό του σε σχέση με τη βιομάζα.

Πίνακας 35 : Ανάλυση των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 3ου πειράματος

	Δείγμα	t (min)	VFAs (mg/ L)	Κατανάλωση COD (mgCOD)	Κατανάλωση COD (%)
1η τροφοδοσία	1	0	66	3,46	37,88
	2	55	41		
2η τροφοδοσία	3	56	87	N.A.	N.A.
	4	101			
3 ^η τροφοδοσία	5	102		N.A.	N.A.
	6	148	83		
4η τροφοδοσία	7	150	92	7,49	58,70
	8	186	38		
5η τροφοδοσία	9	187	88	8,18	67,05
	10	221	29		
6η τροφοδοσία	11	223	76	6,93	65,79
	12	257	26		
7η τροφοδοσία	13	258	126	10,96	62,70
	14	286	47		
8η τροφοδοσία	15	287	103	Average value	Average value
		293	60		



Διάγραμμα 12 : DO, VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 3ου πειράματος

Πίνακας 36 : Αποτελέσματα από την εξαγωγή ΠΥΑ στο 3ο πείραμα

PHA productivity		
Petri dish mass	101,6455	g
Petri dish plus PHA mass	101,6508	g
PHA mass	5,28	mg
VSS	2,03	g/L
V fed batch reactor	0,13	L
VSS mass	263,9	mg
Xa mass	258,62	mg
PHA productivity	0,020	mg PHA/mg X

4ο πείραμα

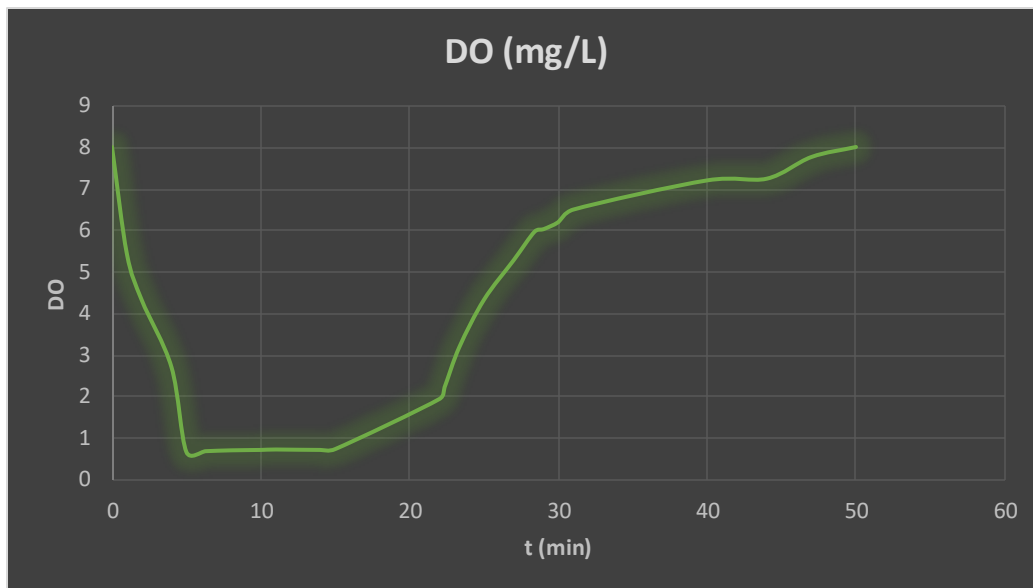
COD τροφοδοσίας = 600 mg/L, HRT = 1 day, COD:N:P (mmol) = 100:10:1

Κατανάλωση Οξυγόνου

Ομοίως με τα προηγούμενα πειράματα, η τροφοδοσία στον αντιδραστήρα SBR διήρκεσε 15 min. Το συνθετικό υπόστρωμα αποτελείτο από οξικό νάτριο, χλωριούχου αμμώνιο, δισόξινο φωσφορικό κάλιο, και ελάχιστες ποσότητες μετάλλων και ιχνοστοιχείων. Ανησυχητικό ήταν το γεγονός ότι, ενώ κατά την τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκαν δύο αντλίες αερισμού στον αντιδραστήρα SBR, η συγκέντρωση του DO έφτασε σε πολύ χαμηλά επίπεδα, κάτω από 1 mg/L. Δεδομένου ότι η συγκέντρωση της βιομάζας ήταν ίση με 1,27 g/L, όχι παραπάνω δηλαδή από τα προηγούμενα πειράματα, η πολύ χαμηλή τιμή του DO δεν είναι εύκολο να εξηγηθεί. Θετικό όμως είναι ότι η τιμή αυτή διήρκεσε 15 min, που σε έναν κύκλο λειτουργίας με διάρκεια 345 min, είναι ένα αρκετά μικρό ποσοστό του χρόνου. Η φάση feast διήρκεσε 23 min, και κατά τη φάση famine η συγκέντρωση του DO ήταν σε αναμενόμενα και φυσιολογικά επίπεδα, από 5 mg/L και διαρκώς αυξανόμενη, έως και 8 mg/L. Ο Πίνακας Νο 37 και το Διάγραμμα Νο 13 αποτυπώνουν την κατανάλωση του οξυγόνου εντός του SBR κατά τη διάρκεια του 4ου πειράματος.

Πίνακας 37 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 4ο πείραμα

Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	8
Feeding	1	5,44
Feeding	2	4,33
Feeding	4	2,72
Feeding	5	0,69
Feeding	6,3	0,71
Feeding	8	0,73
Feeding	10	0,74
Feeding	11	0,75
Feeding	14	0,74
15 min feeding	15	0,76
Aeration & Agitation	22	1,96
Aeration & Agitation	22,35	2,24
Aeration & Agitation	23,35	3,21
Aeration & Agitation	25	4,34
Aeration & Agitation	27	5,29
Aeration & Agitation	28,4	5,97
Aeration & Agitation	29	6,03
Aeration & Agitation	30	6,2
Aeration & Agitation	31	6,5
Aeration & Agitation	40	7,2
Aeration & Agitation	44	7,24
Aeration & Agitation	47	7,76
Aeration & Agitation	50	8



Διάγραμμα 13 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 4ο πείραμα

Κατανάλωση άνθρακα, αζώτου, και φωσφόρου

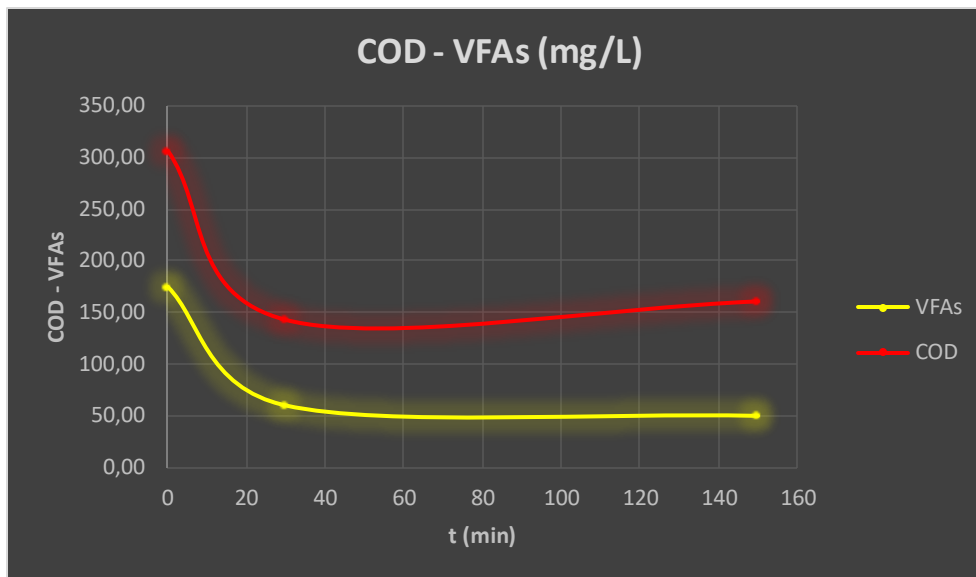
Στον Πίνακα Νο 38 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P των δειγμάτων του αντιδραστήρα SBR, τα οποία λήφθηκαν σε διαφορετικές χρονικές στιγμές κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου. Εν συντομία, στην 1^η στήλη αναγράφεται ονομαστικά η παράμετρος που αναλύθηκε, στη 2^η στήλη η τιμή που προέκυψε για κάθε παράμετρο από τη φασματοφωτομετρική ανάλυση, στην 3^η στήλη η αραιώση κάθε δείγματος πριν την ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο, και στην 4^η στήλη, που είναι και η σημαντικότερη, αναγράφεται η τελική τιμή της κάθε παραμέτρου. Όσον αφορά στην τροφοδοσία, η 4^η στήλη περιέχει τις συγκεντρώσεις των παραμέτρων της τροφοδοσίας εντός του αντιδραστήρα SBR. Δηλαδή, οι τιμές που προέκυψαν στην 4^η στήλη, είναι πολλαπλασιασμένες με τον όγκο της τροφοδοσίας του κύκλου (0,4 L) και διαιρεμένες με τον όγκο του αντιδραστήρα (1,6 L).

Η συγκέντρωση της βιομάζας στον αντιδραστήρα ήταν ίση με 1,27 gVSS/L. Για τροφοδοσία ίση με 600 mgCOD/L (556 mgCOD/L φασματοφωτομετρική τιμή), προέκυψε ότι το COD εντός του SBR θα ήταν ίσο με 139 mg/L. Όμως, από την ανάλυση που έγινε σε δείγμα που λήφθηκε από τον αντιδραστήρα πριν την τροφοδοσία, μετρήθηκε ότι το διάλυμα του αντιδραστήρα περιείχε ήδη COD ίσο με 167 mg/L. Επομένως, η συγκέντρωση του COD στο τέλος της τροφοδοσίας είναι ίση με 139 mg/L + 167 mg/L = 306 mg/L. Ομοίως ισχύει και για τις συγκεντρώσεις των VFAs, NH₄-N, και PO₄-P. Παρατηρείται μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης του άνθρακα στο τέλος της φάσης feast, όπως επίσης και του αζώτου, σχεδόν 50% και οι δύο παράμετροι. Ο φώσφορος μειώθηκε, αλλά σε μικρότερο βαθμό. Η συνολική κατανάλωση του COD στον αντιδραστήρα SBR ήταν περίπου 47%, των VFAs 71%, και του αζώτου 65%. Μικρότερη όμως ήταν η κατανάλωση του φωσφόρου, ίση με 35%. Οι τιμές αυτές αποτυπώνονται στον Πίνακα 39. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι ενώ στο τέλος της φάσης feast η συγκέντρωση του COD ήταν ίση με 142 mg/L, στο τέλος του κύκλου ήταν ίση με 160 mg/L. Μπορεί η 2^η τιμή να είναι μεγαλύτερη, αλλά η διαφορά τους είναι ελάχιστη, και άρα θεωρείται ότι η συγκέντρωση του COD καθ' όλη τη διάρκεια της φάσης famine

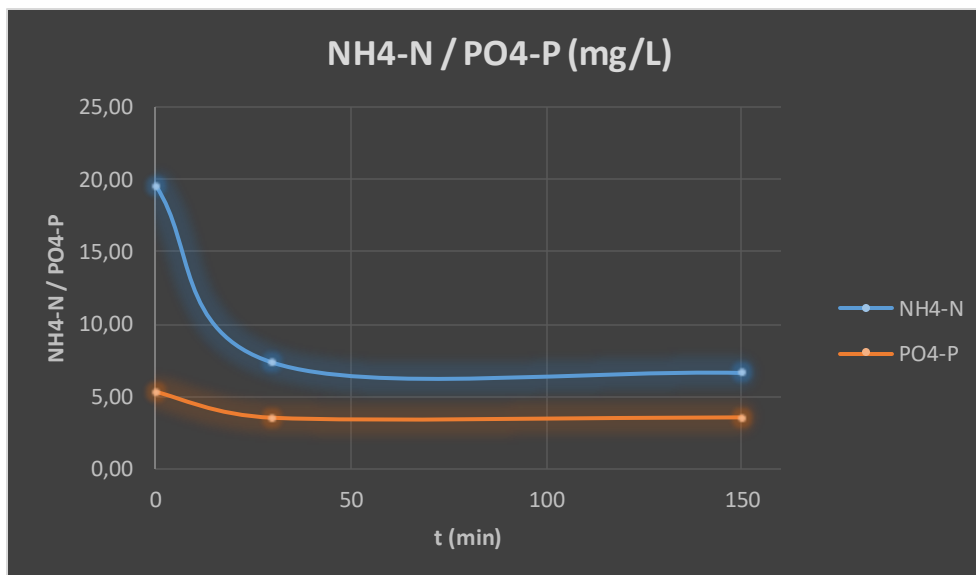
παραμένει σταθερή. Στα Διαγράμματα 14 και 15 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P που αναλύθηκαν κατά την παρακολούθηση του κύκλου του 4ου πειράματος.

Πίνακας 38 : Τιμές COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 4ο πείραμα

Αρχική τροφοδοσία			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
COD	556	1	139,00
NH ₄ -N	2,17	10	5,43
VFAs	474	1	118,50
PO ₄ -P	2,33	3	1,75
Δείγμα πριν την έναρξη του κύκλου (1ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή
dCOD	167	1	167
NH ₄ -N	1,42	10	14,2
PO ₄ -P	1,2	3	3,6
VFAs	56	1	56
TSS (g/L)			2,17
VSS (g/L)			1,27
Δείγμα στα 30 min (2ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	142	1	142
NH ₄ -N	0,74	10	7,4
PO ₄ -P	1,16	3	3,48
VFAs	60	1	60
Δείγμα στις 2h και 30 min (3ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	160	1	160
NH ₄ -N	0,67	10	6,7
PO ₄ -P	1,17	3	3,51
VFAs	67	1	50



Διάγραμμα 14 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 4ου πειράματος



Διάγραμμα 15 : Συγκέντρωση NH_4-N και PO_4-P σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 4ου πειράματος

Πίνακας 39 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του NH_4-N , και του PO_4-P εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 4ου πειράματος

Percentages of Consumption	%
COD	47,7
VFAs	71,35
NH_4-N	65,9
PO_4-P	34,36

Συσσώρευση ΠΥΑ

Οι παράμετροι λειτουργίας των δύο αντιδραστήρων, του SBR και του fed-batch, συνδέονται μεταξύ τους μέσω του λόγου F/M (food to microorganisms). Ο λόγος αυτός στον αντιδραστήρα SBR ήταν ίσος με 0,37. Επομένως, πρέπει ο ίδιος λόγος να ισχύει και στον αντιδραστήρα fed-batch. Δεδομένης της εξίσωσης 5 και ορίζοντας τις εξής παραμέτρους:

$$V_{\text{τροφοδοσίας/pulse}} = 30 \text{ mL}$$

$$\text{Pulses/day} = 5$$

$$V_{\text{αντιδραστήρα}} = 137 \text{ mL}$$

$$M_{\text{lvss}} = 1,5 \text{ gVSS/L}$$

$$\frac{F}{M} = \frac{V_{\text{τροφοδοσίας}} \left(\frac{L}{\text{pulse}}\right) * n \left(\frac{\text{pulses}}{\text{day}}\right) * \text{COD}_{\text{τροφοδοσίας}} \left(\frac{g}{L}\right)}{V_{\text{αντιδραστήρα}} (L) * m_{\text{lvss}} \left(\frac{g}{L}\right)} \quad (5)$$

Προέκυψε ότι η τροφοδοσία του αντιδραστήρα fed-batch θα έπρεπε να ήταν ίση με 507 mgCOD/L. Καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος, γινόταν μέτρηση του DO. Η ελάχιστη τιμή που παρατηρήθηκε στον αντιδραστήρα fed-batch ήταν ίση με 5,38 mg/L (Πίνακας 40), σε αντίθεση με τον SBR που ήταν λιγότερη από 1 mg/L. Αυτό το φαινόμενο παρατηρήθηκε και στα προηγούμενα πειράματα, να μην υπάρχει δηλαδή μεγάλη πτώση της συγκέντρωσης DO κατά την προσθήκη άνθρακα και έχει εξηγηθεί από το ότι η βιομάζα δεν μπορεί να επιτελέσει πολλές λειτουργίες, και άρα δεν χρειάζεται πολύ οξυγόνο. Η ανώτατη τιμή του DO είναι φυσιολογική για ένα διάλυμα στο οποίο δεν υπάρχει βιολογική λειτουργία (άρα και κατανάλωση τροφής).

Πίνακας 40 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 4ου πειράματος

Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	7,24
Feeding	1	7,65
	2	7,1
	4	6,83
	7	6,73
	14	6,79
	18	7
	35	7,9
	38	8,5
Feeding	40	8

	41	7,26
	42	6,87
	44	6,43
	53	6,2
	60	5,88
	65	7,75
	74	8,52
	80	8,5
	84	8,52
Feeding	86	7,95
	88	6,19
	89	5,9
	91	5,72
	108	6,3
	111	7,88
	116	8,52
	118	8,61
	120	8,6
Feeding	121	7,91
	123	6,55
	128	5,67
	131	5,38
	149	8,39
	150	8,4
	152	8,58
Feeding	154	7,93
	155	6,6
DO min		5,38
DO max		8,61

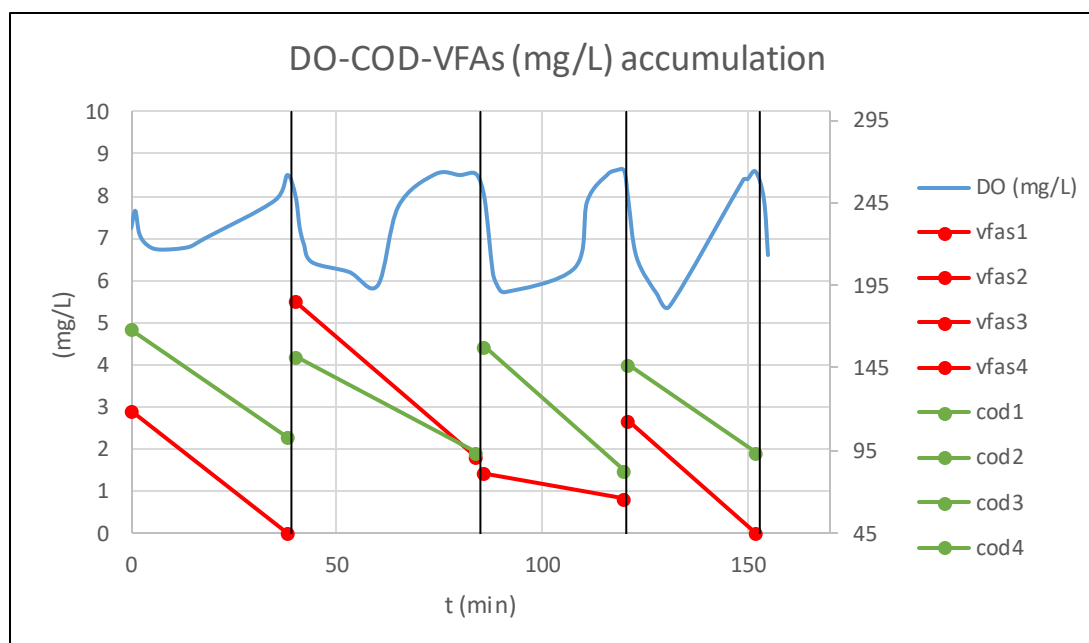
Στον Πίνακα 41 παρουσιάζεται η ανάλυση της συγκέντρωσης άνθρακα στον αντιδραστήρα σε κάθε τροφοδοσία. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε τροφοδοσία, λαμβάνονταν δύο δείγματα από τον αντιδραστήρα fed-batch. Το ένα δείγμα με το που γινόταν η τροφοδοσία, και το 2^ο όταν η συγκέντρωση του DO ήταν σταθερή και ίση με 7,5 mg/L για περίπου 5 min. Η κατανάλωση του COD σε κάθε τροφοδοσία είναι κατά μέσο όρο 40%, μικρότερη από τα πειράματα 1 και 3, στα οποία η τροφοδοσία ήταν ίση με 700 mg/L, και το HRT ίσο με 0,7 d και 1 d, αντίστοιχα. Στο Διάγραμμα Νο 16 φαίνεται η κατανάλωση άνθρακα τόσο ως COD, όσο και ως VFAs, καθώς και η συγκέντρωση του DO κατά τη διάρκεια της συσσώρευσης PHAs.

Η παραγωγή PHA ήταν ίση με 5,5%, μεγαλύτερη από όλα τα προηγούμενα πειράματα, όπως επίσης και το PHA productivity, που υπολογίζει την παραγωγή του PHA σε σχέση με την ενεργό βιομάζα (X), και είναι ίσο με 0,051 mgPHA/mgX. Το αποτέλεσμα αυτού του πειράματος επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι για να αυξηθεί η παραγωγή PHA, θα πρέπει η

ποσότητα της τροφοδοσίας να είναι μικρή (χαμηλό COD), επομένως στα επόμενα πειράματα που διεξήχθησαν, επιλέχθηκε ακόμα μικρότερη συγκέντρωση COD. Ο Πίνακας 42 παρουσιάζει αναλυτικά τις μετρήσεις που έγιναν μετά την εξαγωγή του ΡΗΑ, προκειμένου να υπολογιστεί το ποσοστό του σε σχέση με τη βιομάζα.

Πίνακας 41 : Ανάλυση του COD και των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 4ου πειράματος

	Δείγμα	t(min)	VFAs (mg/L)	COD (mg/L)	Κατανάλωση COD (mgCOD)	Κατανάλωση COD (%)
1η τροφοδοσία	1	0	119	168	8,90	38,69
	2	38	45	103		
2η τροφοδοσία	3	40	185	152	7,94	38,16
	4	84	91	94		
3η τροφοδοσία	5	86	81	158	10,27	47,47
	6	120	66	83		
4η τροφοδοσία	7	121	113	147	7,26	36,05
	8	152	45	94		
5η τροφοδοσία	9	154	125	174	Average value	Average value
					8,6	40,09



Διάγραμμα 16 : DO, COD, VFAs σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 4ου πειράματος

Πίνακας 42 : Αποτελέσματα από την εξαγωγή ΠΥΑ στο 4ο πείραμα

PHA productivity		
Petri dish mass	104,595	g
Petri dish plus PHA mass	104,6049	g
PHA mass	9,9	mg
VSS	1,5	g/L
V fed batch reactor	0,137	L
VSS mass	205,5	mg
Xa mass	195,6	mg
PHA productivity	0,051	mg PHA/mgX

5ο πείραμα

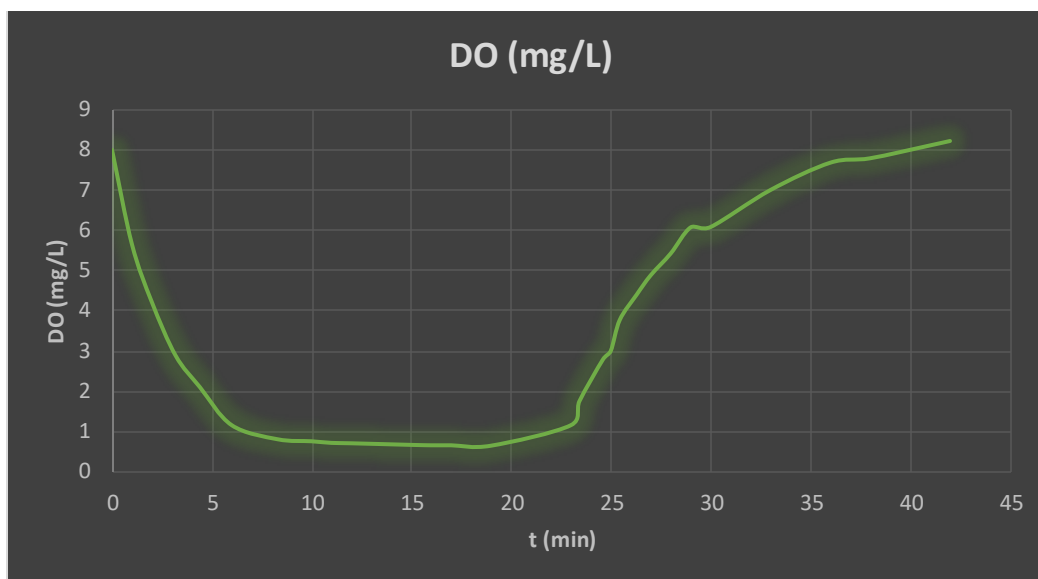
COD τροφοδοσίας=500 mg/L, HRT = 1 day, COD:N:P (mmol) = 100:10:1

Κατανάλωση Οξυγόνου

Στο 5ο πείραμα το COD στην τροφοδοσία έγινε 500 mgCOD/L αλλά αυτή την φορά στόχος είναι να μεγιστοποιηθεί η εξαγωγή PHA σε σχέση με το 2ο πείραμα που στόχος ήταν η βελτιστοποίηση της ADF στρατηγικής στον SBR. Ομοίως με τα προηγούμενα πειράματα, η τροφοδοσία στον αντιδραστήρα SBR διήρκεσε 15 min. Το συνθετικό υπόστρωμα αποτελείτο από οξικό νάτριο, χλωριούχου αμμώνιο, δισόξινο φωσφορικό κάλιο, και ελάχιστες ποσότητες μετάλλων και ιχνοστοιχείων. Και σε αυτή την περίπτωση ανησυχητικό ήταν το γεγονός ότι, ενώ κατά την τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκαν δύο αντλίες αερισμού στον αντιδραστήρα SBR, η συγκέντρωση του DO έφτασε σε πολύ χαμηλά επίπεδα, κάτω από 1 mg/L. Δεδομένου ότι η συγκέντρωση της βιομάζας ήταν ίση με 1,17 g/L, όχι παραπάνω δηλαδή από τα προηγούμενα πειράματα, η πολύ χαμηλή τιμή του DO δεν είναι εύκολο να εξηγηθεί. Θετικό όμως είναι ότι η τιμή αυτή διήρκεσε 15 min, που σε έναν κύκλο λειτουργίας με διάρκεια 345 min, είναι ένα αρκετά μικρό ποσοστό του χρόνου. Η φάση feast διήρκεσε περίπου 30 min, και κατά τη φάση famine η συγκέντρωση του DO ήταν σε αναμενόμενα και φυσιολογικά επίπεδα, από 5-8 mg/L και διαρκώς αυξανόμενη, έως και 8 mg/L. Ο Πίνακας No 43 και το Διάγραμμα No 17 αποτυπώνουν την κατανάλωση του οξυγόνου εντός του SBR κατά τη διάρκεια του 5ου πειράματος.

Πίνακας 43 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 5ο πείραμα

Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	8
Feeding	1	5,65
Feeding	2	4,21
Feeding	3,19	2,88
Feeding	4,4	2,1
Feeding	6	1,15
Feeding	8,3	0,8
Feeding	10	0,75
Feeding	11	0,71
Feeding	12	0,7
15 min feeding	15	0,66
Aeration & Agitation	16	0,65
Aeration & Agitation	17	0,65
Aeration & Agitation	19	0,64
Aeration & Agitation	23	1,15
Aeration & Agitation	23,43	1,75
Aeration & Agitation	24,6	2,78
Aeration & Agitation	25	3
Aeration & Agitation	25,45	3,77
Aeration & Agitation	26,3	4,4
Aeration & Agitation	27	4,88
Aeration & Agitation	28	5,42
Aeration & Agitation	29	6,07
Aeration & Agitation	30	6,08
Aeration & Agitation	33	7
Aeration & Agitation	36	7,68
Aeration & Agitation	38	7,79
Aeration & Agitation	41	8,11
Aeration & Agitation	42	8,22



Διάγραμμα 17 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με τον χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 5ο πείραμα

Κατανάλωση άνθρακα, αζώτου, και φωσφόρου

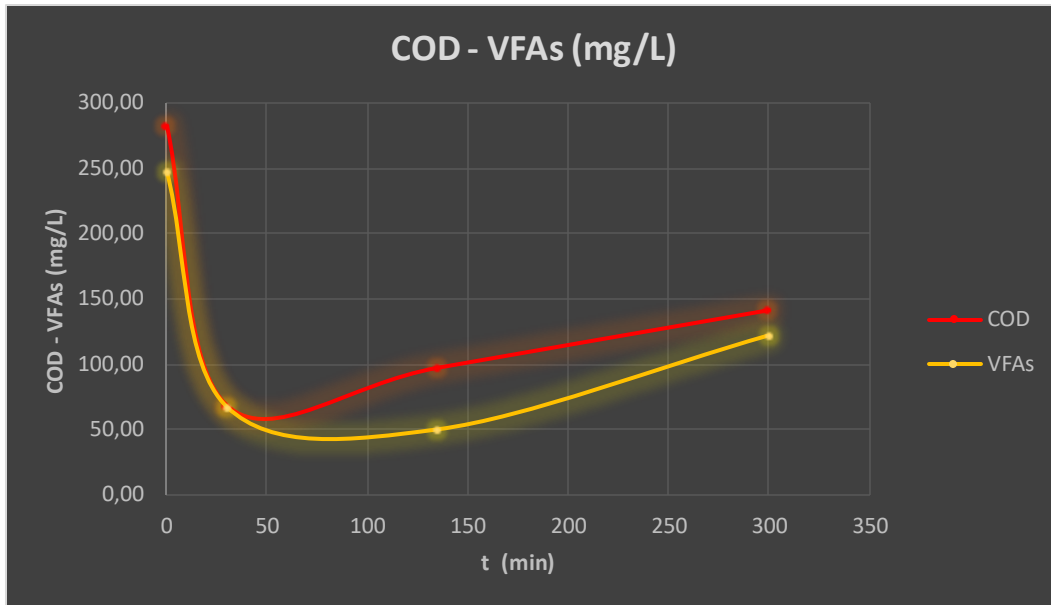
Στον Πίνακα Νο 44 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις COD, VFAs, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ των δειγμάτων του αντιδραστήρα SBR, τα οποία λήφθηκαν σε διαφορετικές χρονικές στιγμές κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου. Εν συντομία, στην 1^η στήλη αναγράφεται ονομαστικά η παράμετρος που αναλύθηκε, στη 2^η στήλη η τιμή που προέκυψε για κάθε παράμετρο από τη φασματοφωτομετρική ανάλυση, στην 3^η στήλη η αραιώση κάθε δείγματος πριν την ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο, και στην 4^η στήλη, που είναι και η σημαντικότερη, αναγράφεται η τελική τιμή της κάθε παραμέτρου. Όσον αφορά στην τροφοδοσία, υπάρχει και 5^η στήλη η οποία περιέχει τις συγκεντρώσεις των παραμέτρων της τροφοδοσίας εντός του αντιδραστήρα SBR. Δηλαδή, οι τιμές που προέκυψαν στην 4^η στήλη, είναι πολλαπλασιασμένες με τον όγκο της τροφοδοσίας του κύκλου (0,4 L) και διαιρεμένες με τον όγκο του αντιδραστήρα (1,6 L).

Η συγκέντρωση της βιομάζας στον αντιδραστήρα ήταν ίση με 1,17 gVSS/L, γεγονός που φανερώνει ότι δεν υπήρξε ανάπτυξη βιομάζας στον αντιδραστήρα. Για τροφοδοσία ίση με 500 mgCOD/L (563 mgCOD/L φασματοφωτομετρική τιμή), προέκυψε ότι το COD εντός του SBR θα ήταν ίσο με 141 mg/L. Ωστόσο για το 5^ο ως και το 8^ο πείραμα επιλέχθηκε να γίνει λήψη δείγματος πριν την έναρξη του κύκλου (δηλαδή πριν ξεκινήσει η τροφοδοσία). Με αυτόν τον τρόπο υπάρχει ξεκάθαρη εικόνα για τη συγκέντρωση COD, VFAs, $\text{NH}_4\text{-N}$ και $\text{PO}_4\text{-P}$ που υπάρχουν στον αντιδραστήρα ήδη πριν από την έναρξη του κύκλου. Επομένως, η συγκέντρωση του COD στο τέλος της τροφοδοσίας είναι ίση με $140 \text{ mg/L} + 141 \text{ mg/L} = 280 \text{ mg/L}$. Ομοίως ισχύει και για τις συγκεντρώσεις των VFAs, $\text{NH}_4\text{-N}$, και $\text{PO}_4\text{-P}$. Παρατηρείται μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης του άνθρακα στο τέλος της φάσης feast, όπως επίσης και του αζώτου και του φωσφόρου (σχεδόν υποτετραπλασιάστηκε για τον άνθρακα και υποτριπλασιάστηκε για το άζωτο). Η συνολική κατανάλωση του COD και των VFAs στον αντιδραστήρα SBR ήταν περίπου 50%, του αζώτου 30% και το φωσφόρου 25%. Οι τιμές αυτές

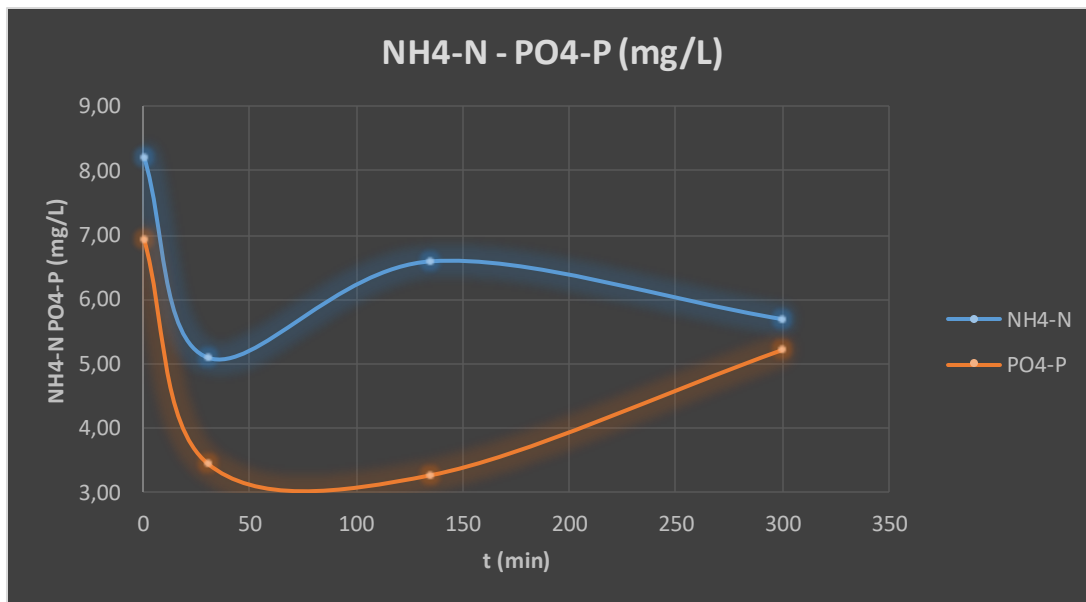
αποτυπώνονται στον Πίνακα 45. Παρατηρείται λοιπόν μικρή συνολική κατανάλωση για το άζωτο και το φώσφορο, ενώ σχετικά σταθερή, σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα, κατανάλωση για τον άνθρακα. Παρόλο που και σε αυτή την περίπτωση η τιμή για τον COD στο τελευταίο δείγμα είναι μεγαλύτερη από εκείνη του 3^{ου} δείγματος, μπορούμε να θεωρήσουμε την συγκέντρωση του COD σχετικά σταθερή στη φάση famine λόγω της μικρής διαφοράς που αυτές παρουσιάζουν μεταξύ τους. Στα Διαγράμματα 18 και 19 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P που αναλύθηκαν κατά την παρακολούθηση του κύκλου του 5ου πειράματος.

Πίνακας 44 : Τιμές COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 5ο πείραμα

Αρχική τροφοδοσία			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
COD	563	1	140,75
NH ₄ -N	1,01	10	2,53
VFAs	500	1	125,00
PO ₄ -P	2,31	3	1,73
Δείγμα πριν την έναρξη του κύκλου (1ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή
dCOD	141	1	141
NH ₄ -N	0,57	10	5,7
PO ₄ -P	1,74	3	5,22
VFAs	122	1	122
TSS (g/L)			1,32
VSS (g/L)			1,24
Δείγμα στα 30 min (2ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	68	1	68
NH ₄ -N	0,51	10	5,1
PO ₄ -P	1,15	3	3,45
VFAs	67	1	67
TSS (g/L)			1,16
VSS (g/L)			1,1
Δείγμα στις 2h και 15 min (3ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	97	1	97
NH ₄ -N	0,66	10	6,6
PO ₄ -P	1,09	3	3,27
VFAs	<50	1	50



Διάγραμμα 18 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 5ου πειράματος



Διάγραμμα 19 : Συγκέντρωση NH_4-N και PO_4-P σε συνάρτηση με τον χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 5ου πειράματος

Πίνακας 45 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του NH_4-N , και του PO_4-P εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 5ου πειράματος

Percentages of Consumption	%
COD	49,96
VFAs	50,61
NH_4-N	30,7
PO_4-P	24,92

Συσσώρευση ΠΥΑ

Οι παράμετροι λειτουργίας των δύο αντιδραστήρων, του SBR και του fed-batch, συνδέονται μεταξύ τους μέσω του λόγου F/M (food to microorganisms). Ο λόγος αυτός στον αντιδραστήρα SBR ήταν ίσος με 0,48. Επομένως, πρέπει ο ίδιος λόγος να ισχύει και στον αντιδραστήρα fed-batch. Δεδομένης της εξίσωσης 5 και ορίζοντας τις εξής παραμέτρους:

$$V_{\text{τροφοδοσίας/pulse}} = 30 \text{ mL}$$

$$\text{Pulses/day} = 5$$

$$V_{\text{αντιδραστήρα}} = 137 \text{ mL}$$

$$M_{\text{lvss}} = 1,17 \text{ gVSS/L}$$

$$\frac{F}{M} = \frac{V_{\text{τροφοδοσίας}} \left(\frac{L}{\text{pulse}}\right) * n \left(\frac{\text{pulses}}{\text{day}}\right) * \text{COD}_{\text{τροφοδοσίας}} \left(\frac{g}{L}\right)}{V_{\text{αντιδραστήρα}} (L) * m_{\text{lvss}} \left(\frac{g}{L}\right)} \quad (5)$$

Πρόέκυψε ότι η τροφοδοσία του αντιδραστήρα fed-batch θα έπρεπε να ήταν ίση με 513 mgCOD/L. Καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος, γινόταν μέτρηση του DO. Η ελάχιστη τιμή που παρατηρήθηκε στον αντιδραστήρα fed-batch ήταν ίση με 2,45 mg/L (Πίνακας 46). Η τιμή αυτή είναι μικρότερη σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα αλλά και πάλι μεγαλύτερη σε σχέση με την μικρότερη τιμή της συγκέντρωσης DO στον SBR αντιδραστήρα. Η ανώτατη τιμή του DO είναι φυσιολογική για ένα διάλυμα στο οποίο δεν υπάρχει βιολογική λειτουργία (άρα και κατανάλωση τροφής).

Πίνακας 46 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 5ου πειράματος

Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	8
Feeding	1	7,34
	2	6,1
	4,3	4,56
	12	3,53
	14	5
	15	6,84
	20	7,84
	26	7,91
Feeding	27	7,66
	29	6,35
	30	5,29

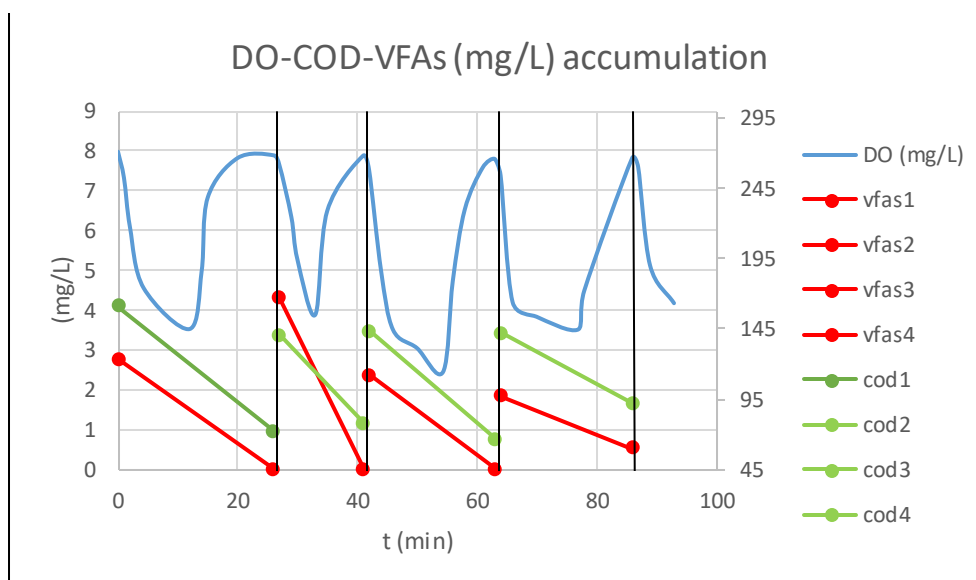
	33	3,89
	35	6,51
	41	7,9
Feeding	42	7,54
	44	5
	46	3,51
	50	3,05
	54,38	2,45
	56	4,74
	58	6,54
	61	7,6
	63	7,82
Feeding	64	7,4
	66	4,21
	70	3,84
	77	3,52
	78	4,5
	86	7,84
Feeding	87	7,62
	89	5,13
	93	4,18
DO min		2,45
DO max		8

Στον Πίνακα 47 παρουσιάζεται η ανάλυση της συγκέντρωσης άνθρακα στον αντιδραστήρα σε κάθε τροφοδοσία. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε τροφοδοσία, λαμβάνονταν δύο δείγματα από τον αντιδραστήρα fed-batch. Το ένα δείγμα με το που γινόταν η τροφοδοσία, και το 2^ο όταν η συγκέντρωση του DO ήταν σταθερή και ίση με 7,5 mg/L για περίπου 5 min. Η κατανάλωση του COD σε κάθε τροφοδοσία είναι κατά μέσο όρο 50%, αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με το 2ο πείραμα στο οποίο η τροφοδοσία ήταν πάλι ίση με 500 mg/L, και το HRT ίσο με 0,7 d και 1 d, αντίστοιχα. Στο Διάγραμμα Νο 20 φαίνεται η κατανάλωση άνθρακα τόσο ως COD, όσο και ως VFAs, καθώς και η συγκέντρωση του DO κατά τη διάρκεια της συσσώρευσης PHAs.

Η παραγωγή PHA ήταν ίση με 10%, μεγαλύτερη από όλα τα προηγούμενα πειράματα, και σχεδόν διπλάσια από αυτή του 4ου πειράματος όπως επίσης και το PHA productivity, που υπολογίζει την παραγωγή του PHA σε σχέση με την ενεργό βιομάζα (X), και είναι ίσο με 0,106 mgPHA/mgX. Και σε αυτήν την περίπτωση, το αποτέλεσμα αυτού του πειράματος επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι για να αυξηθεί η παραγωγή PHA, θα πρέπει η ποσότητα της τροφοδοσίας να είναι μικρή (χαμηλό COD), επομένως στα επόμενα πειράματα που διεξήχθησαν, συνεχίζει να επιλέγεται ακόμα μικρότερη συγκέντρωση COD. Ο Πίνακας 48 παρουσιάζει αναλυτικά τις μετρήσεις που έγιναν μετά την εξαγωγή του PHA, προκειμένου να υπολογιστεί το ποσοστό του σε σχέση με τη βιομάζα.

Πίνακας 47 : Ανάλυση του COD και των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 5ου πειράματος

	Δείγμα	t(min)	VFAs (mg/L)	COD (mg/L)	Κατανάλωση COD (mgCOD)	Κατανάλωση COD (%)
1η τροφοδοσία	1	0	123	161	12,19	55,28
	2	26	45	72		
2η τροφοδοσία	3	27	167	140	8,49	44,29
	4	41	45	78		
3η τροφοδοσία	5	42	112	143	10,54	53,85
	6	63	45	66		
4η τροφοδοσία	7	64	97	142	6,85	35,21
	8	86	60	92		
5η τροφοδοσία	9	87	106	133	Average value	Average value
					9,52	47,16



Διάγραμμα 20 : DO, COD, VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 5ου πειράματος

Πίνακας 48 : Αποτελέσματα από την εξαγωγή ΠΥΑ στο 5ο πείραμα

PHA productivity		
Petri dish mass	104,595	g
Petri dish plus PHA mass	104,6104	g
PHA mass	15,4	mg
VSS	1,17	g/L
V fed batch reactor	0,137	L
VSS mass	160,29	mg
Xa mass	144,89	mg
PHA productivity	0,106	mg PHA/mg X

6ο πείραμα

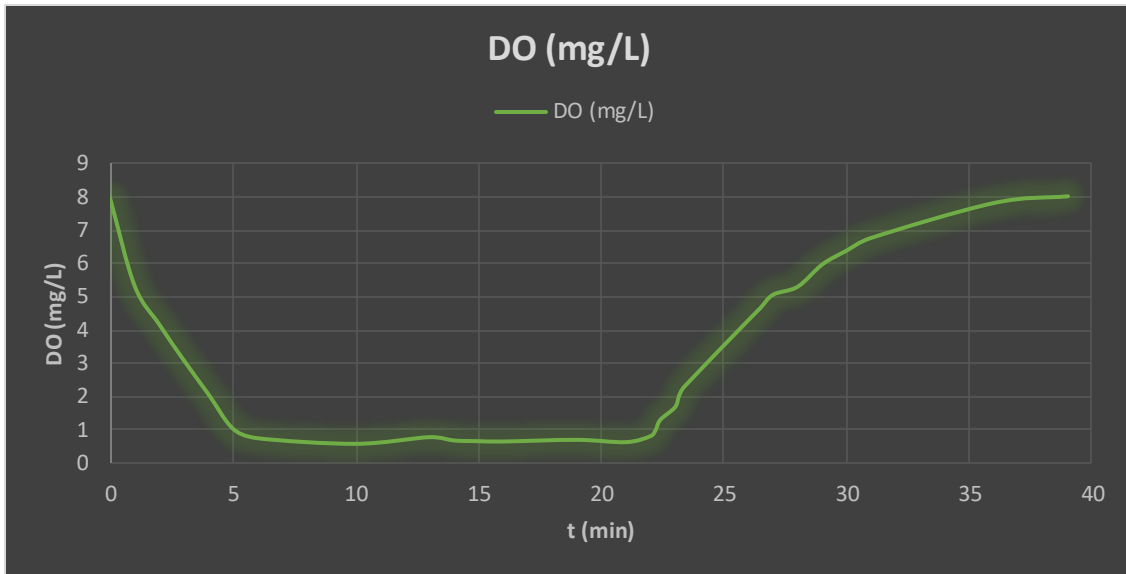
COD τροφοδοσίας = 400 mg/L, HRT= 1 day, COD:N:P (mmol) = 100:10:1

Κατανάλωση Οξυγόνου

Στο 6ο πείραμα η τιμή της συγκέντρωσης του COD που επιλέχθηκε για την τροφοδοσία είναι 400 mgCOD/L που είναι και η μικρότερη τιμή που μελετήθηκε. Η πτώση της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου (DO) μέσα σε ένα διάλυμα που περιέχει μικροοργανισμούς είναι η πρώτη ένδειξη ότι οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν την τροφή που τους παρέχεται. Τα πρώτα 15 min του κύκλου, ο αντιδραστήρας SBR τροφοδοτείται με διάλυμα οξικού νατρίου, χλωριούχου αμμωνίου, και δισόξινου φωσφορικού καλίου, το οποίο περιέχει και ελάχιστες ποσότητες μετάλλων και ιχνοστοιχείων. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του DO μειώνεται σε πολύ μεγάλο βαθμό, από 8 mg/L σε 0,6 mg/L που είναι η ελάχιστη τιμή, ωστόσο η μείωση αυτή παρατηρείται πιο σταδιακά και όχι τόσο απότομα όσο στα προηγούμενα πειράματα. Η ελάχιστη τιμή του DO είναι 0,6 mg/L, ενώ φαίνεται ότι αρχίζει να αυξάνεται ξανά αισθητά από το 23^ο min (1,7 mg/L). Με βάση το διάγραμμα Νο 21, φαίνεται ότι η φάση feast, η φάση δηλαδή της τροφοδοσίας, διαρκεί 30 min. Από εκεί και πέρα θεωρείται ότι στο περιβάλλον που διαβιούν τα μικρόβια υπάρχει έλλειψη τροφής. Κάθε κύκλος διαρκεί 345 min, και εφόσον η φάση feast είναι 30 min, η φάση famine θα έχει διάρκεια ίση με 315 min. Παρατηρείται ότι η φάση famine είναι πάνω από 10 φορές μεγαλύτερη από τη φάση feast. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η εξάλειψη από τον αντιδραστήρα των μικροβίων εκείνων που δεν είναι ικανά να συνθέσουν ΠΥΑ στο εσωτερικό τους. Ο Πίνακας Νο 49 και το Διάγραμμα Νο 21 δείχνουν την κατανάλωση του οξυγόνου εντός του SBR κατά τη διάρκεια του 6ου πειράματος.

Πίνακας 49 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 6ο πείραμα

Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	8
Feeding	1	5,36
Feeding	2	4,2
Feeding	3	3,12
Feeding	4	2,1
Feeding	5	1,06
Feeding	6	0,77
Feeding	10	0,6
Feeding	13	0,8
Feeding	14	0,7
15 min feeding	15	0,68
Aeration & Agitation	16	0,67
Aeration & Agitation	19	0,72
Aeration & Agitation	21	0,65
Aeration & Agitation	22	0,83
Aeration & Agitation	22,21	1,01
Aeration & Agitation	22,4	1,32
Aeration & Agitation	23	1,7
Aeration & Agitation	23,17	2,05
Aeration & Agitation	23,38	2,32
Aeration & Agitation	26	4,33
Aeration & Agitation	26,48	4,69
Aeration & Agitation	27	5,09
Aeration & Agitation	28	5,33
Aeration & Agitation	29	6
Aeration & Agitation	30	6,42
Aeration & Agitation	31	6,8
Aeration & Agitation	36	7,85
Aeration & Agitation	39	8,05



Διάγραμμα 21 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 6^ο πείραμα

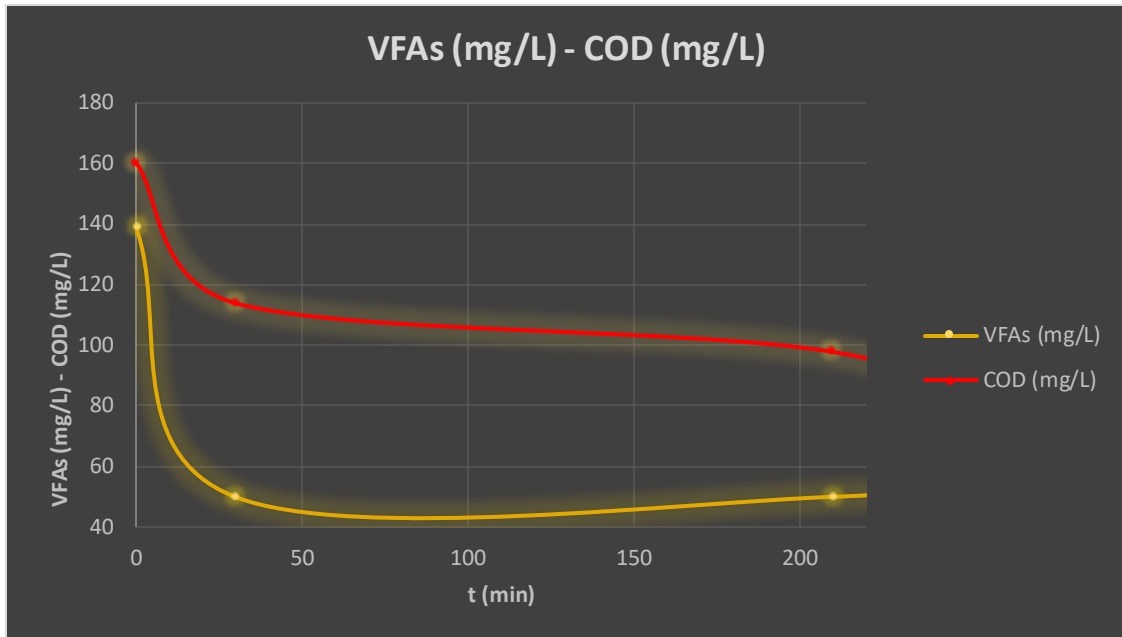
Κατανάλωση άνθρακα, αζώτου, και φωσφόρου

Στον Πίνακα Νο 50 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P των δειγμάτων του αντιδραστήρα SBR, τα οποία λήφθηκαν σε διαφορετικές χρονικές στιγμές κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου. Εν συντομία, στην 1^η στήλη αναγράφεται ονομαστικά η παράμετρος που αναλύθηκε, στη 2^η στήλη η τιμή που προέκυψε για κάθε παράμετρο από τη φασματοφωτομετρική ανάλυση, στην 3^η στήλη η αραιώση κάθε δείγματος πριν την ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο, και στην 4^η στήλη, που είναι και η σημαντικότερη, αναγράφεται η τελική τιμή της κάθε παραμέτρου. Όσον αφορά στην τροφοδοσία, η 4^η στήλη περιέχει τις συγκεντρώσεις των παραμέτρων της τροφοδοσίας εντός του αντιδραστήρα SBR. Δηλαδή, οι τιμές που προέκυψαν στην 4^η στήλη, είναι πολλαπλασιασμένες με τον όγκο της τροφοδοσίας του κύκλου (0,4 L) και διαιρεμένες με τον όγκο του αντιδραστήρα (1,6 L).

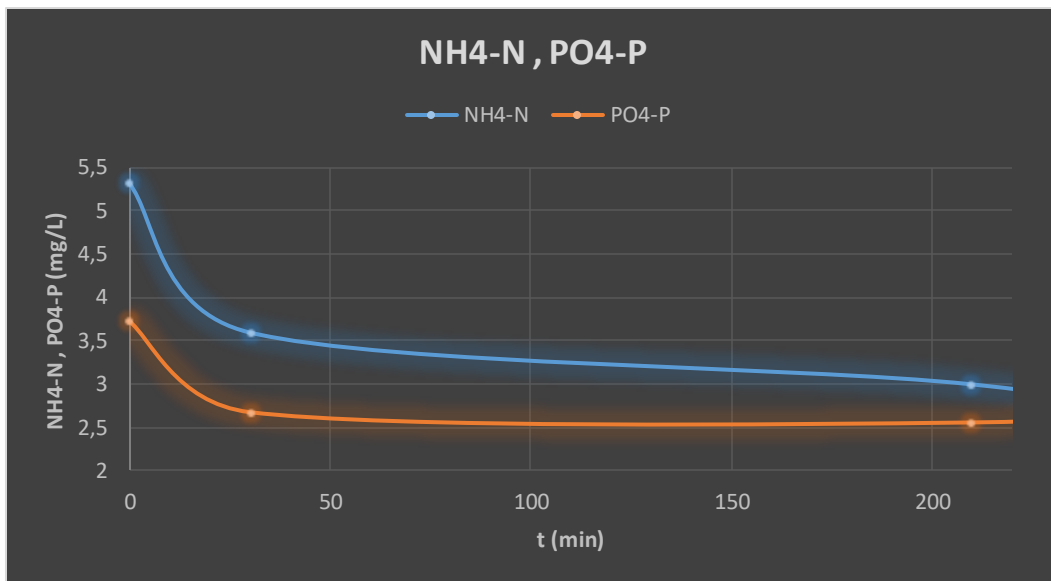
Η συγκέντρωση της βιομάζας στον αντιδραστήρα ήταν ίση με 1,2 gVSS/L, γεγονός που φανερώνει ότι δεν υπήρξε ανάπτυξη βιομάζας στον αντιδραστήρα. Για τροφοδοσία ίση με 400 mgCOD/L, προέκυψε ότι το COD εντός του SBR θα ήταν ίσο με 100 mg/L. Επομένως, η συγκέντρωση του COD στο τέλος της τροφοδοσίας, ομοίως με το 5ο πείραμα, είναι ίση με 100 mg/L + 53 mg/L = 153 mg/L. Ομοίως ισχύει και για τις συγκεντρώσεις των VFAs, NH₄-N, και PO₄-P. Παρατηρείται μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης του άνθρακα στο τέλος της φάσης feast, όπως επίσης και του αζώτου και του φωσφόρου. Η συνολική κατανάλωση του COD στον αντιδραστήρα SBR ήταν περίπου 45%, των VFAs 56%, του αζώτου 57% και το φωσφόρου 24%. Οι τιμές αυτές αποτυπώνονται στον Πίνακα 51 και φανερώνουν πολύ καλή συνολική κατανάλωση και των 4 παραμέτρων. Συγκεκριμένα, τα VFAs σχεδόν μηδενίστηκαν στην φάση famine (<50 mg/L που είναι και το κατώτατο όριο του φασματοφωτόμετρου) καθώς και ο φώσφορος έφτασε πολύ κοντά στο 0 (2,55 mg/L). Στα Διαγράμματα 22 και 23 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P που αναλύθηκαν κατά την παρακολούθηση του κύκλου του 6ου πειράματος.

Πίνακας 50 : Τιμές COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 6ο πείραμα

Αρχική τροφοδοσία			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματομετρική τιμή (mg/L)	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
COD	400	1	100
VFAs	357	1	89,25
NH ₄ -N	1,21	10	3,025
PO ₄ -P	1,21	3	0,9075
Δείγμα πριν την έναρξη του κύκλου (1ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματομετρική τιμή (mg/L)	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	53,5	1	53,3
VFAs	<50	1	50
NH ₄ -N	0,23	10	2,3
PO ₄ -P	0,94	3	2,82
TSS (g/L)			1,64
VSS (g/L)			1,42
Δείγμα στα 30 min (2ο)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματομετρική τιμή (mg/L)	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	53,3	1	53,3
VFAs	<50	1	50
NH ₄ -N	0,36	10	3,6
PO ₄ -P	0,89	3	2,67
TSS (g/L)			1,24
VSS (g/L)			1,12
Δείγμα στις 3h και 30 min (3ο)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματομετρική τιμή (mg/L)	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	65	1	65
VFAs	61	1	61
NH ₄ -N	0,3	10	3
PO ₄ -P	0,85	3	2,55
TSS (g/L)			1,18
VSS (g/L)			1,06



Διάγραμμα 22 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του βου πειράματος



Διάγραμμα 23 : Συγκέντρωση NH_4-N και PO_4-P σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του βου πειράματος

Πίνακας 51 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του NH_4-N , και του PO_4-P εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του βου πειράματος

Percentages of Consumption	%
COD	44,21

VFAs	56,19
NH ₄ -N	56,8
PO ₄ -P	24,35

Συσσώρευση ΠΥΑ

Οι παράμετροι λειτουργίας των δύο αντιδραστήρων, του SBR και του fed-batch, συνδέονται μεταξύ τους μέσω του λόγου F/M (food to microorganisms). Ο λόγος αυτός στον αντιδραστήρα SBR ήταν ίσος με 0,33. Επομένως, πρέπει ο ίδιος λόγος να ισχύει και στον αντιδραστήρα fed-batch. Δεδομένης της εξίσωσης 5 και ορίζοντας τις εξής παραμέτρους:

$$V_{\text{τροφοδοσίας/pulse}} = 30 \text{ mL}$$

$$\text{Pulses/day} = 5$$

$$V_{\text{αντιδραστήρα}} = 130 \text{ mL}$$

$$Ml_{vss} = 1,2 \text{ gVSS/L}$$

$$\frac{F}{M} = \frac{V_{\text{τροφοδοσίας}} \left(\frac{L}{\text{pulse}}\right) * n \left(\frac{\text{pulses}}{\text{day}}\right) * COD_{\text{τροφοδοσίας}} \left(\frac{g}{L}\right)}{V_{\text{αντιδραστήρα}} (L) * ml_{vss} \left(\frac{g}{L}\right)} \quad (5)$$

Πρόέκυψε ότι η τροφοδοσία του αντιδραστήρα fed-batch θα έπρεπε να ήταν ίση με 333 mgCOD/L. Καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος, γινόταν μέτρηση του DO. Η ελάχιστη τιμή που παρατηρήθηκε στον αντιδραστήρα fed-batch ήταν ίση με 4,21 mg/L (Πίνακας 52), σε αντίθεση με τον SBR που ήταν λιγότερη από 1 mg/L. Αυτό το φαινόμενο παρατηρήθηκε και στα προηγούμενα πειράματα, να μην υπάρχει δηλαδή μεγάλη πτώση της συγκέντρωσης DO κατά την προσθήκη άνθρακα και έχει εξηγηθεί από το ότι η βιομάζα δεν μπορεί να επιτελέσει πολλές λειτουργίες, και άρα δεν χρειάζεται πολύ οξυγόνο. Η ανώτατη τιμή του DO είναι φυσιολογική για ένα διάλυμα στο οποίο δεν υπάρχει βιολογική λειτουργία (άρα και κατανάλωση τροφής).

Πίνακας 52 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 6ου πειράματος

Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	8,06
Feeding	2	7,34

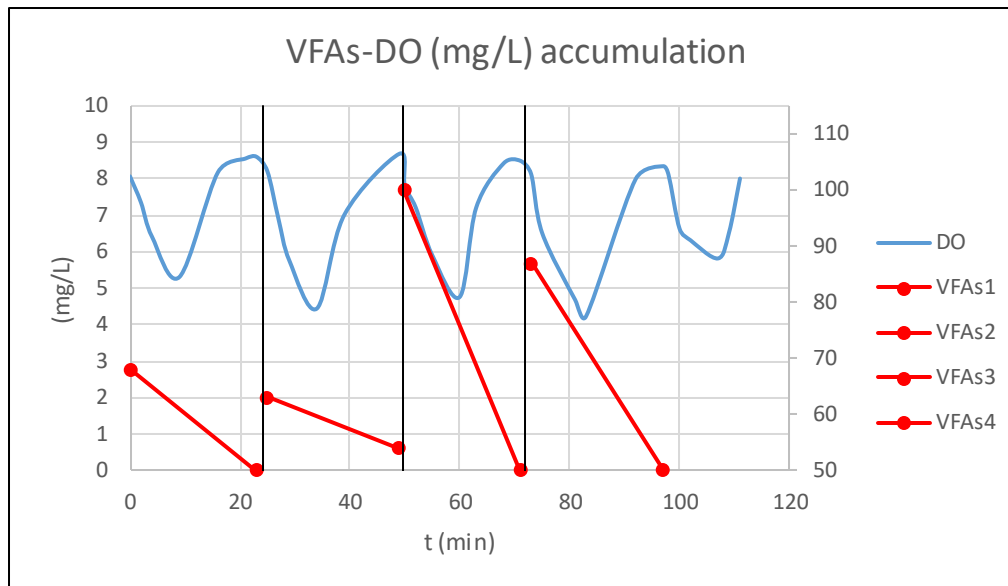
	4	6,4
	9	5,29
	16	8,17
	21	8,55
	23	8,6
Feeding	25	8,2
	27	6,9
	29	5,74
	34	4,42
	39	7
	49	8,68
Feeding	50	7,8
	52	7,2
	55	5,89
	60	4,74
	63	7,2
	68	8,42
	71	8,49
Feeding	73	8,12
	75	6,5
	81	4,66
	83	4,21
	92	7,98
	97	8,34
Feeding	98	8,1
	100	6,62
	102	6,3
	107	5,8
	109	6,51
	111	8
DO min		4,21
DO max		8,68

Στον Πίνακα 53 παρουσιάζεται η ανάλυση της συγκέντρωσης άνθρακα στον αντιδραστήρα σε κάθε τροφοδοσία. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε τροφοδοσία, λαμβάνονταν δύο δείγματα από τον αντιδραστήρα fed-batch. Το ένα δείγμα με το που γινόταν η τροφοδοσία, και το 2^ο όταν η συγκέντρωση του DO ήταν σταθερή και ίση με 7,5 mg/L για περίπου 5 min. Η κατανάλωση του COD σε κάθε τροφοδοσία είναι κατά μέσο όρο 33%, αρκετά μικρότερη σε σχέση με τα υπόλοιπα πειράματα με HRT ίσο με 0,7 d και 1 d, αντίστοιχα γεγονός που πιθανόν δικαιολογείται τόσο από το χαμηλό COD όσο και από τη μικρή συγκέντρωση βιομάζας. Στο Διάγραμμα No 24 φαίνεται η κατανάλωση άνθρακα τόσο ως VFAs, καθώς και η συγκέντρωση του DO κατά τη διάρκεια της συσσώρευσης PHAs.

Η παραγωγή PHA ήταν ίση με 12%, μεγαλύτερη από όλα τα προηγούμενα πειράματα, όπως επίσης και το PHA productivity, που υπολογίζει την παραγωγή του PHA σε σχέση με την ενεργό βιομάζα (X), και είναι ίσο με 0,158 mgPHA/mgX. Και σε αυτήν την περίπτωση το αποτέλεσμα αυτού του πειράματος επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι για να αυξηθεί η παραγωγή PHA, θα πρέπει η ποσότητα της τροφοδοσίας να είναι μικρή (χαμηλό COD). Ωστόσο επειδή η συγκέντρωση της βιομάζας είναι αρκετά χαμηλή επιλέχθηκε στα επόμενα 2 πειράματα να αυξηθεί αρκετά το COD στην τροφοδοσία ώστε να προτεραιοποιηθεί η ανάπτυξη της βιομάζας. Ο Πίνακας 54 παρουσιάζει αναλυτικά τις μετρήσεις που έγιναν μετά την εξαγωγή του PHA, προκειμένου να υπολογιστεί το ποσοστό του σε σχέση με τη βιομάζα.

Πίνακας 53 : Ανάλυση των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 6ου πειράματος

	Δείγμα	t(min)	VFAs (mg/L)	Κατανάλωση COD (mgCOD)	Κατανάλωση COD (%)
1η τροφοδοσία	1	0	68	2,50	26,47
	2	23	50		
2η τροφοδοσία	3	25	63	1,25	14,29
	4	49	54		
3η τροφοδοσία	5	50	100	6,93	50,00
	6	71	50		
4η τροφοδοσία	7	73	87	5,13	42,53
	8	97	50		
5η τροφοδοσία	9	98	91	Average value	Average value
				3,95	33,32



Διάγραμμα 24 : DO, VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 6ου πειράματος

Πίνακας 54 : Αποτελέσματα από την εξαγωγή ΠΥΑ στο 6ο πείραμα

PHA productivity		
Petri dish mass	101,6455	g
Petri dish plus PHA mass	101,6668	g
PHA mass	21,3	mg
VSS	1,2	g/L
V fed batch reactor	0,13	L
VSS mass	156	mg
Xa mass	134,7	mg
PHA productivity	0,158	mg PHA/mg X

7ο πείραμα

COD τροφοδοσίας = 700 mg/L, HRT = 1 day, COD:N:P (mmol) = 100:5:0,5

Κατανάλωση Οξυγόνου

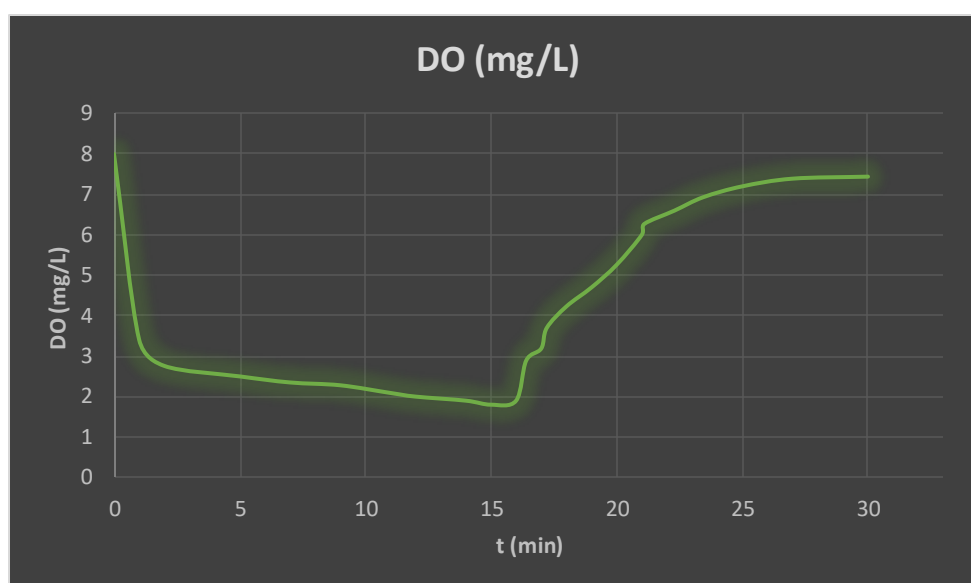
Στο 7ο πείραμα η συγκέντρωση του COD στην τροφοδοσία επιλέχθηκε ξανά ίση με 700 mg/L όπως αποφασίστηκε από το προηγούμενο πείραμα. Επίσης για τα πειράματα 7 και 8 αποφασίστηκε να μειωθεί και η αναλογία COD:N:P σε 100:5:0,5 mmol με σκοπό την ελαχιστοποίηση της συγκέντρωσης του αζώτου και του φωσφόρου στον SBR αντιδραστήρα. Ομοίως με τα προηγούμενα πειράματα, η τροφοδοσία στον αντιδραστήρα SBR διήρκεσε

15 min. Το συνθετικό υπόστρωμα αποτελείτο από οξικό νάτριο, χλωριούχου αμμώνιο, δισόξινο φωσφορικό κάλιο, και ελάχιστες ποσότητες μετάλλων και ιχνοστοιχείων. Η συγκέντρωση του DO δεν έφτασε σε πολύ χαμηλά επίπεδα αυτή την φορά, και η ελάχιστη τιμή της ήταν 1,8 mg/L, ενώ φαίνεται ότι αρχίζει να αυξάνεται ξανά αισθητά από το 16^ο κιάλας min (2,89 mg/L). Δηλαδή οι ελάχιστες τιμές του DO διήρκεσαν για περίπου 15 min που σε έναν κύκλο λειτουργίας με διάρκεια 345 min, είναι ένα αρκετά μικρό ποσοστό του χρόνου. Η φάση feast διήρκεσε 23 min, και κατά τη φάση famine η συγκέντρωση του DO ήταν σε αναμενόμενα και φυσιολογικά επίπεδα, από 5 mg/L και διαρκώς αυξανόμενη, έως και 8 mg/L. Ο Πίνακας Νο 55 και το Διάγραμμα Νο 25 αποτυπώνουν την κατανάλωση του οξυγόνου εντός του SBR κατά τη διάρκεια του 7ου πειράματος.

Πίνακας 55 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 7ο πείραμα

Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	8
Feeding	1	3,41
Feeding	2	2,76
Feeding	5	2,5
Feeding	7	2,35
Feeding	9	2,28
Feeding	11	2,09
Feeding	12	2
Feeding	14	1,9
15min feeding	15	1,8
Aeration & Agitation	16	1,9
Aeration & Agitation	16,4	2,89
Aeration & Agitation	17	3,19
Aeration & Agitation	17,22	3,7
Aeration & Agitation	18	4,23
Aeration & Agitation	19	4,7
Aeration & Agitation	20	5,26
Aeration & Agitation	21	6
Aeration & Agitation	21,1	6,27

Aeration & Agitation	22,3	6,6
Aeration & Agitation	23,44	6,93
Aeration & Agitation	25	7,2
Aeration & Agitation	27	7,39
Aeration & Agitation	30	7,44



Διάγραμμα 25 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 7ο πείραμα

Κατανάλωση άνθρακα, αζώτου, και φωσφόρου

Στον Πίνακα Νο 56 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P των δειγμάτων του αντιδραστήρα SBR, τα οποία λήφθηκαν σε διαφορετικές χρονικές στιγμές κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου. Εν συντομία, στην 1^η στήλη αναγράφεται ονομαστικά η παράμετρος που αναλύθηκε, στη 2^η στήλη η τιμή που προέκυψε για κάθε παράμετρο από τη φασματοφωτομετρική ανάλυση, στην 3^η στήλη η αραιώση κάθε δείγματος πριν την ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο, και στην 4^η στήλη, που είναι και η σημαντικότερη, αναγράφεται η τελική τιμή της κάθε παραμέτρου. Όσον αφορά στην τροφοδοσία, η 4^η στήλη περιέχει τις συγκεντρώσεις των παραμέτρων της τροφοδοσίας εντός του αντιδραστήρα SBR. Δηλαδή, οι τιμές που προέκυψαν στην 4^η στήλη, είναι πολλαπλασιασμένες με τον όγκο της τροφοδοσίας του κύκλου (0,4 L) και διαιρεμένες με τον όγκο του αντιδραστήρα (1,6 L).

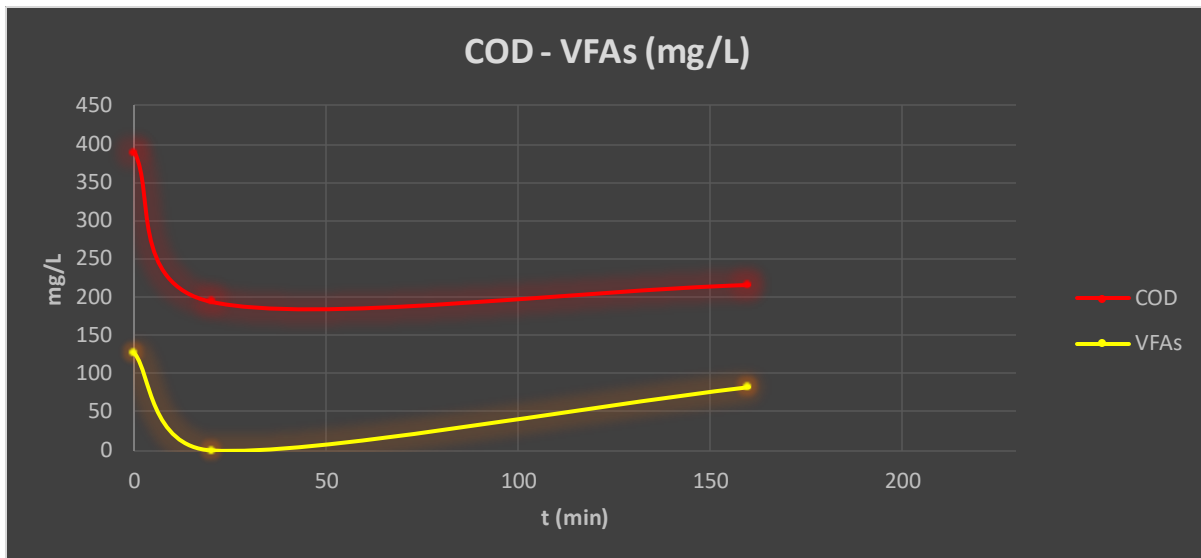
Η συγκέντρωση της βιομάζας στον αντιδραστήρα ήταν ίση με 2,16 gVSS/L, δηλαδή αυξημένη σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα που ήταν και αυτό που θέλαμε να πετύχουμε. Για τροφοδοσία ίση με 700 mgCOD/L (742 mgCOD/L φασματοφωτομετρική τιμή), προέκυψε ότι το COD εντός του SBR θα ήταν ίσο με 185 mg/L. Επομένως, η συγκέντρωση του COD στο τέλος

της τροφοδοσίας, ομοίως με τα προηγούμενα πειράματα, είναι ίση με 185 mg/L + 204 mg/L = 389 mg/L. Ομοίως ισχύει και για τις συγκεντρώσεις των VFAs, NH₄-N, και PO₄-P. Παρατηρείται μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης του άνθρακα στο τέλος της φάσης feast, όπως επίσης και του αζώτου. Ο φώσφορος ωστόσο φαίνεται όχι απλά να μην μειώθηκε αλλά να αυξήθηκε γεγονός που μπορεί να οφείλεται σε κάποια αστοχία κατά την ανάλυση των δειγμάτων. Η συνολική κατανάλωση του COD στον αντιδραστήρα SBR ήταν περίπου 45%, των VFAs 34%, και του αζώτου 89%. Οι τιμές αυτές αποτυπώνονται στον Πίνακα 57. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι ενώ στο τέλος της φάσης feast η συγκέντρωση του COD ήταν ίση με 194 mg/L, στο τέλος του κύκλου ήταν ίση με 216 mg/L. Μπορεί η 2^η τιμή να είναι μεγαλύτερη, αλλά η διαφορά τους είναι ελάχιστη, και άρα θεωρείται ότι η συγκέντρωση του COD καθ' όλη τη διάρκεια της φάσης famine παραμένει σταθερή. Στα Διαγράμματα 26 και 27 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P που αναλύθηκαν κατά την παρακολούθηση του κύκλου του 7ου πειράματος.

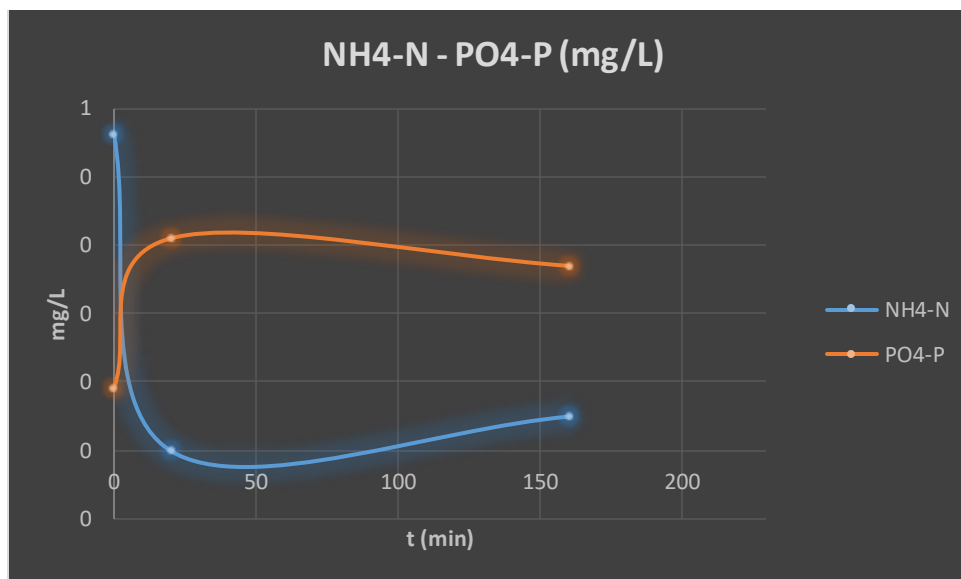
Πίνακας 56 : Τιμές COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 7ο πείραμα

Αρχική τροφοδοσία			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
COD	742	1	185,50
NH ₄ -N	0,845	2	0,42
VFAs	294	1	73,50
PO ₄ -P	0,27		0,09
Δείγμα πριν την έναρξη του κύκλου (1ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή
dCOD	204	1	204
NH ₄ -N	0,02	2	0,04
PO ₄ -P	0	3	0
VFAs	53	1	53
Δείγμα στα 20 min (2ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	194	1	194
NH ₄ -N	0	2	0
PO ₄ -P	0,93	3	0,31
VFAs	0	1	0
TSS (g/L)			2,92
VSS (g/L)			2,16
Δείγμα στις 2h και 40 min (3ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	216	1	216

NH₄-N	0,025	2	0,05
PO₄-P	0,81	3	0,27
VFAs	83	1	83



Διάγραμμα 26 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 7ου πειράματος



Διάγραμμα 27 : Συγκέντρωση NH₄-N και PO₄-P σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 7ου πειράματος

Πίνακας 57 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του NH₄-N, και του PO₄-P εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 7^{ου} πειράματος

Percentages of Consumption	%
COD	44,54

VFAs	34,39
NH ₄ -N	89,2
PO ₄ -P	0,00

Συσσώρευση ΠΥΑ

Οι παράμετροι λειτουργίας των δύο αντιδραστήρων, του SBR και του fed-batch, συνδέονται μεταξύ τους μέσω του λόγου F/M (food to microorganisms). Ο λόγος αυτός στον αντιδραστήρα SBR ήταν ίσος με 0,34. Επομένως, πρέπει ο ίδιος λόγος να ισχύει και στον αντιδραστήρα fed-batch. Δεδομένης της εξίσωσης 5 και ορίζοντας τις εξής παραμέτρους:

$$V_{\text{τροφοδοσίας/pulse}} = 30 \text{ mL}$$

$$\text{Pulses/day} = 5$$

$$V_{\text{αντιδραστήρα}} = 137 \text{ mL}$$

$$M_{\text{lvss}} = 2,16 \text{ gVSS/L}$$

$$\frac{F}{M} = \frac{\frac{V_{\text{τροφοδοσίας}}}{\text{pulse}} \left(\frac{L}{\text{pulse}}\right) * n \left(\frac{\text{pulses}}{\text{day}}\right) * \text{COD}_{\text{τροφοδοσίας}} \left(\frac{g}{L}\right)}{V_{\text{αντιδραστήρα}} (L) * m_{\text{lvss}} \left(\frac{g}{L}\right)} \quad (5)$$

Πρόέκυψε ότι η τροφοδοσία του αντιδραστήρα fed-batch θα έπρεπε να ήταν ίση με 671 mgCOD/L. Καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος, γινόταν μέτρηση του DO. Η ελάχιστη τιμή που παρατηρήθηκε στον αντιδραστήρα fed-batch ήταν ίση με 0,59 mg/L (Πίνακας 58), αρκετά μικρότερη σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα. Το γεγονός αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί από τη μεγαλύτερη συγκέντρωση βιομάζας στον fed-batch αντιδραστήρα. Η ανώτατη τιμή του DO είναι φυσιολογική για ένα διάλυμα στο οποίο δεν υπάρχει βιολογική λειτουργία (άρα και κατανάλωση τροφής).

Πίνακας 58 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 7ου πειράματος

Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	7,3
Feeding	1	5,95
	1,3	4,53
	2	3,5
	2,22	1,53
	4	0,7
	5,4	0,6

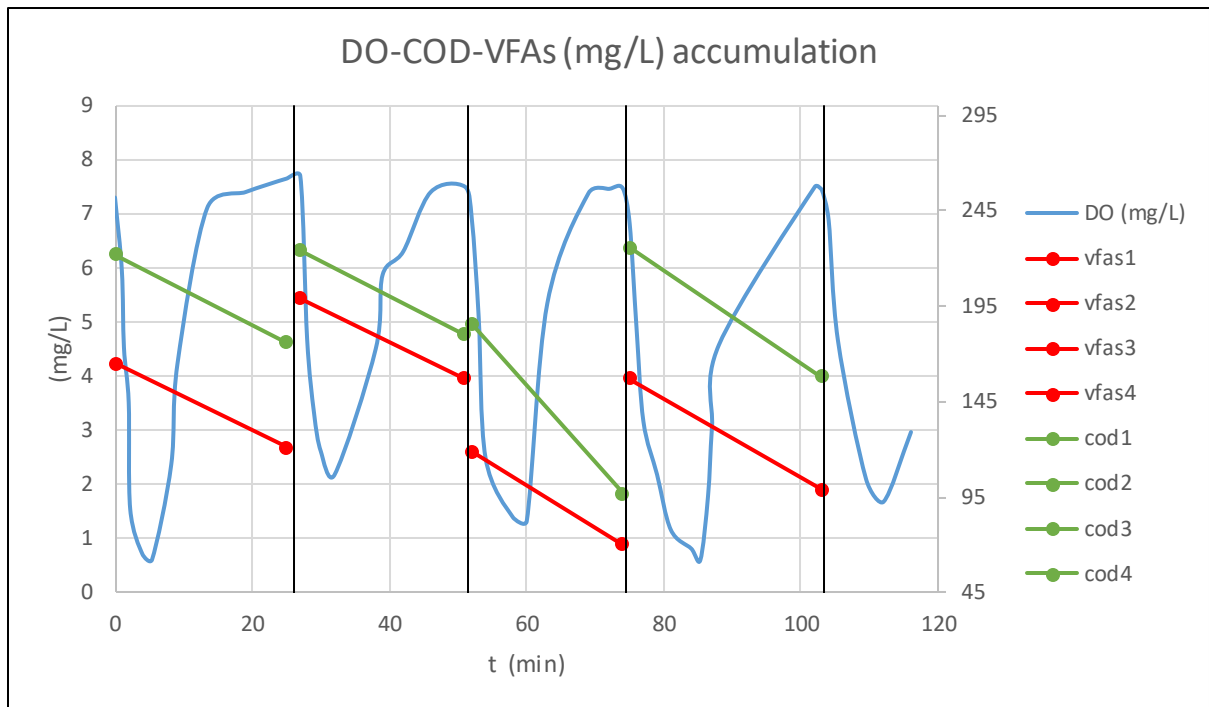
	8,2	2,36
	9,1	4,22
	13,45	7,11
	19	7,4
	25	7,65
Feeding	27	7,7
	28	4,68
	29	3,32
	30	2,6
	32	2,17
	38	4,5
	39	5,87
	42	6,3
	46	7,4
	51	7,5
Feeding	52	6,9
	53	5,09
	54	2,48
	58	1,38
	60	1,31
	63	5,34
	69	7,38
	72	7,46
	74	7,47
Feeding	75	6,82
	76	4,89
	77	3,16
	79	2,17
	81	1,15
	84	0,8
	85,3	0,59
	86,42	1,77
	87	3,05
	88	4,57
	102	7,5
	103	7,44
Feeding	104	6,88
	105,35	4,66
	109,45	2,09
	112	1,67
	116	2,96
DO min		0,59
DO max		7,7

Στον Πίνακα 59 παρουσιάζεται η ανάλυση της συγκέντρωσης άνθρακα στον αντιδραστήρα σε κάθε τροφοδοσία. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε τροφοδοσία λαμβάνονταν δύο δείγματα από τον αντιδραστήρα fed-batch. Το ένα δείγμα με το που γινόταν η τροφοδοσία, και το 2^ο όταν η συγκέντρωση του DO ήταν σταθερή και ίση με 7,5 mg/L για περίπου 5 min. Η κατανάλωση του COD σε κάθε τροφοδοσία είναι κατά μέσο όρο 30%. Στο Διάγραμμα Νο 28 φαίνεται η κατανάλωση άνθρακα τόσο ως COD όσο και ως VFAs, καθώς και η συγκέντρωση του DO κατά τη διάρκεια της συσσώρευσης PHAs.

Η παραγωγή PHA ήταν ίση με 3% και το PHA productivity, που υπολογίζει την παραγωγή του PHA σε σχέση με την ενεργό βιομάζα (X), είναι ίσο με 0,031 mgPHA/mgX, περίπου ίσα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το 3ο πείραμα που είχε επίσης COD=700 mgCOD/L στην τροφοδοσία. Και σε αυτήν την περίπτωση το αποτέλεσμα αυτού του πειράματος επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι για να αυξηθεί η παραγωγή PHA, θα πρέπει η ποσότητα της τροφοδοσίας να είναι μικρή (χαμηλό COD). Ο Πίνακας 60 παρουσιάζει αναλυτικά τις μετρήσεις που έγιναν μετά την εξαγωγή του PHA, προκειμένου να υπολογιστεί το ποσοστό του σε σχέση με τη βιομάζα.

Πίνακας 59 : Ανάλυση του COD και των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 7ου πειράματος

	Δείγμα	t(min)	VFAs (mg/L)	COD (mg/L)	Κατανάλωση COD (mgCOD)	Κατανάλωση COD (%)
1η τροφοδοσία	1	0	165	222	6,3	20,72
	2	25	121	176		
2η τροφοδοσία	3	27	199	224	6,03	19,64
	4	51	157	180		
3η τροφοδοσία	5	52	119	186	12,2	47,85
	6	74	70	97		
4η τροφοδοσία	7	75	157	226	9,31	30,09
	8	103	99	158		
					Average value	Average value
					8,46	29,58



Διάγραμμα 28 : DO, COD, VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 7ου πειράματος

Πίνακας 60 : Αποτελέσματα από την εξαγωγή ΠΥΑ στο 7ο πείραμα

PHA productivity		
Petri dish mass	104,595	g
Petri dish plus PHA mass	104,6039	g
PHA mass	8,9	mg
VSS	2,16	g/L
V fed batch reactor	0,137	L
VSS mass	295,92	mg
Xa mass	287,02	mg
PHA productivity	0,031	mg PHA/mg X

8ο πείραμα

COD τροφοδοσίας = 800 mg/L, HRT = 1 day, COD:N:P (mmol) = 100:5:0,5

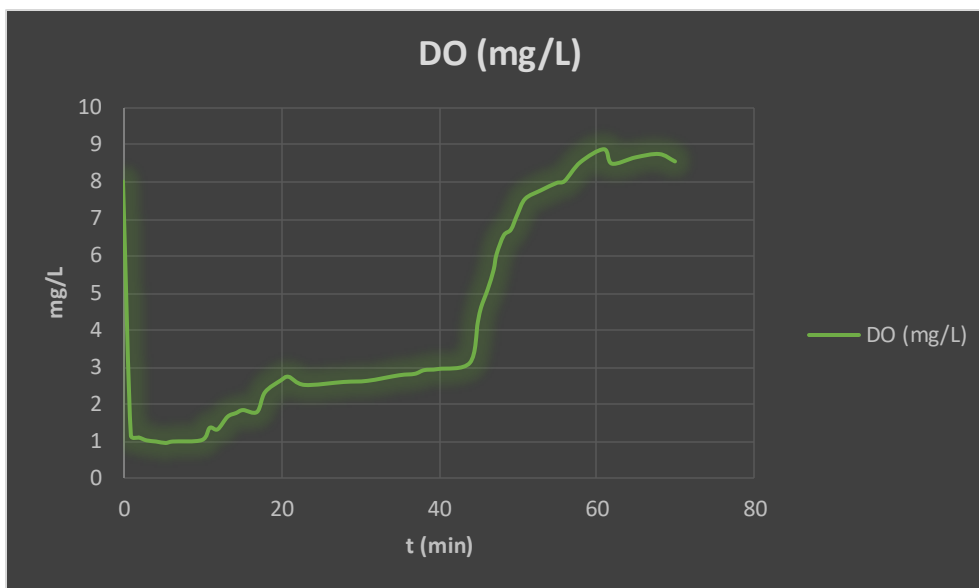
Κατανάλωση Οξυγόνου

Στο 8ο πείραμα η συγκέντρωση του COD στην τροφοδοσία επιλέχθηκε ίση με 800 mg/L που είναι και η μεγαλύτερη τιμή για το COD που θα εξεταστεί. Επίσης για τα πειράματα 7 και 8 αποφασίστηκε να μειωθεί και η αναλογία COD:N:P σε 100:5:0,5 mmol με σκοπό την

ελαχιστοποίηση της συγκέντρωσης του αζώτου και του φωσφόρου στον SBR αντιδραστήρα. Ομοίως με τα προηγούμενα πειράματα, η τροφοδοσία στον αντιδραστήρα SBR διήρκεσε 15 min. Το συνθετικό υπόστρωμα αποτελείτο από οξικό νάτριο, χλωριούχου αμμώνιο, δισόξινο φωσφορικό κάλιο, και ελάχιστες ποσότητες μετάλλων και ιχνοστοιχείων. Η συγκέντρωση του DO ελάχιστη τιμή της ήταν 0,3 mg/L ωστόσο σε γενικές γραμμές δεν κατέβηκε κάτω από το 0,6, ενώ φαίνεται ότι αρχίζει να αυξάνεται ξανά αισθητά από το 30^ο min (1,6 mg/L). Η φάση feast διήρκεσε σχεδόν 1 h, και κατά τη φάση famine η συγκέντρωση του DO ήταν σε αναμενόμενα και φυσιολογικά επίπεδα, από 5 mg/L και διαρκώς αυξανόμενη, έως και 8. mg/L Ο Πίνακας Νο 61 και το Διάγραμμα Νο 29 αποτυπώνουν την κατανάλωση του οξυγόνου εντός του SBR κατά τη διάρκεια του 8ου πειράματος.

Πίνακας 61 : Μέτρηση DO στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 8ο πείραμα

Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	8
Feeding	1	6,7
Feeding	2	3,34
Feeding	2,5	2,05
Feeding	3,3	0,82
Feeding	5,3	0,7
Feeding	6,24	0,67
Feeding	10	0,3
Feeding	12	0,61
15min feeding	15	0,59
Aeration & Agitation	27	0,54
Aeration & Agitation	30	1,6
Aeration & Agitation	31	2,69
Aeration & Agitation	33	4
Aeration & Agitation	34	4,7
Aeration & Agitation	35	5
Aeration & Agitation	36	5,28
Aeration & Agitation	38	5,75
Aeration & Agitation	39	6
Aeration & Agitation	40	6,15
Aeration & Agitation	40,5	6,3
Aeration & Agitation	42	6,5
Aeration & Agitation	45	6,77
Aeration & Agitation	48	6,95
Aeration & Agitation	50	7,02
Aeration & Agitation	55	7,5



Διάγραμμα 29 : Συγκέντρωση DO σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR για το 8ο πείραμα

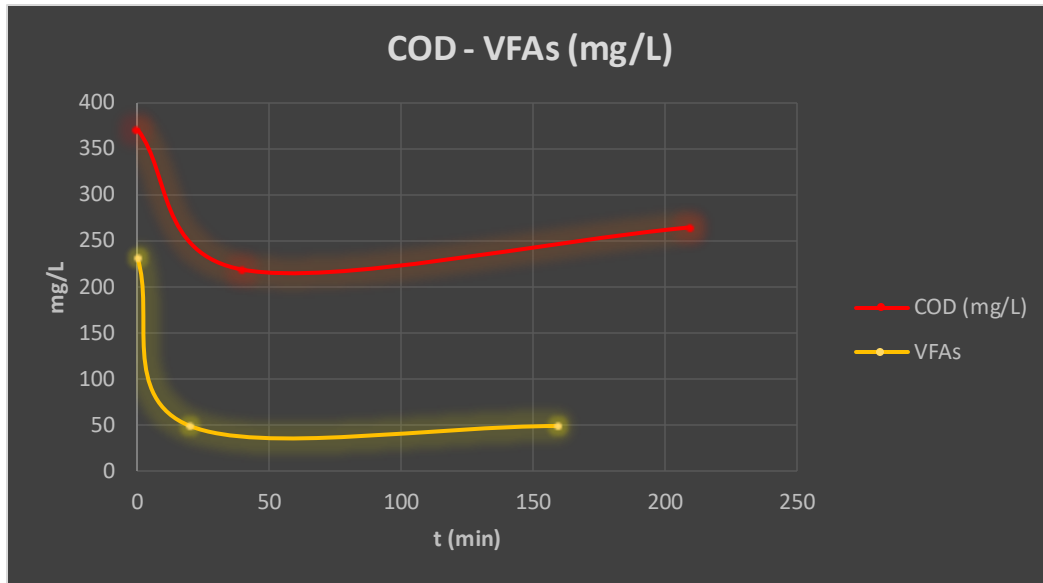
Κατανάλωση άνθρακα, αζώτου, και φωσφόρου

Στον Πίνακα Νο 62 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις COD, VFAs, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ των δειγμάτων του αντιδραστήρα SBR, τα οποία λήφθηκαν σε διαφορετικές χρονικές στιγμές κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου. Εν συντομία, στην 1^η στήλη αναγράφεται ονομαστικά η παράμετρος που αναλύθηκε, στη 2^η στήλη η τιμή που προέκυψε για κάθε παράμετρο από τη φασματοφωτομετρική ανάλυση, στην 3^η στήλη η αραιώση κάθε δείγματος πριν την ανάλυση στο φασματοφωτόμετρο, και στην 4^η στήλη, που είναι και η σημαντικότερη, αναγράφεται η τελική τιμή της κάθε παραμέτρου. Όσον αφορά στην τροφοδοσία, η 4^η στήλη περιέχει τις συγκεντρώσεις των παραμέτρων της τροφοδοσίας εντός του αντιδραστήρα SBR. Δηλαδή, οι τιμές που προέκυψαν στην 4^η στήλη, είναι πολλαπλασιασμένες με τον όγκο της τροφοδοσίας του κύκλου (0,4 L) και διαιρεμένες με τον όγκο του αντιδραστήρα (1,6 L).

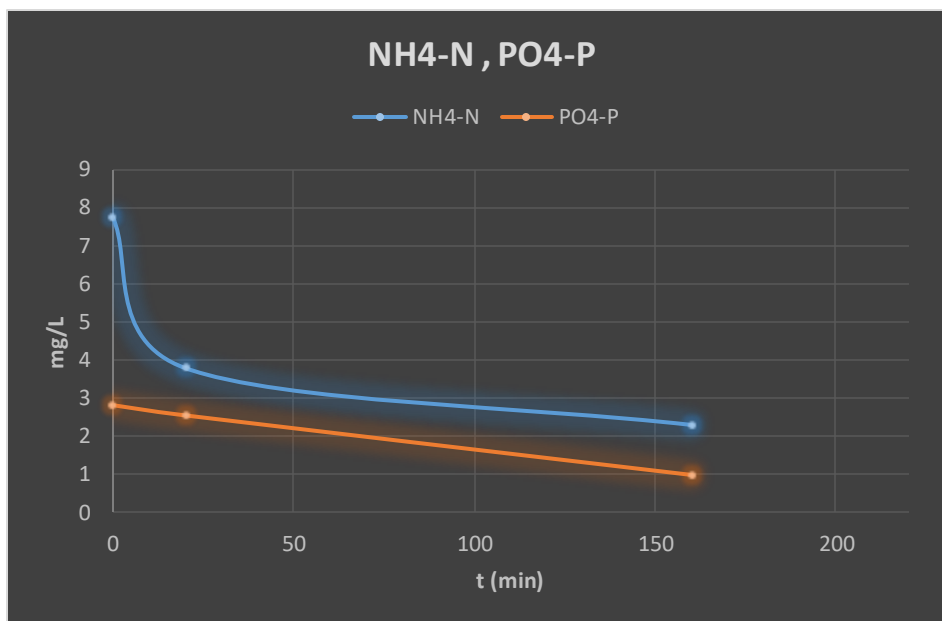
Η συγκέντρωση της βιομάζας στον αντιδραστήρα ήταν ίση με 3,46 gVSS/L, δηλαδή αυξημένη σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα που ήταν και αυτό που θέλαμε να πετύχουμε. Για τροφοδοσία ίση με 800 mgCOD/L (775 mgCOD/L φασματοφωτομετρική τιμή), προέκυψε ότι το COD εντός του SBR θα ήταν ίσο με 194 mg/L. Επομένως, η συγκέντρωση του COD στο τέλος της τροφοδοσίας, ομοίως με τα προηγούμενα πειράματα, είναι ίση με 194 mg/L + 176 mg/L = 370 mg/L. Ομοίως ισχύει και για τις συγκεντρώσεις των VFAs, $\text{NH}_4\text{-N}$, και $\text{PO}_4\text{-P}$. Παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του άνθρακα στο τέλος της φάσης feast, όπως επίσης και του αζώτου και του φωσφόρου. Η συνολική κατανάλωση του COD στον αντιδραστήρα SBR ήταν περίπου 29%, των VFAs 78%, και του αζώτου 70%. Οι τιμές αυτές αποτυπώνονται στον Πίνακα 63. Στα Διαγράμματα 30 και 31 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των COD, VFAs, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ που αναλύθηκαν κατά την παρακολούθηση του κύκλου του 8ου πειράματος.

Πίνακας 62 : Τιμές COD, VFAs, NH₄-N, PO₄-P στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου στο 8ο πείραμα

Αρχική τροφοδοσία			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
COD	775	1	193,75
NH ₄ -N	0,15	10	0,38
VFAs	727	1	181,75
PO ₄ -P	0,28	3	0,21
Δείγμα πριν την έναρξη του κύκλου (1ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	176	1	176
NH ₄ -N	0,74	10	7,4
PO ₄ -P	0,87	3	2,61
VFAs	50	1	50
Δείγμα στα 40 min (2ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	218	1	218
NH ₄ -N	0,38	10	3,8
PO ₄ -P	0,85	3	2,55
VFAs	50	1	50
Δείγμα στις 3h και 30 min (3ο δείγμα)			
Παράμετρος (mg/L)	Φασματοφωτομετρική τιμή	Αραίωση	Τελική τιμή (mg/L)
dCOD	264	1	264
NH ₄ -N	0,23	10	2,3
PO ₄ -P	0,33	3	0,99
VFAs	50	1	50
TSS (g/L)			4,22
VSS (g/L)			3,46



Διάγραμμα 30 : Συγκέντρωση COD και VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 8ου πειράματος



Διάγραμμα 31 : Συγκέντρωση NH₄-N και PO₄-P σε συνάρτηση με το χρόνο στον αντιδραστήρα SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 8ου πειράματος

Πίνακας 63 : Κατανάλωση του COD, των VFAs, του NH₄-N, και του PO₄-P εντός του SBR κατά την παρακολούθηση ενός κύκλου του 8ου πειράματος

Percentages of Consumption	%
COD	28,60
VFAs	78,43
NH ₄ -N	70,4

PO ₄ -P	64,89
--------------------	-------

Συσσώρευση ΠΥΑ

Οι παράμετροι λειτουργίας των δύο αντιδραστήρων, του SBR και του fed-batch, συνδέονται μεταξύ τους μέσω του λόγου F/M (food to microorganisms). Ο λόγος αυτός στον αντιδραστήρα SBR ήταν ίσος με 0,22. Επομένως, πρέπει ο ίδιος λόγος να ισχύει και στον αντιδραστήρα fed-batch. Δεδομένης της εξίσωσης 5 και ορίζοντας τις εξής παραμέτρους:

$$V_{\text{τροφοδοσίας/pulse}} = 30 \text{ mL}$$

$$\text{Pulses/day} = 5$$

$$V_{\text{αντιδραστήρα}} = 137 \text{ mL}$$

$$M_{\text{lvss}} = 3,46 \text{ gVSS/L}$$

$$\frac{F}{M} = \frac{V_{\text{τροφοδοσίας}} \left(\frac{L}{\text{pulse}}\right) * n \left(\frac{\text{pulses}}{\text{day}}\right) * \text{COD}_{\text{τροφοδοσίας}} \left(\frac{g}{L}\right)}{V_{\text{αντιδραστήρα}} (L) * m_{\text{lvss}} \left(\frac{g}{L}\right)} \quad (5)$$

Προέκυψε ότι η τροφοδοσία του αντιδραστήρα fed-batch θα έπρεπε να ήταν ίση με 695 mgCOD/L. Καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος, γινόταν μέτρηση του DO. Η ελάχιστη τιμή που παρατηρήθηκε στον αντιδραστήρα fed-batch ήταν ίση με 0,75 mg/L (Πίνακας 64). Η ανώτατη τιμή του DO είναι φυσιολογική, για ένα διάλυμα στο οποίο δεν υπάρχει βιολογική λειτουργία (άρα και κατανάλωση τροφής).

Πίνακας 64 : Συγκέντρωση DO στον αντιδραστήρα fed-batch κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 8ου πειράματος

Ανάλυση DO		
Description	Time (min)	DO (mg/L)
	0	8,07
Feeding	1	6,67
	2	4,5
	4	3,05
	5	1,81
	10	0,75
	11	1,38
	11,2	2,36
	11,32	3,32
	12,37	5,44
	14,3	6,92

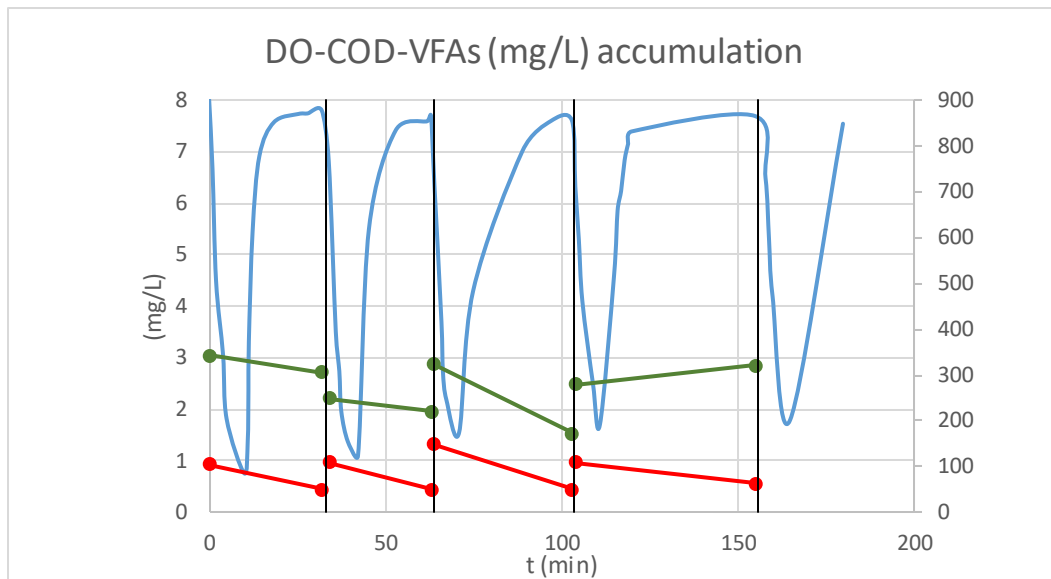
	18,45	7,58
	25,4	7,74
	28	7,75
	32	7,81
Feeding	34	6,82
	36	3,5
	37	2,74
	37,55	1,96
	39,4	1,37
	42,3	1,09
	45,4	5,5
	53	7,42
	62	7,6
	63	7,71
Feeding	64	6,36
	66	3,7
	66,4	2,75
	67,4	2,18
	71	1,54
	75	4,3
	89	7,02
	97	7,6
	103	7,62
Feeding	104	6,33
	105	5,3
	106	4,1
	109	2,5
	111	1,7
	115	4,6
	116	5,86
	117	6,24
	118	6,84
	119	7,16
	120	7,4
	155	7,7
Feeding	158	6,5
	159	5,3
	160	4,2
	165	1,79
	180	7,55
DO min		0,75
DO max		8,07

Στον Πίνακα 65 παρουσιάζεται η ανάλυση της συγκέντρωσης άνθρακα στον αντιδραστήρα σε κάθε τροφοδοσία. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε τροφοδοσία, λαμβάνονταν δύο δείγματα από τον αντιδραστήρα fed-batch. Το ένα δείγμα με το που γινόταν η τροφοδοσία, και το 2^ο όταν η συγκέντρωση του DO ήταν σταθερή και ίση με 7,5 mg/L για περίπου 5 min. Η κατανάλωση του COD σε κάθε τροφοδοσία είναι κατά μέσο όρο 23%. Στο Διάγραμμα No 32 φαίνεται η κατανάλωση άνθρακα τόσο ως COD όσο και ως VFAs, καθώς και η συγκέντρωση του DO κατά τη διάρκεια της συσσώρευσης PHAs.

Η παραγωγή PHA ήταν ίση με 2,5% και το PHA productivity, που υπολογίζει την παραγωγή του PHA σε σχέση με την ενεργό βιομάζα (X), είναι ίσο με 0,015 mgPHA/mgX. Επιβεβαιώνεται για ακόμη ένα πείραμα ότι όσο αυξάνεται το COD στην τροφοδοσία του SBR, να μην αυξάνεται σημαντικά η συγκέντρωση της βιομάζας αλλά ελαττώνεται η παραγωγή του PHA. Ο Πίνακας 66 παρουσιάζει αναλυτικά τις μετρήσεις που έγιναν μετά την εξαγωγή του PHA, προκειμένου να υπολογιστεί το ποσοστό του σε σχέση με τη βιομάζα.

Πίνακας 65 : Ανάλυση του COD και των VFAs για κάθε τροφοδοσία κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 8ου πειράματος

	Δείγμα	t(min)	VFAs (mg/L)	COD (mg/L)	Κατανάλωση COD (mgCOD)	Κατανάλωση COD (%)
1η τροφοδοσία	1	0	105	342	4,93	10,53
	2	32	50	306		
2η τροφοδοσία	3	34	109	248	3,83	11,29
	4	63	50	220		
3η τροφοδοσία	5	64	149	324	20,82	46,91
	6	103	50	172		
4η τροφοδοσία	7	104	110	280	N.A.	N.A.
	8	155	64	322		
5η τροφοδοσία	9	158	167	236	Average value	Average value
					9,86	22,91



Διάγραμμα 32 : DO, COD, VFAs σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη συσσώρευση ΠΥΑ του 8ου πειράματος

Πίνακας 66 : Αποτελέσματα από την εξαγωγή ΠΥΑ στο 8ο πείραμα

PHA productivity		
Petri dish mass	104,595	g
Petri dish plus PHA mass	104,6019	g
PHA mass	6,9	mg
VSS	3,46	g/L
V fed batch reactor	0,137	L
VSS mass	474,02	mg
Xa mass	467,12	mg
PHA productivity	0,015	mg PHA/mg X

Συνολικός πίνακας αποτελεσμάτων

Πίνακας 67 : Συνολικός πίνακας αποτελεσμάτων

		1st experiment	2nd experiment	3rd experiment	4th experiment	5th experiment	6th experiment	7th experiment	8th experiment		
		COD=700 mg/L	COD= 500 mg/L	COD= 700 mg/L	COD= 600 mg/L	COD= 500 mg/L	COD= 400 mg/L	COD=700 mg/L	COD= 800 mg/L		
		HRT= 0,7 days	HRT= 0,7 days	HRT= 1 day	HRT= 1 day	HRT= 1 day	HRT= 1 day	HRT= 1 day	HRT = 1 day		
SBR	Operation parameters	Cycle length (hours)	5 h & 45 min	5 h & 45 min	5 h & 45 min	5 h & 45 min	5 h & 45 min	5 h & 45 min	5 h & 45 min	5 h & 45 min	
		Cycle length (min)	345 min	345 min	345 min	345 min	345 min	345 min	345 min	345 min	345 min
		Feast length	25 min	40 min	36 min	23 min	25 min	23 min	17 min	31 min	
		Famine length	320 min	305	309 min	322 min	320 min	322 min	328 min	314 min	
		Feast/Famine	0,08	0,13	0,12	0,07	0,08	0,07	0,05	0,09	
		Feast/cycle	0,07	0,12	0,10	0,06	0,07	0,06	0,05	0,09	
		V working	1,115 L	1,115 L	1,6 L	1,6 L	1,6 L	1,6 L	1,6 L	1,6 L	1,6 L
		Q (L/day)	1,6 L/d	1,6 L/d	1,6 L/d	1,6 L/d	1,6 L/d	1,6 L/d	1,6 L/d	1,6 L/d	1,6 L/d
		HRT (d)	0,7 days	0,70 days	1 day	1 day	1 day	1 day	1 day	1 day	1 day
		HRT (hours)	16,8 hours	16,8 hours	24 hours	24 hours	24 hours	24 hours	24 hours	24 hours	24 hours
		OLR mgCOD/(L* day)	1000	714	700	600	500	400	700	800	
		V feeding/cycle	0,4 L/cycle	0,4 L/cycle	0,4 L/cycle	0,4 L/cycle	0,4 L/cycle	0,4 L/cycle	0,4 L/cycle	0,4 L/cycle	0,4 L/cycle
COD, N, P values in the feeding solution	COD theoretical	700 mg/L	500 mg/L	700 mg/L	600 mg/L	500 mg/L	400 mg/L	700 mg/L	800 mg/L		
	VFAs theoretical	660 mg/L	470 mg/L	660 mg/L	560 mg/L	470 mg/L	370 mg/L	660 mg/L	776 mg/L		
	NH ₄ -N theoretical	40 mg/L	22 mg/L	40 mg/L	28 mg/L	22 mg/L	18 mg/L	15 mg/L	17,5 mg/L		
	PO ₄ -P theoretical	9 mg/L	4,7 mg/L	9 mg/L	6 mg/L	4,7 mg/L	3,9 mg/L	3,4 mg/L	3,9 mg/L		
	COD: N: P (mmol)	100:10:01	100:10:01	100:10:01	100:10:01	100:10:01	100:10:01	100:5:0,5	100:5:0,5		
	COD analysis	662 mg/L	493 mg/L	661 mg/L*	556 mg/L	563 mg/L	380 mg/L*	742 mg/L	775 mg/L		
	VFAs analysis	721 mg/L	577 mg/L	620 mg/L	474 mg/L	500 mg/L	357 mg/L	294 mg/L	727 mg/L		
	NH ₄ -N analysis	44,8 mg/L	21,4 mg/L	21,4 mg/L	21,7 mg/L	10,1 mg/L	12,1 mg/L	1,69 mg/L	0,375 mg/L		
	PO ₄ -P analysis	12,21 mg/L	8,55 mg/L	5,88 mg/L	6,99 mg/L	6,93 mg/L	3,63 mg/L	0 mg/L	0,21 mg/L		

Results of the ADF system in the SBR	COD, N, P, VFAs mass values that are added in the SBR	COD _{feeding/cycle}	264,8 mg/cycle	197,2 mg/cycle	264,4 mg/cycle	222,4 mg/cycle	225,2 mg/cycle	152 mg/cycle	296,8 mg/cycle	310 mg/cycle	
		VFAs _{feeding/cycle}	288,4 mg/cycle	230,8 mg/cycle	248 mg/cycle	189,6 mg/cycle	200 mg/cycle	142,8 mg/cycle	117,6 mg/cycle	291 mg/cycle	
		NH ₄ -N _{feeding/cycle}	17,92 mg/cycle	8,56 mg/cycle	8,56 mg/cycle	8,68 mg/cycle	4,04 mg/cycle	4,84 mg/cycle	0,676 mg/cycle	0,6 mg/cycle	
		PO ₄ -P _{feeding/cycle}	4,9 mg/cycle	3,42 mg/cycle	2,4 mg/cycle	2,796 mg/cycle	2,8 mg/cycle	1,45 mg/cycle	0 mg/cycle	0,336 mg/cycle	
		COD _{feeding/day}	1059,2 mg/day	788,8 mg/day	1057,6 mg/day	889,6 mg/day	900,8 mg/day	608 mg/day	1187,2 mg/day	1240 mg/day	
		VFAs _{feeding/day}	1153,6 mg/day	923,2 mg/day	992 mg/day	758,4 mg/day	800 mg/day	571,2 mg/day	470,4 mg/day	1163,2 mg/day	
		NH ₄ -N _{feeding/day}	71,68 mg/day	34,24 mg/day	34,24 mg/day	34,72 mg/day	16,16 mg/day	19,36 mg/day	2,704 mg/day	2,4 mg/day	
		PO ₄ -P _{feeding/day}	19,5 mg/day	13,68 mg/day	9,4 mg/day	11,184 mg/day	11 mg/day	5,8 mg/day	0 mg/day	1,344 mg/day	
	COD after feeding per cycle (SBR)	237,49 mg/L	176,86 mg/L	165,25 mg/L	139 mg/L	140,75 mg/L	95 mg/L	185,5 mg/L	193,75 mg/L		
	VFAs after feeding per cycle (SBR)	258,65 mg/L	207 mg/L	155 mg/L	118,5 mg/L	125 mg/L	89,25 mg/L	73,5 mg/L	181,75 mg/L		
	NH ₄ -N after feeding per cycle (SBR)	16,07 mg/L	7,68 mg/L	5,35 mg/L	5,425 mg/L	2,5 mg/L	3,025 mg/L	0,42 mg/L	0,375 mg/L		
	PO ₄ -P after feeding per cycle (SBR)	4,38 mg/L	3,07 mg/L	1,47 mg/L	1,75 mg/L	1,73 mg/L	0,9 mg/L	0 mg/L	0,21 mg/L		
	TSS	5,21 g/L	2,37 g/L	2,31 g/L	2,17 g/L	1,24 g/L	1,35 g/L	2,92 g/L	4,26 g/L		
	VSS	1,75 g/L	2 g/L	2,03 g/L	1,27 g/L	1,17 g/L	1,2 g/L	2,16 g/L	3,46 g/L		
	COD _{consumed/cycle}	21,26%	48,61%	55,82%	47,71%	49,96%	44,21%	44,50%	28,60%		
	VFAs _{consumed/cycle}	58,20%	79,31%	69,20%	71,35%	50,61%	64,09%	34,38%	78,43%		
	NH ₄ -N _{consumed/cycle}	56,05%	49%	57,2%	65,80%	30,70%	56,80%	89,18%	70,42%		
	PO ₄ -P _{consumed/cycle}	54,16%	36,61%	11,50%	34,30%	24,92%	24,35%	0%	64,89%		
	F/M	0,54	0,35	0,33	0,37	0,48	0,32	0,34	0,22		
Fed Batch	Operation parameters in the fed-batch	F/M	0,54	0,35	0,33	0,37	0,48	0,32	0,34	0,22	
		Number of feedings	5	8	8	5	5	5	5	5	
		V working	180 mL	170 mL	130 mL	137 mL	137 mL	130 mL	137 mL	137 mL	
		V feeding	30 mL	20 mL	30 mL	30 mL	30 mL	30 mL	30 mL	30 mL	
		V sludge	150 mL	150 mL	100 mL	107 mL	107 mL	100 mL	107 mL	107 mL	
		MLVSS	0,875 g/L	1 g/L	2,03 g/L	1,5 g/L	1,17 g/L	1,2 g/L	2,16 g/L	3,46 g/L	
		Feeding in the fed-	VFAs feeding	468 mg/L	351 mg/L	338 mg/L	512 mg/L	479 mg/L	316 mg/L	591 mg/L	651 mg/L
			COD feeding	570 mg/L	372 mg/L	363 mg/L	507 mg/L	513 mg/L	333 mg/L	671 mg/L	695 mg/L
VFAs total feeding	70,2		56,16	81,12	76,8	71,85	47,4	88,65	97,65		

	COD total feeding	85,5	59,52	87,12	76,05	76,95	49,95	100,65	1112
	VFAs feeding/pulse	14,04	7,02	10,14	15,36	14,37	9,48	17,73	19,53
	COD feeding/pulse	17,1	7,44	10,89	15,21	15,39	9,99	20,13	278
	DO min	5,4 mg/L	4,8 mg/L	1 mg/L	5,38 mg/L	2,45 mg/L	4,21 mg/L	0,59 mg/L	0,75 mg/L
	DO max	7,65 mg/L	8,74 mg/L	8,43 mg/L	8,61 mg/L	8 mg/L	8,68 mg/L	7,7 mg/L	8,07 mg/L
Results of the fed-batch	PHA _{accumulation} / VSS		0,06%	2%	5,50%	10%	12%	3%	2,50%
	PHA _{productivity} (mg PHA/mg x)			0,02	0,051	0,106	0,158	0,031	0,015
	COD consumed (%)	48,67%	31%	58,42%	40,09%	47,16%	33,32%	29,58	22,91%

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : Συμπεράσματα

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία με θέμα «Εκλεκτική ανάπτυξη βιομάζας για παραγωγή βιοπολυμερών», αποτελεί μέρος Διδακτορικής Διατριβής και οι στόχοι της ήταν οι ακόλουθοι. Σε πρώτο στάδιο στόχος ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς βιομάζας από την Ψυτάλεια σε αντιδραστήρα SBR αλλάζοντας την ποσότητα άνθρακα και θρεπτικών συστατικών της τροφοδοσίας (διαφορετικά COD σε mg/L τροφοδοσίας και διαφορετικές αναλογίες COD:N:P). Για την επίτευξη του σκοπού αυτού μεταβαλλόταν και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα (HRT). Σε δεύτερο στάδιο στόχος ήταν η μέγιστη συσσώρευση ΠΥΑ (πολύ-υδρόξυ-αλκανεστέρων) στο εσωτερικό των βακτηριακών κυττάρων της βιομάζας σε fed-batch αντιδραστήρα, καθώς και η εξαγωγή του από αυτά. Για αυτούς τους δύο λόγους έγιναν 3 σειρές πειραμάτων όπου τα αποτελέσματα της κάθε μίας οδηγούσαν στην επιλογή των λειτουργικών παραμέτρων της επόμενης. Η πρώτη σειρά περιλάμβανε 2 πειράματα (HRT=0,7 ημέρες ή 16,8 ώρες , COD:N:P = 100:10:1 , COD₁=700 mg/L, COD₂=500 mg/L), η δεύτερη σειρά 4 πειράματα (HRT=1 ημέρα ή 24 ώρες , COD:N:P = 100:10:1 , COD₃=700 mg/L, COD₄=600 mg/L, COD₅=500 mg/L, COD₆=400 mg/L) ενώ η τρίτη σειρά αποτελούνταν από 2 πειράματα (HRT=1 ημέρα ή 24 ώρες , COD:N:P = 100:5:0,5 , COD₇=700 mg/L, COD₈=800 mg/L). Το υπόστρωμα της τροφοδοσίας αποτελούνταν από CH₃COONa (πηγή άνθρακα) και στον SBR και στον fed-batch αντιδραστήρα ενώ για τον SBR αντιδραστήρα το υπόστρωμα περιείχε και NH₄Cl (πηγή αζώτου) και KH₂PO₄ (πηγή φωσφόρου). Στον fed-batch αντιδραστήρα επιθυμείται ο περιορισμός κάποιων θρεπτικών συστατικών (αζώτου και φωσφόρου). Από τις αναλύσεις λοιπόν στα δείγματα που λαμβάνονταν σε κάθε πείραμα τόσο από τον SBR όσο και από τον fed-batch αντιδραστήρα, προέκυψαν τα αποτελέσματα σύμφωνα με τα οποία προκύπτει ότι ο συνδυασμός εκείνος των παραμέτρων που είχε ως αποτέλεσμα την μεγαλύτερη παραγωγή ΠΥΑ (12%) από όλα τα πειράματα, είναι ο ακόλουθος: HRT=1 ημέρα, COD=400 mg/L, COD:N:P=100:10:1. Πιο συγκεκριμένα συμπεραίνονται τα παρακάτω.

Τα πρώτα δύο πειράματα διήρκεσαν περίπου έναν (1) μήνα και στόχο είχαν τον εγκλιματισμό της βιομάζας στον αντιδραστήρα SBR και την παρακολούθηση κατανάλωσης της τροφής στον fed-batch αντιδραστήρα. Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα SBR ήταν HRT= 16,8 ώρες (0,7 ημέρες), και το ποσοστό COD:N:P ήταν ίσο με 100:10:1.

Στο 1ο πείραμα, στο οποίο η αρχική τροφοδοσία ήταν ίση με 700 mgCOD/L, η κατανάλωση του COD στον SBR ήταν περίπου ίση με 20%, ενώ η κατανάλωση του NH₄-N και του PO₄-P ήταν ίση με 50%. Στο 2ο πείραμα, που η αρχική τροφοδοσία ορίστηκε ίση με 500 mg COD/L, η κατανάλωση του άνθρακα (COD) στον SBR σχεδόν διπλασιάστηκε σε σχέση με το 1^ο πείραμα, ενώ η κατανάλωση του αζώτου και του φωσφόρου μειώθηκε κατά 10% περίπου. Η μείωση της συγκέντρωσης στην τροφοδοσία, δεν οδήγησε σε μεγαλύτερη κατανάλωση θρεπτικών συστατικών, βελτίωσε όμως σημαντικά την κατανάλωση του άνθρακα. Στο 1ο πείραμα (COD_{τροφοδοσίας}= 700 mg/L), δεν μετρήθηκε η ποσότητα του PHA που παράχθηκε λόγω πρακτικών δυσκολιών, όμως υπολογίστηκε ότι κατά τη διάρκεια των πέντε (5) ωρών

που διήρκεσε η συσσώρευση του PHA, καταναλώθηκε το 48% του COD που τροφοδοτήθηκε στον αντιδραστήρα, ποσοστό διπλάσιο από εκείνο που καταναλώθηκε για το ίδιο πείραμα στον αντιδραστήρα SBR. Αντίθετα, στο 2ο πείραμα ($COD_{\text{τροφοδοσίας}}=500 \text{ mg/L}$), και παρά το γεγονός ότι η κατανάλωση στον SBR ήταν αυξημένη σε σχέση με το 1ο πείραμα, στον fed-batch αντιδραστήρα η κατανάλωση του COD ήταν ίση με 31%. Πιθανόν αυτό συνέβη διότι στο 1ο πείραμα, ο fed-batch αντιδραστήρας ήταν λιγότερο εμπλουτισμένος με συσσωρευτές PHAs και άρα η συσσώρευση του PHA δεν ήταν το κυρίαρχο φαινόμενο. Επίσης, με τη μεταφορά της βιομάζας από τον SBR, υπήρχε και μεταφορά ποσοτήτων θρεπτικών συστατικών, που πιθανόν κατά το 1ο πείραμα κατέστησαν την ανάπτυξη της βιομάζας ως κυρίαρχο φαινόμενο στον fed-batch αντιδραστήρα, το οποίο δεν ήταν επιθυμητό, μπορεί όμως να συμβεί σε πειραματικό πλαίσιο. Στο 2ο πείραμα η παραγωγή του PHA ήταν αρκετά μικρή, ίση με 0,06%.

Στόχος της επόμενης ομάδας πειραμάτων ήταν αρχικά η μεγιστοποίηση της κατανάλωσης της τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα SBR καθώς και η αύξηση της παραγωγής PHA στον αντιδραστήρα fed-batch. Για να επιτευχθεί μεγαλύτερη απομάκρυνση άνθρακα και θρεπτικών συστατικών στον SBR, στην ομάδα των πειραμάτων 3 έως 6, αυξήθηκε ο HRT, δηλαδή η παραμονή του υγρού της τροφοδοσίας εντός του SBR. Επομένως, η βακτηριακή καλλιέργεια είχε περισσότερο χρόνο να καταναλώσει την τροφή. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν για υδραυλικό χρόνο παραμονής ίσο με 1 ημέρα (24 ώρες). Στο 3ο πείραμα η τροφοδοσία ήταν ίση με 700 mgCOD/L , στο 4ο ίση με 600 mgCOD/L , στο 5ο ίση με 500 mgCOD/L , και στο 6ο ίση με 400 mgCOD/L . Για όλα τα πειράματα (1ο έως 6ο) ίσχυε η εξής αναλογία άνθρακα-θρεπτικών συστατικών: $COD:N:P = 100:10:1$ (mmol). Κάθε πείραμα διαρκούσε περίπου 2 εβδομάδες, επομένως η δεύτερη σειρά πειραμάτων διήρκεσε περίπου 2 μήνες.

Ως προς τη συμπεριφορά της βιομάζας στον SBR, και στα 4 πειράματα (3ο έως 6ο), κατανάλωνε περίπου το 50% του COD της τροφοδοσίας. Η μικρότερη κατανάλωση άνθρακα παρατηρήθηκε στο 6ο πείραμα ($COD=400 \text{ mg/L}$), που ήταν ίση με 44%, ενώ η μεγαλύτερη κατανάλωση παρατηρήθηκε στο 3ο πείραμα ($COD=700 \text{ mg/L}$) και ήταν ίση με 55,8%. Η μέση κατανάλωση του αζώτου σε αυτά τα πειράματα ήταν ίση με 52,6% και η μέση κατανάλωση φωσφόρου ίση με 23,75%. Σε αυτή τη σειρά των πειραμάτων παρατηρήθηκε ως προς τον SBR, ότι ενώ αυξήθηκε ο χρόνος παραμονής της τροφοδοσίας στον SBR, και παράλληλα σε κάθε επόμενο πείραμα μειωνόταν η σύσταση της τροφοδοσίας, η κατανάλωση του COD, του αζώτου, και του φωσφόρου ήταν συνεχώς ίδια και περίπου ίση με 40-50%. Αυτό το τμήμα των πειραμάτων χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση στο μέλλον. Η συγκέντρωση της βιομάζας σε αυτά τα πειράματα ήταν ίση με 1 g/L .

Η κατανάλωση COD στον fed-batch αντιδραστήρα αυτών των πειραμάτων ήταν όμοια με εκείνη στον αντιδραστήρα SBR και ίση με 45% περίπου. Η μεγαλύτερη παραγωγή PHA παρατηρήθηκε για τη μικρότερη συγκέντρωση τροφοδοσίας ($COD=400 \text{ mg/L}$) και ήταν ίση με 12%, όπως επίσης και η παραγωγικότητα PHA που ήταν ίση με $0,158 \text{ gPHA/g}$ ενεργού βιομάζας. Γενικότερα, παρατηρήθηκε ότι όσο μικρότερη ήταν η αρχική τροφοδοσία, αυξανόταν η παραγωγή PHA. Για $COD_{\text{τροφοδοσίας}}=500 \text{ mg/L}$, η παραγωγή PHA ήταν ίση με 10%, για $COD=600 \text{ mg/L}$, ήταν ίση με 5,5% και για $COD=700 \text{ mg/L}$, ήταν ίση με 2%.

Προκειμένου να επιτευχθεί ακόμα μεγαλύτερη κατανάλωση COD στον αντιδραστήρα SBR, αλλά και μεγαλύτερη παραγωγή PHA, στην 3^η σειρά πειραμάτων αποφασίστηκε να προστεθεί μία υψηλή – σε σχέση με τα προηγούμενα πειράματα – τιμή COD, λόγω και της μείωσης που είχε παρατηρηθεί στο mlvss g/L της βιομάζας των προηγούμενων πειραμάτων, να διατηρηθεί ο υδραυλικός χρόνος παραμονής στην 1 ημέρα, και να υποδιπλασιαστεί η ποσότητα των θρεπτικών συστατικών στον αντιδραστήρα, λόγω συσσώρευσης αζώτου και φωσφόρου που είχε παρατηρηθεί σε προηγούμενα πειράματα στον SBR. Πιο συγκεκριμένα, κατά την 3^η σειρά πειραμάτων, πραγματοποιήθηκαν δύο (2) πειράματα, το 7ο και το 8ο. Στο 7ο, το COD τροφοδοσίας ήταν ίσο με 700 mg/L και στο 8ο ίσο με 800 mg/L. Και στις δύο τροφοδοσίες εφαρμόστηκε η εξής αναλογία: COD:N:P = 100:5:0,5. Παρατηρήθηκε μεγάλη διαφορά ως προς την κατανάλωση των θρεπτικών συστατικών στον SBR, καθώς από περίπου 50% που ήταν στις προηγούμενες σειρές πειραμάτων, η κατανάλωση αζώτου έφτασε το 80%, και του φωσφόρου στο 65%. Η μεγάλη αυτή διαφορά όμως δεν αποτυπώθηκε και στον fed-batch αντιδραστήρα, όπου στο 7ο πείραμα (COD= 700 mg/L), η παραγωγή PHA ήταν ίση με 3%, ενώ στο 8ο πείραμα (COD= 800 mg/L) ήταν ίση με 2,5%.

Από τη διεξαγωγή των τριών (3) σειρών πειραμάτων αποδείχθηκε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό PHA προέκυψε για COD= 400 mg/L, COD:N:P = 100:10:1, και HRT = 1 d, ενώ η καλύτερη απόκριση της βιομάζας στον SBR ήταν στο 8ο πείραμα για COD = 800 mg/L, HRT = 1d, και COD:N:P = 100:5:0,5.

Προοπτικές της έρευνας

Στο μέλλον και στα πλαίσια της βελτιστοποίησης των πειραμάτων της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, θα πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω η ποσότητα άνθρακα και θρεπτικών συστατικών στην τροφοδοσία. Αυτό γιατί μπορεί στο πλαίσιο των πειραμάτων της εργασίας να επετεύχθη ένα μέγιστο ποσοστό PHA 12%, ωστόσο το ποσοστό αυτό μπορεί να διπλασιαστεί έως και να τριπλασιαστεί καθώς μεγάλο ρόλο παίζει η ποσότητα των θρεπτικών συστατικών της τροφοδοσίας που εισέρχεται στον SBR, ώστε να επιτευχθεί και η μέγιστη ανάπτυξη της βιομάζας πριν την συσσώρευση. Επομένως θα πρέπει να μελετηθούν και άλλες συγκεντρώσεις COD και άλλα κλάσματα συγκεντρώσεων αζώτου και φωσφόρου. Επίσης μπορούν να διερευνηθούν και άλλοι υδραυλικοί χρόνοι παραμονής. Στο πλαίσιο των πειραμάτων της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας μελετήθηκαν 2 υδραυλικοί χρόνοι παραμονής, HRT=0,7 ημέρες και HRT=1 ημέρα, ενώ μπορούν να διερευνηθούν 2, 3 έως και 5 ημέρες ως προς το HRT.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η παρούσα Διπλωματική εργασία είναι μέρος μίας Διδακτορικής Διατριβής στην οποία πέραν της χρήσης οξικού νατρίου (CH₃COONa) για την εκλεκτική ανάπτυξη της βιομάζας αλλά και την παραγωγή PHA, θα χρησιμοποιηθεί σε κάποια φάση πραγματικό ζυμωμένο υγρό από τροφικά απόβλητα (food waste) του οποίου η σύσταση θα προσομοιωθεί στο 4^ο μας πείραμα στο οποίο αποδείχθηκε ότι προκύπτει και το μεγαλύτερο ποσοστό παραγόμενου PHA. Άρα λοιπόν θα γίνει μια σειρά πειραμάτων κατά

την οποία θα γίνει ζύμωση αποβλήτων φαγητού και το υγρό της ζύμωσης θα αποτελέσει τόσο την τροφοδοσία του SBR όσο και την τροφοδοσία του fed-batch.

Επιπλέον, ένας ακόμη τρόπος βελτίωσης των αποτελεσμάτων των παρόντων πειραμάτων είναι η αλλαγή του τρόπου ανάκτησης του PHA από τα βακτήρια. Η ανάκτηση του PHA έγινε με τον εξής τρόπο: απομάκρυνση του υγρού από την βιομάζα του fed-batch με φυγοκέντριση, λυοφιλίωση της βιομάζας ώστε να απομακρυνθεί όλο το νερό που παρεμποδίζει την εξαγωγή του PHA, χώνευση στον θερμοαντιδραστήρα για 1 μέρα περίπου με δεκαπλάσιο όγκο χλωροφορμίου ώστε να επιτευχθεί η διάχυση του PHA στο υγρό, απομάκρυνση του στερεού και προσθήκη κρύας μεθανόλης η οποία λειτουργώντας ως αντιδιαλύτης στερεοποιεί το PHA και σε συνδυασμό με την χαμηλή θερμοκρασία αυτό καθιζάνει. Ο τρόπος αυτός ανάκτησης του PHA ήταν αρκετά αποτελεσματικός ωστόσο απαιτούσε μεγάλη χρήση χημικών. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετοί ακόμη τρόποι ανάκτησης οι οποίοι μάλιστα δεν περιλαμβάνουν χρήση χημικών. Στο εργαστήριο για παράδειγμα υπάρχει ένα μηχάνημα Ultrasonication το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέρος της μεθόδου ανάκτησης PHA.

Τέλος μια σημαντική προοπτική στην παρούσα έρευνα είναι η αξιοποίηση του υγρού εξόδου του SBR (υγρό στο decanting). Από τις αναλύσεις στο υγρό στα δικά μας πειράματα προκύπτει ότι το υγρό αυτό περιέχει σημαντικές ποσότητες αζώτου και φωσφόρου και επομένως με μία περαιτέρω επεξεργασία μπορεί να αξιοποιηθεί για παράδειγμα ως λίπασμα για τα φυτά.

Βιβλιογραφία

2022. *a.European Bioplastics*. <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>.
2020. *Agro & Chemistry*. <https://www.agro-chemistry.com/news/corbion-and-total-to-build-first-world-scale-pla-plant-in-europe/>.
- Aguado J, Serrano DP, San Miguel G. 2006. *European Trends in the Feedstock Recycling*. Global NEST Journal 2006.
- Anderson AJ, Dawes EA. 1990. *Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates*. Microb Rev.
- Anjum, A., Zuber, M., Zia, K.M., Noreen, A., Anjum, M.N., Tabasum, S. 2016. «Microbial production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) and its copolymers: A review of recent advancements.»
- Averous, L., Pollet, E. 2012. «Chapter 2 Biodegradable Polymers.» Στο *Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology*.
2022. *b.European Bioplastics*. <https://www.europeanbioplastics.org/bioplastics/materials/biobased/>.
- Braunegg G, Lefebvre G, Genser KF. 1998. *Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: physiological and engineering aspects*. J Biotechnol.
- n.d. *British Plastics Federation*. <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/polyvinyl-alcohol-pvoh.aspx>.
- Bugnicourt E, Cinelli P, Lazzeri A, Alvarez V. 2014. *Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging*. Express Polym Lett 2014;8:791–808. doi:10.3144/expresspolymlett.2014.82.
2022. *c.European Bioplastics*. <https://www.european-bioplastics.org/market/>.
- Chek MF, Kim SY, Mori T, Arsad H, Samian MR, Sudesh K, et al. 2017. *Structure of polyhydroxyalkanoate (PHA) synthase PhaC from Chromobacterium sp. USM2, producing biodegradable plastics*. SciRep 2017;7. doi:10.1038/s41598-017-05509-4.
- Choi J, Lee SY. 1997. *Process analysis and economic evaluation for poly (3-hydroxybutyrate) production by fermentation*. Bioprocess Eng.
2022. *Coherent Market Insights*. <https://www.coherentmarketinsights.com/market-insight/biopolymers-market-2508>.
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., & Galloway, T. S. 2011. *Microplastics as contaminants in the marine environment: A review*. Marine Pollution Bulletin, 62(12), 2588–2597.
- Colombo B, Sciarria TP, Reis M, Scaglia B, Adani F. 2016. *Polyhydroxyalkanoates (PHAs) production from fermented cheese whey by using a mixed microbial culture*. Bioresour Technol 2016;218:692–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.024>.
- Colombo B, Sciarria TP, Reis M, Scaglia B, Adani F. 2021. «Production of polyhydroxyalkanoates from dephenolised and fermented olive mill wastewaters by employing a pure culture of *Cupriavidus necator* .» https://www.researchgate.net/publication/272564955_Production_of_polyhydroxyalkanoat

es_from_dephenolised_and_fermented_olive_mill_wastewaters_by_employing_a_pure_culture_of_Cupriavidus_necator.

- Daiger GT, Grady PL. 1982. *The dynamics of microbial growth on soluble substrates: a unifying theory*. Water Res 16:365–382.
- Duis, K., & Coors, A. 2016. *Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects*. Environmental Sciences Europe, 28(1), 2.
- Duque AF, Oliveira CSS, Carmo ITD, Gouveia AR, Pardelha F, Ramos AM, et al. 2014. *Response of a three-stage process for PHA production by mixed microbial cultures to feedstock shift: Impact on polymer composition*. N Biotechnol 2014;31:276–88. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2013.10.010>.
2022. *European Biopolymers Market*. <https://www.marketdataforecast.com/>.
2022. *Frontiers* . <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fbioe.2022.1061652/full#B10>.
2023. *Geneva Environment Network*. 13 November. <https://www.genevaenvironmentnetwork.org/resources/updates/plastic-production-and-industry/>.
- Ghosh, S., & Hasan, S.E. 2010. «Sanitary landfills. Environmental and engineering geology,3.» <http://www.eolss.net/sample-chapters/c09/e6-65-02-05.pdf>.
- Goodship, V. 2007. «Plastic recycling.» doi:10.3184/003685007X228748.
- Grothe E, Moo-Young M, Chisti Y. 1999. *Fermentation optimization for the production of poly(β -hydroxybutyric acid) microbial thermoplastic*. Enzyme Microb Technol.
- Gujer W, Henze M, Mino T, Van Loosdrecht MCM. 1999. *Activated sludge model no. 3*. Water Sci Technol .
- Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C., & Thiel, M. 2012. *Microplastics in the Marine Environment: A Review of the Methods Used for Identification and Quantification*. Environmental Science & Technology, 46(6),3060–3075.
- Hidayat Y.A., Kiranamahsa S., Zamal M.A. 2019. *A study of plastic waste management effectiveness in Indonesia industries*. AIMS Energy journal. doi:10.3934/energy.2019.3.350.
- J. Medeiros Garcia Alcântara, F. Distanto, G. Storti, D. Moscatelli, M. Morbidelli, and M. 2020. *Current trends in the production of biodegradable bioplastics: The case of polyhydroxyalkanoates*. Biotechnology Advances, vol. 42. doi:10.1016/j.biotechadv.2020.107582.
- Khatami, K., Perez-Zabaleta, M., Owusu-Agyeman, I., Cetecioglu, Z. 2021. «Waste to bioplastics: How close are we to sustainable polyhydroxyalkanoates production?»
- Klempetsani Stavroula, Malamis Simos, Haralambous Katherine-Joanne. 2020. *Polyhydroxyalkanoates (PHAs) from Household Food Waste: Research Over the Last Decade*. International Journal of Biotechnology and Bioengineering.
- Kniewel R, Lopez OR, Auxiliadora Prieto M. n.d. «Biogenesis of MediumChain-Length Polyhydroxyalkanoates n.d.» doi:10.1007/978-3-319-43676-0_29-1.

- Koller M, Niebelschütz H, Braunegg G. 2013. *Strategies for recovery and purification of poly[(R)-3-hydroxyalkanoates] (PHA) biopolyesters from surrounding biomass*. Eng Life Sci 2013;13:549–62. <https://doi.org/10.1002/ELSC.201300021>.
- Kourmentza, C., Plácido, J., Venetsaneas, N., Burniol-Figols, A., Varrone, C., Gavala, H.N., Reis, M.A.M. 2017. *Recent advances and challenges towards sustainable polyhydroxyalkanoate (PHA) production*.
- Laycock, B., Halley, P., Pratt, S., Werker, A., Lant, P. 2013. «The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates.»
- Lazarevic D., Aoustin E., Buclet N., Brandt N. 2010. *Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective*. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.resconrec.2010.09.014.
- Lee SY, Choi J. 1998. *Effect of fermentation performance on the economics of poly-(3-hydroxybutyrate) production by Alcaligenes latus*. Polym Degrad Stab.
- Lee, SY. 1996. *Plastic bacteria? Progress and prospects for polyhydroxyalkanoate production in bacteria*. Trends Biotechnol.
- Lemos PC, Serafim LS, Reis MAM. 2006. *Synthesis of polyhydroxyalkanoates from different short-chain fatty acids by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding*. J Biotech.
- Levantesi C, Serafim LS, Crocetti GR, Lemos PC, Rossetti S, Blackall. 2002. *Analysis of the microbial community structure and function of a laboratory scale enhanced biological phosphate removal reactor*. . Environ Microbiol 4:559–569.
- Luisa S. Serafim, Paulo C. Lemos, Maria G. E. Albuquerque, Maria A. M. Reiss. 2008. *Strategies for PHA production by mixed cultures and renewable waste materials*. Appl Microbiol Biotechnol.
- Madison LL, Huisman GW. 1999. *Metabolic engineering of poly-(3-hydroxyalkanoates): from DNA to plastic*. Microbiol Mol Biol.
- Majone M, Masanisso P, Carucci A, Lindrea K, Tandoi V. 1996. *Influence of storage on kinetic selection to control aerobic filamentous bulking*. Water Sci Technol 34:223–232.
- Masura, J., Baker, J. E., Foster, G. D., Arthur, C., & Herring, C. 2015. *Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments*.
- Mohapatra, S. 2017. *Bacillus and biopolymer: Prospects and challenges*. Biochemistry and Biophysics Reports, vol. 12. doi: 10.1016/j.bbrep.2017.10.001.
- Nagi A., Kuti R. 2016. «The environmental impact of plastic waste incineration.» Széchenyi István University, Győr, Hungary.
- Nguyenhuynh, T., Yoon, L.W., Chow, Y.H., Chua, A.S.M. 2021. *An insight into enrichment strategies for mixed culture in polyhydroxyalkanoate production: feedstocks, operating conditions and inherent challenges*.
- Oliveira CSS, Silva CE, Carvalho G, Reis MA. 2017. *Strategies for efficiently selecting PHA producing mixed microbial cultures using complex feedstocks: Feast and famine regime and uncoupled*

- carbon and nitrogen availabilities.* N Biotechnol 2017;37:69–79. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2016.10.008>.
- Pereira H, Lemos PC, Carrondo MJT, Crespo JPSG, Reis MAM, Santos H. 1996. *Model for carbon metabolism in biological phosphorus removal processes based on in vivo 13C-NMR labelling experiments.* Water Res 30:2128–2138.
2022. *Plastics Europe.* <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>.
- Queirós, D., Rossetti, S., Serafim, L.S. 2014. *PHA production by mixed cultures: A way to valorize wastes from pulp industry.* Bioresource Technology. 157, 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.099>.
- Raheem, Dele. 2013. *Application of plastics and paper as food packaging materials - An overview.* Tóm. 25.
- Rajesh Banu, J., Ginni, G., Kavitha, S., Yukesh Kannah, R., Kumar, V., Adish Kumar, S., Gunasekaran, M., Tyagi, V.K., Kumar, G. 2021. «Polyhydroxyalkanoates synthesis using acidogenic fermentative effluents.»
- Rao U, Sridhar R, Sehgal PK. 2010. *Biosynthesis and biocompatibility of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) produced by Cupriavidus necator from spent palm oil.* Biochem Eng J 2010;49:13–20. doi:10.1016/j.bej.2009.11.005.
- Reddy CSK, Ghai R, Kalia RVC. 2003. *Polyhydroxyalkanoates: an overview.* Bioresour Technol.
2023. *Research Gate.* https://www.researchgate.net/figure/General-chemical-structure-of-polyhydroxyalkanoates-PHA-The-upper-part-of-the_fig1_323028570.
2023. *Research Gate.* https://www.researchgate.net/figure/General-chemical-structure-of-polyhydroxyalkanoates-PHA-The-upper-part-of-the_fig1_323028570.
- S. Pradhan, P. K. Dikshit, and V. S. Moholkar,. 2020. «Production, Characterization, and Applications of Biodegradable Polymer: Polyhydroxyalkanoates.» doi:10.1007/978-981-15-1251-3_4.
- Satoh H, Iwamoto Y, Mino T, Matsuo T. 1998. *Activated sludge as a possible source of biodegradable plastic.* Water Sci Technol.
- Satoh H, Ramey WD, Koch FA, Oldham WK, Mino T, Matsuo T. 1996. *Anaerobic substrate uptake by the enhanced biological phosphorus removal activated sludge treating real sewage.* Watr Sci Technol 34:9–16.
2023. *Science Direct.* <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/sequencing-batch-reactor>.
- Serafim LS, Lemos PC, Oliveira RF, Reis MAM. 2004. *Optimisation of polyhydroxybutyrate production by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding conditions.* Biotech Bioeng .
- Sharma PK, Munir RI, Blunt W, Dartailh C, Cheng J, Charles TC, et al. 2017. *Synthesis and physical properties of polyhydroxyalkanoate polymers with different monomer compositions by recombinant Pseudomonas putida LS46 expressing a novel PHA SYNTHASE (PhaC116) enzyme.* Appl Sci 2017;7. doi:10.3390/app7030242.

- Singh Saharan, B., Grewal, A., Kumar, P. 2014. *Biotechnological Production of Polyhydroxyalkanoates: A Review on Trends and Latest Developments*. Chinese Journal of Biology. 2014, 1–18. <https://doi.org/10.1155/2014/802984>.
- Smith, R. 2005. *Biodegradable Polymers for Industrial Applications*. Cambridge England: Woodhead Publishing Limited.
- Statista. 2023. *Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2021*. 20 September. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>.
2023. *Distribution of global plastic materials production in 2021, by region*. 18 September. <https://www.statista.com/statistics/281126/global-plastics-production-share-of-various-countries-and-regions/>.
2023. *Market value of plastics worldwide in 2023, with a forecast for 2033*. 15 November. <https://www.statista.com/statistics/1060583/global-market-value-of-plastic/>.
2023. *Production forecast of thermoplastics worldwide from 2025 to 2050*. 2024 March. <https://www.statista.com/statistics/664906/plastics-production-volume-forecast-worldwide/>.
- Steinbuechel, A. 2003. *Biopolymers, general aspects and special applications, vol 10*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Takabatake H, Satoh H, Mino T, Matsuo T. 2000. *Recovery of biodegradable plastics from activated sludge process*. Water Sci Technol.
- Tsang, Y.F., Kumar, V., Samadar, P., Yang, Y., Lee, J., Ok, Y.S., Song, H., Kim, K.H., Kwon, E.E., Jeon, Y.J. 2019. *Production of bioplastic through food waste valorization*.
- Valentino, F., Morgan-Sagastume, F., Campanari, S., Villano, M., Werker, A., Majone, M. 2017. «Carbon recovery from wastewater through bioconversion into biodegradable polymers.»
- Wallen LL, Rohwedder WK. 1974. *Poly-β-hydroxyalkanoate from activated sludge*. Environ Sci Technol 8:576–579.
2020. *Waste Market*. 5 Ιούλιος. <https://wastemarket.gr/to-xerete-oti/>.
- WWF. 2022. «Νόμος για τα πλαστικά μιας χρήσης, Έκθεση αξιολόγησης.» https://www.wwf.gr/shmeio_gnosis/vivliothiki/?uNewsID=7429466.
- Zhang M, Wu H, Chen H. 2014. *Coupling of polyhydroxyalkanoate production with volatile fatty acid from food wastes and excess sludge*. Process Saf Environ Prot 2014;92:171–8. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.12.002>.
- Αρφανή, Μαρία-Ελένη. 2022. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΩΝ ΒΙΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΟΞΙΝΙΣΜΕΝΑ ΣΑΚΧΑΡΟΥΧΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΜΕΣΩ ΜΙΚΤΩΝ ΚΑΙ ΚΑΘΑΡΩΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΩΝ. Διπλωματική Εργασία, Χημικών Μηχανικών, Πνευματικό Πατρών, Επιβλέπων Καθηγητής: Γεράσιμος Λυμπεράτος.
- Αστρά, Μ. 2022. ΜΙΚΡΟΒΙΑΚΗ ΒΙΟΣΥΝΘΕΣΗ ΒΙΟΠΛΑΣΤΙΚΟΥ ΡΗΑ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΙΑΣ ΒΙΩΣΙΜΗΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΑΣ, ΠΕΙΡΑΙΑΣ: ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:ΚΑΡΑΛΕΚΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ.

- Γρηγορίου, Γεώργιος. 2017. *ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΚΑΡΔΙΤΣΑΣ*. Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Διπλωματική Εργασία: Επιβλέπων Καθηγητής: Νικόλαος Ανδρίτσος.
2023. *Επικαιρότητα, Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο*. 19 Ιανουάριος. https://www.europarl.europa.eu/news/el/headlines/society/20181212STO21610/plastika-aronlita-kai-anakuklosi-stin-ee-gegonota-kai-arithmitika-stoicheia#ssh_slides.
- Ζαχαρίου Α., Ιακώβου Μ., Κουνναμάς Κ. 2017. «Ξανά σκέψου το. Το καλύτερο απόβλητο είναι αυτό που δεν παράχθηκε ποτέ: προσεγγίζοντας θεωρητικά το ζήτημα της διαχείρισης των στερεών αποβλήτων.» Παιδαγωγικό Ινστιτούτο Κύπρου, Λευκωσία.
- Ιατρού, Α. 2017. «Σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυμερικών μιγμάτων και πολύ(γαλακτικού οξέος)/πολυ(αδιπικού πολυλενεστέρα) για την παρασκευή μικροσφαιριδίων ρισπεριδόνης .» Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πνεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- IOBE. 2019. «ΙΔΡΥΜΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΩΝ & ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΡΕΥΝΩΝ FOUNDATION FOR ECONOMIC & INDUSTRIAL RESEARCH.» <http://www.iobe.gr>.
- Κατσουγιάννη, Σ. 2008. «Βιοδιασπώμενα Πολυμερή στη Σχεδίαση για το Περιβάλλον.» Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Σύρος.
- ΚΟΚΚΑΛΑΣ, ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Ε. 2020-2021. *Το πρόβλημα των μικροπλαστικών στο περιβάλλον - ανίχνευση, εμφάνιση και αφαίρεση*. ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ, ΔΗΜΟΚΡΙΤΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΡΑΚΗΣ, Ξάνθη: Διπλωματική Εργασία:Επιβλέπων: Καθηγητής ΜΕΛΙΔΗΣ ΠΑΡΑΣΧΟΣ.
- Κυριακάκης, Κ. 2002. «Χημεία και Ιδιότητες Πολυμερών.» Πνεπιστήμιο Κρήτης, Κρήτη.
- Κωνσταντοπούλου, Δήμητρα. 2019. *Βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή και οι εφαρμογές τους στην συσκευασία τροφίμων-διδακτική προσέγγιση*. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας, ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΑΝΟΙΚΤΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ, Πάτρα: Επιβλέπων Καθηγητής: Γαβριήλ Δημήτριος.
- Μπλούκα, Ι. 2004. *ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ*. Αθήνα: ΣΤΑΜΟΥΛΗ Α.Ε.
- Μπουζάνη, Ευαγγελία. 2023. *Παραγωγή Βιοπολυμερών από Απόβλητα*. Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα: Επιβλέπων Καθηγητής: Γεράσιμος Λυμπεράτος.
- Παναγιώτου, Κ. 1996. *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*. Θεσσαλονίκη: Πήγασος 2000.
- Σωτηροπούλου, Ειρήνη. 2020. *ΠΛΑΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΕ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ*. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, Αθήνα: Επιβλέπων Καθηγητής : Σαπίδης Νικόλας.
2021. *Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ανάπτυξης*. 1 Ιούλιος. <https://ypen.gov.gr/plastika-proiontamiias-chrisis/>.
- Φάττα-Κάσινου, Δ. 2007. «Εισαγωγή στη μηχανική περιβάλλοντος [Διδακτικές Σημειώσεις].» Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία.

Χατζάκης, Ισίδωρος. 2016. *ΒΙΟΠΛΑΣΤΙΚΑ: ΥΛΙΚΑ, ΑΓΟΡΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ*. ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ, ΠΕΙΡΑΙΑΣ: ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:ΚΩΣΤΑΣ ΒΑΡΕΛΙΔΗΣ.