



Σχολή Θετικών Επιστημών και Τεχνολογίας
Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Περιβαλλοντική Κατάλυση για
Αντιρρύπανση και Παραγωγή Καθαρής Ενέργειας

Διπλωματική Εργασία
«Αξιοποίηση της βιομάζας για την παραγωγή βιοπλαστικών»

Ασπασία Παπαδοπούλου

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Αναστασία Ελένη Κορδούλη

Πάτρα, Σεπτέμβριος 2026

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



«Αξιοποίηση της βιομάζας για την παραγωγή βιοπλαστικών»

Ασπασία Παπαδοπούλου

Επιτροπή Επίβλεψης Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:

Αναστασία Ελένη Κορδούλη

Επίκουρη καθηγήτρια Τμήματος Χημείας,
Πανεπιστημίου Πατρών

Συν-Επιβλέπων Καθηγητής:

Ιωάννης Βάκρος

Διδάκτορας Τμήματος Χημείας,
Πανεπιστημίου Πατρών

Πάτρα, Σεπτέμβριος 2026

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία εντάσσεται στο ερευνητικό πεδίο των καταλυτικών διεργασιών για την αξιοποίηση της βιομάζας και συγκεκριμένα στη διερεύνηση των σύγχρονων εξελίξεων και προκλήσεων που αφορούν την παραγωγή βιοπλαστικών από βιομάζα.

Η ανάγκη για εύρεση εναλλακτικών λύσεων στην χρήση πλαστικών προερχόμενων από πετρελαϊκά προϊόντα που είναι τοξικά και μολύνουν το περιβάλλον, οδήγησε στην μελέτη και ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής βιοπλαστικών από βιολογικές πηγές και ανανεώσιμη βιομάζα μέσω καταλυτικών διεργασιών, που συγκεντρώνουν μεγάλης προσοχής τα τελευταία χρόνια.

Στην διπλωματική αυτή εργασία γίνεται κριτική ανασκόπηση των σύγχρονων καταλυτικών διεργασιών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοπλαστικών αξιοποιώντας τη βιομάζα ενώ γίνεται προσπάθεια για εκτίμηση της αποτελεσματικότητας, των προκλήσεων και προοπτικών των μεθόδων αυτών στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας και της βιώσιμης ανάπτυξης, ως φιλικές προς το περιβάλλον και οικονομικά συμφέρουσες.

Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο κεφάλαιο εξετάζεται η βιομάζα ως πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, ενώ παρουσιάζονται οι πηγές προέλευσής της καθώς και η χημική της σύσταση.

Η ξεχωριστή σημασία που έχουν τα βιοπλαστικά την τελευταία δεκαετία ως εναλλακτικά υλικά των προϊόντων πετροχημικής προέλευσης και η συμβολή τους στην πράσινη μετάβαση αποτυπώνονται στο δεύτερο κεφάλαιο. Παρουσιάζονται οι κατηγορίες και οι τύποι των βιοπλαστικών όπως επίσης η χρήση και οι εφαρμογές τους σε διαφορετικούς τομείς.

Οι τρόποι μετασχηματισμού της βιομάζας και οι σύγχρονες τεχνολογίες μετατροπής της σε προϊόντα προστιθέμενης αξίας, δίνονται στο τρίτο κεφάλαιο ενώ στο τέταρτο παρουσιάζονται οι δομικές μονάδες παραγωγής βιοπλαστικών και οι μέθοδοι παραγωγής των βιοπλαστικών που χρησιμοποιούνται ευρέως σε ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές.

Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται ανασκόπηση των καταλυτών που αξιοποιούνται για την μετατροπή της υδροξυμεθυλοφουρφουράλης, βασικής χημικής ένωσης που προέρχεται από βιομάζα και χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοπλαστικών προϊόντων.

Στο έκτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται συνοπτικά οι προκλήσεις που έχει να αντιμετωπίσει η βιομηχανία παραγωγής βιοπλαστικών και οι κύριες εταιρείες παραγωγής ενώ στο έβδομο και τελευταίο κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας δίνονται τα βασικά συμπεράσματα και προτάσεις για την μελλοντική αξιοποίηση.

Λέξεις – Κλειδιά

Βιομάζα, Βιοπλαστικά, Υδροξυμεθυλοφουρφουραλη, Καταλύτες

«Biomass valorization for bioplastics production»

«Aspasia Papadopoulou»

Abstract

This diploma thesis falls within the research field of catalytic processes for biomass valorization, and specifically the recent developments and challenges related to the production of bioplastics utilizing biomass feedstocks.

The need for alternative solutions to the use of plastics derived from petroleum products, that are toxic and environmental pollutants, has led to the study and development of bioplastics' production methods from biobased and renewable biomass sources through catalytic processes, that have attracted significant attention in recent years.

This thesis provides a critical review of modern catalytic processes used for bioplastics' production, through biomass utilization, while also attempting to assess the efficiency, challenges, and prospects of these methods within the framework of the circular economy and sustainable development, as environmentally friendly and economically viable solutions.

More precisely, the first chapter explores the use of biomass as a feedstock for producing high value-added products, alongside an overview of its origins and chemical composition.

The distinctive importance of bioplastics over the last decade as alternative materials to petrochemical-based products, and their significant contribution to green transition, are highlighted in the second chapter. The categories and types of bioplastics are presented, along with their uses and applications in different sectors.

The methods of biomass transformation and modern technologies for converting biomass into value-added products are discussed in the third chapter, while the fourth chapter

presents the building blocks for bioplastic production and the production methods of bioplastics that are widely used in various industrial applications.

The fifth chapter reviews the catalysts utilized for the conversion of hydroxymethylfurfural (HMF), a biomass derived key chemical compound used in the production of bioplastic products.

The sixth chapter briefly presents the challenges faced by the bioplastics production industry, as well as the major production companies, while the seventh and final chapter of this thesis provides the main conclusions and proposals for future utilization.

Keywords

Biomass, Bioplastics, Hydroxymethylfurfural, Catalysts

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	iv
Abstract	vi
Περιεχόμενα	viii
Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων	x
Κατάλογος Πινάκων	xi
1. Η βιομάζα ως πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας.....	1
1.1 Πηγές Βιομάζας	1
1.1.1 Ενεργειακές καλλιέργειες	3
1.1.2 Γεωργικά απόβλητα και υπολείμματα	3
1.1.3 Δασικά απόβλητα και υπολείμματα	4
1.1.4 Βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα	4
1.1.5 Θαλάσσια βιομάζα	5
1.2 Χημική σύσταση βιομάζας.....	5
1.2.1 Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα	5
1.2.1.1 Κυτταρίνη.....	6
1.2.1.2 Ημικυτταρίνη	7
1.2.1.3 Λιγνίνη	7
1.2.1.4 Πρωτεΐνη	9
1.2.2 Τριγλυκεριδική βιομάζα.....	9
1.2.3 Άμυλο.....	11
1.2.3.1 Αμυλόζη	11
1.2.3.2 Αμυλοπηκτίνη	12
1.2.4 Ανόργανα υλικά και άλλα στοιχεία.....	12
1.2.4.1 Τερπένια και τερπενοειδή	13
2. Βιοπλαστικά	14
2.1 Κατηγοριοποίηση των βιοπλαστικών	16
2.2 Τύποι Βιοπλαστικών	18
2.2.1 Βιοπλαστικά από προϊόντα βιομάζας.....	19
2.2.2 Βιοπλαστικά από πρωτεΐνες.....	19
2.2.3 Βιοπλαστικά από μικροοργανισμούς	19
2.2.4 Βιοπλαστικά που προέρχονται από βιοτεχνολογικές εφευρέσεις.....	20
2.2.5 Βιοπλαστικά που προέρχονται από χημικές διαδικασίες.....	20
2.2.6 Βιοπλαστικά ανάλογα με τα παραγόμενα από το πετρέλαιο	20
2.3 Ιδιότητες Βιοπλαστικών.....	20
2.4 Χρήση και εφαρμογές των βιοπλαστικών.....	22
2.4.1 Ιατρικές εφαρμογές	22
2.4.1.1 Βιοπολυμερή για τη μεταφορά φαρμάκων.....	23
2.4.1.2 Βιοδιασπώμενα πολυμερή ως συσκευές για την μηχανική ιστών	23
2.4.1.3 Βιοπλαστικά για φαρμακευτικές εφαρμογές.....	25
2.4.1.4 Βιοπλαστικά για διάφορες ιατρικές εφαρμογές	25
2.4.2 Βιοδιασπώμενα πολυμερή ως υφάσματα και ίνες.....	26
2.4.3 Βιοδιασπώμενα πολυμερή για την συσκευασία.....	26
2.4.3.1 Πολυσακχαρίτες για την συσκευασία	27
2.4.3.2 Πολυεστέρες για την συσκευασία	28
2.4.4 Βιοπολυμερή ως προσροφητικά για την απομάκρυνση ρύπων από λύματα	29
2.4.4.1 Βιοπολυμερή ως προσροφητές για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων.....	29

2.4.4.2 Βιοπολυμερή ως προσροφητές για την απομάκρυνση χρωστικών	31
2.4.4.3 Βιοπολυμερή για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων	34
2.4.4.4 Βιοπολυμερή για την απομάκρυνση άλλων ρύπων.....	36
2.4.5 Άλλες εφαρμογές των βιοπολυμερών	38
3. Τεχνολογίες μετατροπής βιομάζας.....	40
3.1 Θερμοχημική μετατροπή.....	40
3.2 Βιοχημική μετατροπή.....	45
3.3 Φυσικοχημική μετατροπή	48
4. Δομικές μονάδες για την παραγωγή βιοπλαστικών	51
4.1 5- υδροξυμεθυλοφουρουράλη (5-HMF).....	51
4.2 Γαλακτικό οξύ (LA).....	54
4.3 Λεβουλινικό οξύ.....	56
4.4 Παραγωγή πολυϋδροξυαλκανοϊκών (PHAs)	59
4.5 Παραγωγή πολυγαλακτικού οξέος (PLA) από καλαμπόκι	62
4.6 Παραγωγή πολύ-ηλεκτρικού βουτυλενίου (PBS).....	63
4.7 Παραγωγή πολυ(αιθυλενο-2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού) εστέρα (PEF).....	65
5. Καταλύτες για την μετατροπή της HMF σε βιοπλαστικά.....	68
5.1 Ομογενείς καταλύτες.....	68
5.2 Ετερογενείς καταλύτες.....	70
5.2.1 Οξείδια μετάλλων	71
5.2.2 Ετεροπολικά οξέα	72
5.2.3 Καταλύτες μεταλλοργανικού πλαισίου	72
5.2.3 Ζεολιθικοί καταλύτες	73
5.2.4 Ετερογενείς καταλύτες μετάλλων	74
5.2.4.1 Καταλύτες ευγενών μετάλλων	74
5.2.4.2 Καταλύτες μη ευγενών μετάλλων	76
5.3 Ενζυμικοί καταλύτες	77
6. Εμπορική παραγωγή βιοπλαστικών	79
7. Συμπεράσματα και προτάσεις	82
Βιβλιογραφία.....	83

Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων

Εικόνα 1 Δομή κυτταρίνης (Siqueira, 2010).....	6
Εικόνα 2 Δομή ημικυτταρίνης (Machado, et al., 2016)	7
Εικόνα 3 Δομή λιγνίνης (Machado, et al., 2016)	8
Εικόνα 4 Δομικές μονάδες λιγνίνης (Machado, et al., 2016).....	8
Εικόνα 5 Δομή αμυλόζης (Tursi, 2019)	11
Εικόνα 6 Δομή αμυλοπηκτίνης (Tursi, 2019)	12
Εικόνα 7 Σωρευτική παραγωγή πλαστικών αποβλήτων μέχρι το 2050 (Geyer, Jambeck, & Lavender Law, 2017)	14
Εικόνα 8 Κατανομή των βιοπλαστικών στην αγορά για το 2024 (Bioplastics Market)	15
Εικόνα 9 Παγκόσμιες παραγωγικές δυνατότητες μέχρι το 2029 (Bioplastics Market)	16
Εικόνα 10 Ταξινόμηση βιοπλαστικών (Mosquera, 2021).....	17
Εικόνα 11 Διεργασία πυρόλυσης της βιομάζας (Tursi, 2019)	41
Εικόνα 12 Διεργασία αεριοποίησης της βιομάζας (Tursi, 2019)	43
Εικόνα 13 Διεργασία αναερόβιας πέψης (Tursi, 2019)	46
Εικόνα 14 "Χημικά-πλατφόρμες" που προέρχονται από HMF (Dieu-Phuong Phan, 2023)	51
Εικόνα 15 Χημική δομή : a) 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ b) Τερεφθαλικό οξύ (Marshall, Jiang, Gauvin, & Thomas, 2022).....	53
Εικόνα 16 Σχηματικό διάγραμμα αντίδρασης για την παραγωγή FDCA με οξείδωση της HMF (Hameed, Lin, Wang, & Luo, 2020)	54
Εικόνα 17 Διαδικασίες παραγωγής LA: a. Μικροβιακή ζύμωση από ανανεώσιμες πηγές b. Χημική σύνθεση από πετροχημικές πηγές (Gezae Daful, Chandraratne, & Lorigon, 2023)	55
Εικόνα 18 Μοριακή δομή λεβουλινικού οξέος (Signoretto, Taghavi, Ghedini, & Menegazzo, 2019).....	57
Εικόνα 19 Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής LA από άμυλο και σάκχαρα (Signoretto, Taghavi, Ghedini, & Menegazzo, 2019).....	58
Εικόνα 20 Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής λεβουλινικού οξέος από μακροφύκη (Signoretto, Taghavi, Ghedini, & Menegazzo, 2019).....	59
Εικόνα 21 Διάγραμμα ροής για την παραγωγή του PBS (Xu & Guo, 2010)	65
Εικόνα 22 Παραγωγή PEF από FDCA και EG (SpecialChem The material selection platform, 2021).....	66
Εικόνα 23 Σχηματικό διάγραμμα μετατροπής της HMF σε FDCA με ενζυματική κατάλυση (McKenna, et al., 2017).....	78

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 Ταξινόμηση βιομάζας με βάση την προέλευση (Kunamalla, Mailaram, Shrirame, Kumar, & Maity, 2022).....	2
Πίνακας 2 Βιοπολυμερή για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων (Mohanrasu, et al., 2025)	30
Πίνακας 3 Βιοπολυμερή για την απομάκρυνση χρωστικών (Mohanrasu, et al., 2025).....	33
Πίνακας 4 Βιοπολυμερή για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (Mohanrasu, et al., 2025)	35
Πίνακας 5 Βιοπολυμερή για την απομάκρυνση διάφορων ρύπων (Mohanrasu, et al., 2025)	37
Πίνακας 6 Ομογενείς καταλύτες για την παραγωγή HMF (Cai, Li, & Wu, 2022).....	68
Πίνακας 7 Ετερογενείς καταλύτες και η απόδοσή τους σε HMF (Cai, Li, & Wu, 2022) ..	70
Πίνακας 8 Κύριες εταιρείες παραγωγής βιοπλαστικών (Thomas, Kasa, Dubey, Sen, & Sarmah, 2023)	80

1. Η βιομάζα ως πρώτη ύλη για την παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας

Ως βιομάζα ορίζεται το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων βιολογικής προέλευσης (φυτικών, ζωικών και μικροβιακών), συμπεριλαμβανομένων των οργανικών αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Η αξιοποίησή της οφείλει να διέπεται από τις αρχές της αειφορίας, διασφαλίζοντας ότι δεν υφίσταται ανταγωνισμός με την παραγωγή τροφίμων ή ζωοτροφών για τη χρήση των διαθέσιμων πόρων (Mosquera, 2021).

Η βιομάζα έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή τα τελευταία χρόνια λόγω της δυνατότητάς της να χρησιμοποιηθεί ως βιώσιμη πηγή πολύτιμων χημικών προϊόντων. Η μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα μπορεί να επιτευχθεί αναβαθμίζοντας την βιομάζα σε καύσιμο και χημικές ουσίες υψηλής αξίας (Thapelo Manyepedza, 2024). Αποτελεί την τέταρτη πιο άφθονη πηγή ενέργειας παγκοσμίως, παρέχοντας περίπου το 14% της συνολικής πρωτογενούς ενέργειας (Dieu-Phuong Phan, 2023).

Η μετατροπή της βιομάζας, μπορεί να μειώσει την εξάρτηση από ορυκτές πηγές και έχει αναγνωριστεί ως ένας αποτελεσματικός τρόπος για τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα με συνδυασμό φωτοσύνθεσης με χημικές μεθόδους (Mingyuan He, 2013) .

Η χρήση αποβλήτων βιομάζας που δεν ανταγωνίζονται την τροφική αλυσίδα είναι απαραίτητη για να διασφαλιστεί ότι δεν υπάρχει σύγκρουση με την παραγωγή τροφίμων. Παραδείγματα τέτοιου είδους αποβλήτων περιλαμβάνουν το ζαχαροκάλαμο, το καλαμπόκι, το άχυρο σιταριού, τον φλοιό ρυζιού και τη φλούδα πορτοκαλιού (Sheldon, 2016).

Επιπλέον, τα ρεύματα αποβλήτων και παραπροϊόντων από άλλους βιομηχανικούς τομείς, όπως βιομηχανίες τροφίμων, χαρτιού και χαρτοπολτού, βιοντίζελ και βιοαιθανόλης, καθώς επίσης και η θαλάσσια βιομάζα όπως τα φύκια, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως ανανεώσιμες πηγές για την ανάπτυξη βιοδιυλιστηρίων και την παρασκευή εξευγενισμένων χημικών ουσιών (Koutinas, et al., 2016).

1.1 Πηγές Βιομάζας

Η βιομάζα με βάση την προέλευσή της μπορεί να ταξινομηθεί σε ενεργειακές καλλιέργειες, απόβλητα και υπολείμματα από αγροτικές και δασικές καλλιέργειες, απόβλητα από

βιομηχανίες και δήμους αλλά και από υδρόβια φυτά (Kunamalla, Mailaram, Shrirame, Kumar, & Maity, 2022). Οι διαφορετικοί τύποι βιομάζας δίνονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1 Ταξινόμηση βιομάζας με βάση την προέλευση (Kunamalla, Mailaram, Shrirame, Kumar, & Maity, 2022)

Energy crops	
Oil crops	Oilseed rape, sunflower, castor oil, olive, coconut, groundnut, jatropha, soybean oil, palm oil, cottonseed oil, linseed oil, field mustard, palm oil, etc.
Sugar crops	Sweet sorghum, sugar beet, sugarcane, etc.
Starch crops	Wheat, sweet potato, corn, rice, barely, maize, etc.
Woody crops	Hybrid willow, silver maple, sweetgum, hybrid poplar, silver maple, eastern cottonwood, black walnut, green ash, sycamore, pine, miscanthus, etc.
Grass crops	Bamboo, switchgrass, kochia, wheatgrass, canary grass, coastal Bermuda grass, alfalfa hay, thimothy grass, common reed, Indian shrub, giant reed, immature cereals, etc.
Agriculture waste and residue	
Stalk	Bean, corn, cotton, kenaf, mustard, sunflower, triticale, etc.
Straw	Bean, corn, oat, rice, sesame, sunflower, wheat, mint, paddy, rape, rye, etc.
Shell and husk	Almond, cashewnut, coffee, olive, peanut, walnut, sunflower, cotton, etc.
Fiber	Flax, palm, kneaf bast, jute bast, coconut coir, etc.
Livestock waste	Chicken manure, pig manure, sheep manure, cattle manure, bones, meat bone meal, etc.
Forest waste and residue	
Forest waste	Wood blocks, wood chips from thinning, logs from thinning, barks, early thinning branches, leaves, bushes, etc.
Industry and municipality waste and residue	
Food industry residue	Cooking oil, proteins, tallow, wet cellulosic material (beet root tails), animal fat, oil ghee waste, fruit and vegetable scrap, fiber obtained from extraction of sugar and starch, etc.
Paper and wood industry residue	Fibrous waste from paper and pulp industries, waste wood from sawmills, waste wood from timber mills (bark, wood chips, slabs and sawdust), paper and pulp sludge, etc.
Other industry waste	Tanning waste (leather particles, waste liquor, and fleshing residue), soap industry (oil and grease), wastewater sludge, etc.

Municipality waste	Sewage sludge, waste paper, yard waste, garden grasses and plants, dairy waste, wood pallets and boxes, fiberboard, plywood, paperboard waste, stale food (uneaten bread, rice, and vegetables), etc.
Marine biomass	
Marine biomass	Marine and freshwater algae (microalgae and macroalgae), cyanobacteria, marine microflora, giant kelp, other marine microorganisms (marine yeast), duckweed, water hyacinth, sweet water weeds, etc.

1.1.1 Ενεργειακές καλλιέργειες

Οι ενεργειακές καλλιέργειες αποτελούν φυτικά είδη που προορίζονται αποκλειστικά για την παραγωγή βιοενέργειας. Χαρακτηρίζονται από υψηλή στρεμματική απόδοση, χαμηλό κόστος παραγωγής και σύντομο κύκλο εναλλαγής (short rotation), ενώ απαιτούν ελάχιστες εισροές και συντήρηση. Στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγονται τα πολυετή ξυλώδη είδη, τα λιγνοκυτταρινούχα φυτά, καθώς και καλλιέργειες πλούσιες σε σάκχαρα, άμυλο και έλαια. Οι ξυλώδεις ενεργειακές καλλιέργειες έχουν μεγάλη γεωγραφική διασπορά με μεγάλες πιθανότητες απόδοσης, που καλλιεργούνται εναλλάξ για παραγωγή χαρτοπολτού. Οι πολυετείς ενεργειακές καλλιέργειες κτηνοτροφικών φυτών είναι προσαρμόσιμες σε ερημικές περιοχές και απαιτούν ελάχιστο νερό και θρεπτικά συστατικά για καλλιέργεια. Τυπικά παραδείγματα ενεργειακών καλλιεργειών είναι το μπαμπού, το σουιτγκρας, το σιταρόχορτο, ο μίσχανθος, και το γλυκό σόργο. Οι καλλιέργειες με βάση το έλαιο, τη ζάχαρη, το άμυλο, καλλιεργούνται και για διατροφικούς σκοπούς και δημιουργούνται έτσι συγκρούσεις μεταξύ της καλλιέργειας για διατροφικές ανάγκες και για χρήση ως βιοκαύσιμα. Ωστόσο, κάποιες χώρες ξεπέρασαν το πρόβλημα αυξάνοντας την ποσότητα της καλλιέργειας (Sunil K. Maity, 2015).

1.1.2 Γεωργικά απόβλητα και υπολείμματα

Μια σημαντική ποσότητα αποβλήτων βιομάζας και υπολειμμάτων συμπαράγεται κατά τη διάρκεια της συγκομιδής των καλλιεργειών. Αυτά τα απόβλητα έχουν περιορισμένη αξιοποίηση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως ζωοτροφή ή ως καύσιμο για μαγείρεμα. Η βαγάση από ζαχαροκάλαμο, τα καλαμπόκια, το άχυρο σιταριού και κριθαριού, οι φλοιοί ρυζιού και ξηρών καρπών, η βαγάση γλυκού σόργου, τα κουκούτσια ελιάς είναι μερικά παραδείγματα αγροτικών υπολειμμάτων. Το κύριο μέρος αυτής της κατηγορίας βιομάζας αποτελείται από φυτικά υπολείμματα (όπως στελέχη και φυλλώματα), τα οποία συνήθως δεν τυγχάνουν εμπορικής εκμετάλλευσης. Η διαχείρισή τους παραμένει συχνά ανορθόδοξη,

καθώς είτε οδηγούνται σε επιτόπια καύση στον αγρό, είτε απορρίπτονται ανεξέλεγκτα στο περιβάλλον, με αποτέλεσμα την απώλεια πολύτιμων πόρων. Ο φλοιός ρυζιού είναι το πιο υποσχόμενο αγρο-υπόλειμμα και αποτελεί περίπου το 25% του ρυζιού κατά μάζα. Δεδομένου ότι το καλαμπόκι καλλιεργείται παγκοσμίως, το επεξεργασμένο καλαμπόκι είναι βασικό αγρο-υπόλειμμα. Η ζωική κοπριά ανήκει επίσης στα γεωργικά απόβλητα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαερίου.

Τα γεωργικά απόβλητα και υπολείμματα δεν είναι βρώσιμα για αυτό και είναι αρκετά ελκυστικά για το βιοδυλιστήριο. Όμως, η βιομάζα έχει μικρή πυκνότητα και παράγεται σε απομακρυσμένες περιοχές, γεγονός που κάνει τη μεταφορά της στο βιοδυλιστήριο αρκετά κοστοβόρα. Ακόμη, αυτού του τύπου η βιομάζα διακρίνεται από εποχικότητα και άρα είναι απαραίτητη η αποθήκευσή της για την συνεχή λειτουργία του βιοδυλιστηρίου (Kunamalla, Mailaram, Shrirame, Kumar, & Maity, 2022).

1.1.3 Δασικά απόβλητα και υπολείμματα

Τα δασικά απόβλητα και υπολείμματα αποτελούν έναν ακόμη σημαντικό τύπο βιομάζας. Τα υπολείμματα υλοτομίας που προέρχονται από τις εργασίες συγκομιδής, τα καυσόξυλα από δασικές εκτάσεις, οι κορμοί και η πρώιμη αραίωση κλαδιών είναι πρωτογενή δασικά υπολείμματα. Αντίθετα, η επεξεργασία ξύλου παράγει δευτερογενή υπολείμματα. Αυτές οι διαδικασίες είναι απαραίτητες για την δασική υγεία και την παραγωγικότητα των δασών. Ο φλοιός και το ξύλο έχουν υψηλή θερμαντική αξία και είναι κατάλληλα για εφαρμογές θερμικής ενέργειας. Το συμπαγές ξύλο είναι βασική πηγή ενέργειας για μικρής κλίμακας βιομηχανίες σε αναπτυσσόμενες χώρες. Η χαμηλή ανακτησιμότητα και το κόστος μεταφοράς, υλοτομίας και συλλογής αποτελούν βασικά εμπόδια για την πλήρη αξιοποίηση αυτής της βιομάζας. Η αξιοποίησή της από ένα αποκεντρωμένο βιοδυλιστήριο μέσα ή κοντά στην πηγή είναι επιθυμητή (Akhileswari, Lakshini, Parkavi, Vinothini, & Gowri, 2025).

1.1.4 Βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα

Οι βιομηχανίες οργανικών χημικών και οι δήμοι, δημιουργούν μεγάλο όγκο οργανικών αποβλήτων με τη χρήση μικρής ποσότητας ανόργανων υλικών (Kirtikumar & Bhanage, 2018). Τα στερεά απόβλητα, τα πράσινα απόβλητα όπως οι φλοιοί καρπών, το κομμένο χόρτο, η ιλύς λυμάτων και τα βιομηχανικά απόβλητα είναι παραδείγματα βιομηχανικών και δημοτικών αποβλήτων. Τα στερεά απόβλητα δήμων περιλαμβάνουν απόβλητα τροφών, χαρτί, πλαστικό και υφάσματα. Τα απόβλητα τροφίμων δημιουργούνται σε διάφορα στάδια

στην αλυσίδα επεξεργασίας όπως η παρασκευή, η μεταφορά, αποθήκευση και το στάδιο μετά την κατανάλωση (Carmona-Cabello, Garcia, Leiva-Candia, & Dorado, 2018). Τα απόβλητα που προέρχονται από την χαρτοβιομηχανία, η βαγάσση που παράγεται από τη βιομηχανία ζαχαρώς και παραπροϊόντα της βιομηχανίας επεξεργασίας ελαιοκράμβης αποτελούν μερικά παραδείγματα βιομηχανικών αποβλήτων.

1.1.5 Θαλάσσια βιομάζα

Η θαλάσσια βιομάζα αναφέρεται στις διαφοροποιημένες ομάδες υδρόβιων ειδών, φωτοσυνθετικών φυκιών και κυανοβακτηρίων. Το μέγεθος της βιομάζας ποικίλει από μικροσκοπικό (κυανοβακτηρίων, μικροφυκών, κα) σε μακροσκοπικό (μακροφύκη και καφέ, κόκκινα, μπλε και πράσινα φύκη). Τα μικροφύκη και τα μακροφύκη, μετρούν πάνω από ένα εκατομμύριο είδη το καθένα, τα οποία μπορούν να αποτελέσουν πιθανή πηγή τριγλυκεριδικής και κυτταρινικής βιομάζας. Μπορούν να αναπτυχθούν σε λύματα, παράκτια θαλάσσια ύδατα, αλμυρά ύδατα και μη καλλιεργήσιμες εκτάσεις (Yue, Fengqi, & Snyder, 2014).

1.2 Χημική σύσταση βιομάζας

Η χημική σύσταση της βιομάζας παρουσιάζει σημαντική μεταβλητότητα, η οποία καθορίζει τις φυσικοχημικές της ιδιότητες και την καταλληλότητά της για τις διάφορες διεργασίες μετατροπής. Τα υπολείμματα φυτικής προέλευσης χαρακτηρίζονται ως λιγνοκυτταρινούχα, αποτελούμενα από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη σε ποικίλες αναλογίες, ενώ τα δημητριακά κυριαρχούνται από αμυλούχα κλάσματα. Αντιστοίχως, τα κτηνοτροφικά απόβλητα (π.χ. κοπριά βοοειδών) εμφανίζουν υψηλή συγκέντρωση πρωτεϊνών, ενώ η τριγλυκεριδική βιομάζα, προερχόμενη κυρίως από ελαιούχους σπόρους και ζωικά λίπη, αποτελεί την κύρια πηγή λιπιδίων. Αυτή η διαφοροποίηση στο χημικό προφίλ συνεπάγεται διακριτές θερμοχημικές ή βιοχημικές συμπεριφορές κατά την επεξεργασία (Tursi, 2019).

1.2.1 Λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι η πιο άφθονη πρώτη ύλη μεταξύ των βιολογικών πηγών βιομάζας, με ετήσια παραγωγή περίπου 170 δις Mt και έχει μεγάλες δυνατότητες στις προσπάθειες αξιοποίησής της για την μετατροπή σε υψηλής αξίας λειτουργικά υλικά και χημικά που εφαρμόζονται σε πολλούς και διαφορετικούς ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς (Sugiarto, et al., 2022).

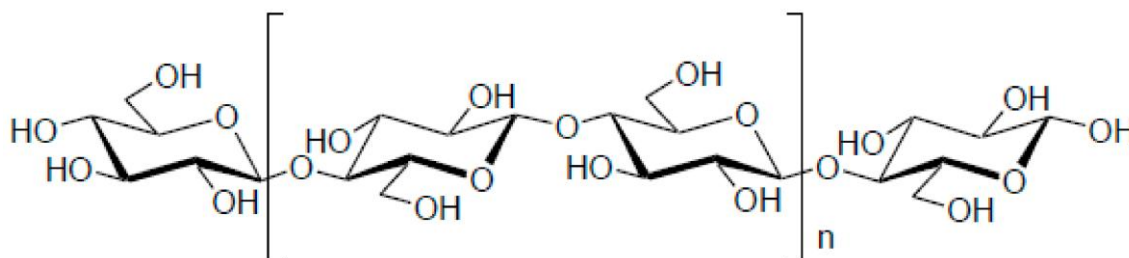
Τα τελευταία χρόνια, η παραγωγή βιοπολυμερών από ανανεώσιμες πηγές όπως η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα έχει αυξηθεί λόγω των περιβαλλοντικών, πολιτικών και οικονομικών ανησυχιών για τη χρήση συμβατικών πλαστικών. Μεγάλη ποικιλία βιοπολυμερών με αρκετές πιθανές εφαρμογές, μπορεί να παραχθεί από την λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, επιτρέποντας την αντικατάσταση πολλών συμβατικών πλαστικών (Machado, et al., 2020).

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, και από πηκτίνη, κηρούς, πρωτεΐνες, λιπίδια, τέφρα, χρωστικές και εκχυλιστικές ουσίες ως δευτερεύοντα συστατικά. Η χημική σύσταση της βιομάζας διαφέρει πολύ ανάλογα με το είδος του φυτού, τις συνθήκες καλλιέργειας, την ηλικία του φυτού (Yang S.-T. Y., 2013).

1.2.1.1 Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι το πιο άφθονο διαθέσιμο βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές με συνολική παραγωγή 10^{11} - 10^{12} τόνους ανά έτος. Αποτελεί βασικό συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών, όπως το ξύλο, η κάνναβη, το βαμβάκι και το λινό, και έχει χρησιμοποιηθεί ως πηγή ενέργειας και σε δομικά υλικά εδώ και χιλιάδες χρόνια (Foroughi, 2021).

Πρόκειται για έναν γραμμικό πολυσακχαρίτη που αποτελείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες D- ανυδρογλυκοκυττανόζης που ενώνονται με γλυκοσιδικό δεσμό, όπως φαίνεται στην εικόνα 1 (Foroughi, 2021). Λόγω της ύπαρξης τριών υδροξυλομάδων στη δομή του μονομερούς, ο σχηματισμός των δεσμών υδρογόνου, έχει αξιοσημείωτη επίδραση στην κατεύθυνση των κρυσταλλικών περιοχών και ως αποτέλεσμα και στον έλεγχο των φυσικών ιδιοτήτων (Siqueira, 2010). Η παρουσία αυτών των υδροξυλομάδων, διευκολύνει επίσης τις διαδικασίες χημικής τροποποίησης για την απόκτηση παραγώγων κυτταρίνης που είναι χρήσιμα στην παρασκευή νέων βιοπολυμερών με ποικίλες εφαρμογές (Qiu, 2013).

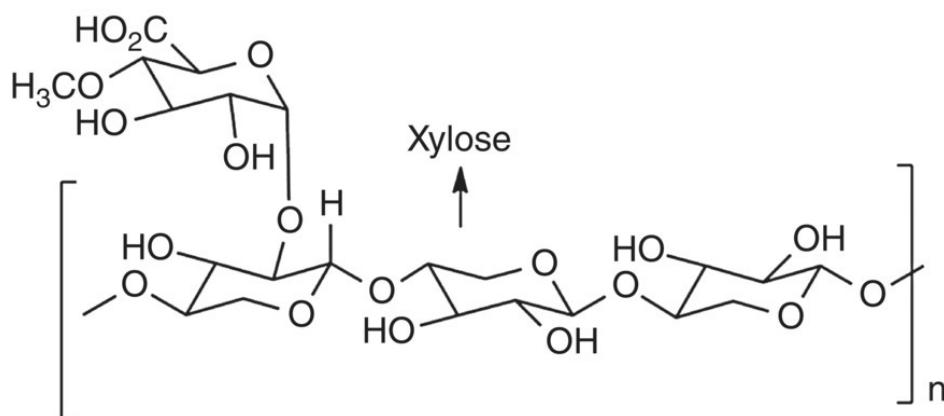


Εικόνα 1 Δομή κυτταρίνης (Siqueira, 2010)

1.2.1.2 Ημικυτταρίνη

Οι ημικυτταρίνες είναι σύνθετοι ετεροπολυσακχαρίτες που αποτελούνται από D-γλυκόζη, D-γαλακτόζη, D-μαννόζη, D-ξυλόζη, L-αραβινόζη, γλυκουρονικό οξύ και 4-O-μεθυλο-γλυκουρονικό οξύ, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2. Αυτά τα πολυμερή είναι άμορφα, έχουν υψηλή υποκατάσταση με οξικό οξύ και παρουσιάζουν διακλαδώσεις που μπορούν εύκολα να αλληλοεπιδράσουν με την κυτταρίνη παρέχοντας σταθερότητα και ευελιξία στο συσσωμάτωμα.

Οι μονοσακχαρίτες ενώνονται μεταξύ τους με β -1,4 και β -1,3 γλυκοσιδικό δεσμό. Το πιο άφθονο δομικό στοιχείο της ημικυτταρίνης στο σκληρό ξύλο και τα φυτά είναι η ξυλάνη, ένα πολυμερές της ξυλόζης ενώ στο μαλακό ξύλο είναι η γλυκομαννάνη. Η ημικυτταρίνη, γεφυρώνει τις ίνες λιγνίνης και κυτταρίνης οδηγώντας σε ένα άκαμπτο δίκτυο κυτταρίνης-ημικυτταρίνης-λιγνίνης (Sunil K. Maity, 2015).



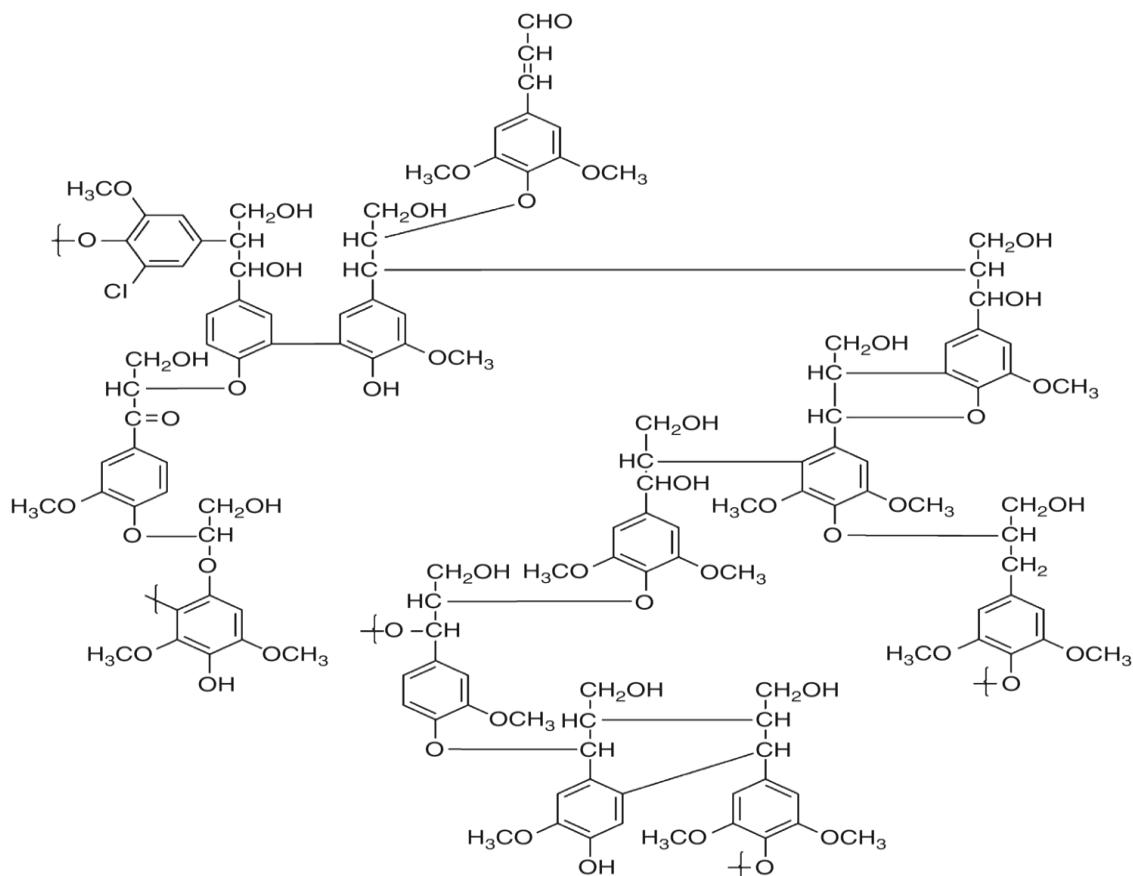
Εικόνα 2 Δομή ημικυτταρίνης (Machado, et al., 2016)

1.2.1.3 Λιγνίνη

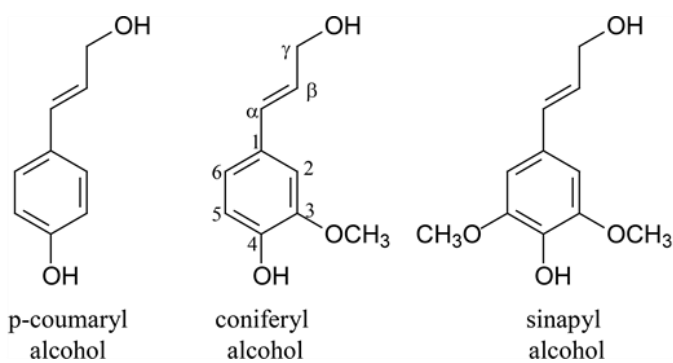
Η λιγνίνη (εικόνα 3) είναι ένα άμορφο ετεροπολυμερές που αποτελείται από τρεις διαφορετικές φαινυλοπροπανοειδείς μονάδες, p- κουμαρυλική αλκοόλη, κωνιφερυλική αλκοόλη και σιναπυλική αλκοόλη (εικόνα 4), που ενώνονται μεταξύ τους με διαφορετικά είδη δεσμών (Sunil K. Maity, 2015).

Η σύνθεση και η δομή των συστατικών της λιγνίνης δεν είναι ομοιόμορφη και ποικίλει ανάλογα με τον τύπο της βιομάζας. Στη λιγνίνη των μαλακών ξύλων το κύριο δομικό συστατικό είναι η κωνιφερυλική αλκοόλη με μικρές ποσότητες κουμαρυλικής αλκοόλης,

ενώ στο σκληρό ξύλο η λιγνίνη αποτελείται από κονιφερυλική και σιναπυλική αλκοόλη μαζί με μικρές ποσότητες p- κουμαρυλικής αλκοόλης (Machado, et al., 2016).



Εικόνα 3 Δομή λιγνίνης (Machado, et al., 2016)



Εικόνα 4 Δομικές μονάδες λιγνίνης (Machado, et al., 2016)

1.2.1.4 Πρωτεΐνη

Το πρωτεϊνικό κλάσμα δύναται να αποτελεί έως και το 15% της συνολικής μάζας σε ορισμένες κατηγορίες βιομάζας, εμφανιζόμενο συχνά ως παραπροϊόν κατά τα στάδια της προ-επεξεργασίας. Ελαιούχες καλλιέργειες, όπως ο ηλίανθος, η σόγια, ο φοινικοπολτός και η γιατρόφα, αποτελούν τα κύρια υποστρώματα για την παραγωγή φυτικών ελαίων, αφήνοντας παράλληλα υπολείμματα (όπως οι πλακούντες/πίτες έκθλιψης) με υψηλή συγκέντρωση πρωτεϊνών. Η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις ανάλογα με την προέλευση και το είδος της βιομάζας, καθορίζοντας την περαιτέρω αξιοποίησή της σε εφαρμογές βιοδιωλιστηρίου.

Οι πρωτεΐνες είναι σύνθετα βιομόρια που αποτελούνται από μονομερείς μονάδες, γνωστές ως αμινοξέα, που ενώνονται με πεπτιδικούς δεσμούς και καταλήγουν δημιουργώντας μεγάλες πολυπεπτιδικές αλυσίδες. Οι μικρότερες αλυσίδες περιέχουν λιγότερο από 20-30 μονάδες και γενικά θεωρούνται πεπτίδια ή ολιγοπεπτίδια. Τα μεγάλα μόρια πολυπεπτιδίων αποικοδομούνται με πρωτεόλυση, γνωστή διαδικασία που τελικά τα μετατρέπει σε αμινοξέα. Αυτές οι αργές αντιδράσεις καταλύονται από μικροοργανισμούς όπως πρωτεάση, η πεπτιδάση και η πρωτεϊνάση (Srivastava Neha, 2021).

1.2.2 Τριγλυκεριδική βιομάζα

Η τριγλυκεριδική βιομάζα έχει μεγάλες δυνατότητες να αξιοποιηθεί ως εναλλακτικό καύσιμο λόγω της αφθονίας της και του υψηλού ανθρακικού περιεχομένου της, που μπορεί να μετατραπεί σε ποικιλία υδρογονανθράκων (Hu, et al., 2023).

Τα τριγλυκερίδια μπορούν να διασπαστούν σε ένα μόριο γλυκερόλης και τρία μόρια λιπαρών οξέων. Η ανθρακική αλυσίδα και ο αριθμός των διπλών δεσμών των λιπαρών οξέων ποικίλλουν ανάλογα με την προέλευση του φυτικού ελαίου (Huber & Corma, 2007). Η μοριακή δομή τους είναι παρόμοια με αυτήν του αργού πετρελαίου γεγονός που τα καθιστά ως σημαντική πρώτη ύλη για την αντικατάσταση του πετρελαίου (Long, et al., 2020).

Τα τριγλυκερίδια υπάρχουν ευρέως σε ζωικά λίπη και φυτικά έλαια ενώ χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Τα ζωικά λίπη χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε κορεσμένα λιπαρά οξέα και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην αρχική μορφή ως καύσιμο ενώ τα φυτικά έλαια περιέχουν πιο πολλά ακόρεστα λιπαρά οξέα με καλή ρευστότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες, γεγονός που τα καθιστά

καταλληλότερα για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Τα πιο γνωστά φυτικά έλαια που έχουν μελετηθεί ως ενεργειακά καύσιμα είναι το σογιέλαιο (Rabaev, et al., 2015), η ελαιοκράμβη (Horáček, Akhmetzyanova, Skuhroncová, Tišler, & de Paz Carmona, 2020), το φοινικέλαιο (Nongbe, et al., 2017), το ελαιόλαδο (Cellatoglu & Ilkan, 2016) και το ηλιέλαιο (Sun, et al., 2010).

Διάφορα είδη μη βρώσιμων και χρησιμοποιούμενων ελαίων έχουν ερευνηθεί για μετασχηματισμό σε βιοκαύσιμα. Στην Κίνα παράγεται το έλαιο tung και το έλαιο γιατρόφας που είναι κατάλληλα έλαια για παραγωγή βιοντίζελ (Yang, et al., 2017; Juan, Kartika, Wu, & Hin, 2011). Το έλαιο μικροφυκών αποτελεί σημαντικό μη βρώσιμο έλαιο με φωτοσυνθετική απόδοση 10-20 φορές μεγαλύτερη από τις άλλες καλλιέργειες ελαίων. Το συγκεκριμένο έλαιο έχει πολύ πιο γρήγορη απόδοση βιομάζας και συμβάλλει σε μεγαλύτερη δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα (Li, Srivatsa, & Bhattacharya, 2019).

Οι τεχνολογίες για την μετατροπή των τριγλυκεριδίων περιλαμβάνουν τις αντιδράσεις μετεστεροποίησης που καταλύονται με τη βοήθεια οξέων, βάσεων και ενζύμων καθώς και με φωτοκαταλυτική μετατροπή. Οι εστέρες που παράγονται με μετεστεροποίηση εμφανίζουν ποιοτικά ανώτερα χαρακτηριστικά σε σχέση με το πετρέλαιο όπως η μη τοξικότητα, η βιοδιασπασιμότητα και χαμηλότερα επίπεδα αζώτου και θείου που μειώνουν την περιβαλλοντική μόλυνση (Chen, Liu, Zhang, Chen, & Wang, 2012).

Η διεργασία της μετεστεροποίησης μπορεί να πραγματοποιηθεί παρουσία όξινου ή βασικού καταλύτη. Για την μετεστεροποίηση φυτικών ελαίων όπως το φοινικέλαιο και το ηλιέλαιο χρησιμοποιείται ως καταλύτης NaOH και KOH και η διαδικασία περιλαμβάνει μια σειρά αντιδράσεων όπου τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σταδιακά σε διγλυκερίδια και μονογλυκερίδια και τελικά σε γλυκερόλη ενώ σε κάθε αντίδραση παράγεται και ένας εστέρας. Στις αντιδράσεις αυτές χρησιμοποιούνται αλκοόλες όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη, προπανόλη και βουτανόλη, κυρίως όμως η μεθανόλη λόγω του χαμηλού κόστους, της μικρής ανθρακικής αλυσίδας και της ισχυρής πολικότητάς της.

Ακόμη, ετερογενείς καταλύτες όπως οξείδια μετάλλων και μίγματα οξειδίων μετάλλων (Margellou, et al., 2018; Liu, Zhang, Fan, & Jiang, 2016), ζεόλιθοι (Al-Jammal, Al-Hamamre, & Alnaief, 2016) αλλά και ενώσεις μεταβατικών μετάλλων (AlSharifi & Znad, 2020) έχουν χρησιμοποιηθεί για τις διεργασίες μετεστεροποίησης.

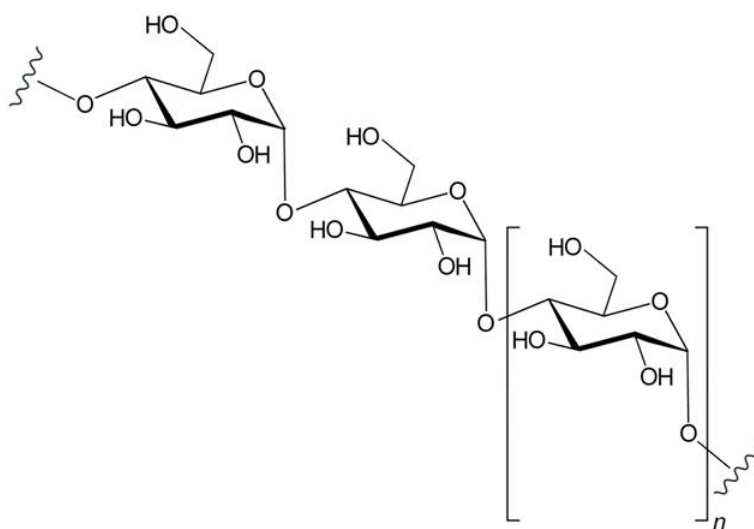
1.2.3 Άμυλο

Το άμυλο είναι ένα πολυμερές της α-γλυκόζης που συνδέεται με α-1,4 γλυκοσιδικό δεσμό, όπως στην αμυλόζη, και α-1,6 γλυκοσιδικό δεσμό, όπως στην αμυλοπηκτίνη. Αποτελείται συνήθως από 20-25% κ.β. αμυλόζη και 75-80% κ.β. αμυλοπηκτίνη ανάλογα την προέλευσή του (Parker & Ring, 2001).

Αντιπροσωπεύει το κύριο απόθεμα των υδατανθράκων στους βολβούς και τους σπόρους των λαχανικών. Βρίσκεται με τη μορφή κόκκων, διαφορετικής μορφολογικής εμφάνισης ανάλογα με το είδος του φυτού και καθένας από τους κόκκους περιέχει αρκετά εκατομμύρια μορίων αμυλοπηκτίνης και μεγάλο αριθμό μορίων αμυλόζης (Tursi, 2019).

1.2.3.1 Αμυλόζη

Τα μόρια αμυλόζης, είναι απλές μη διακλαδισμένες αλυσίδες με 500-20.000 μονάδες α-(1-4) D-γλυκόζης, υιοθετώντας ελικοειδή δομή. Η αμυλόζη απαντάται σε τρεις διαφορετικές μορφές, Α, Β και V. Οι δυο πρώτες μορφές παρουσιάζουν άκαμπτες αριστερόμορφες έλικες με έξι μονάδες γλυκόζης ανά στροφή και το μόνο χαρακτηριστικό που τις διαφοροποιεί, σχετίζεται με τη διαφορετική στοίβαξη των ελίκων αμύλου. Η V μορφή αμυλόζης, δημιουργείται από διαδικασίες συγκρυστάλλωσης με συστατικά, όπως ιώδιο, αλκοόλες, λιπαρά οξέα (Seung, 2020).

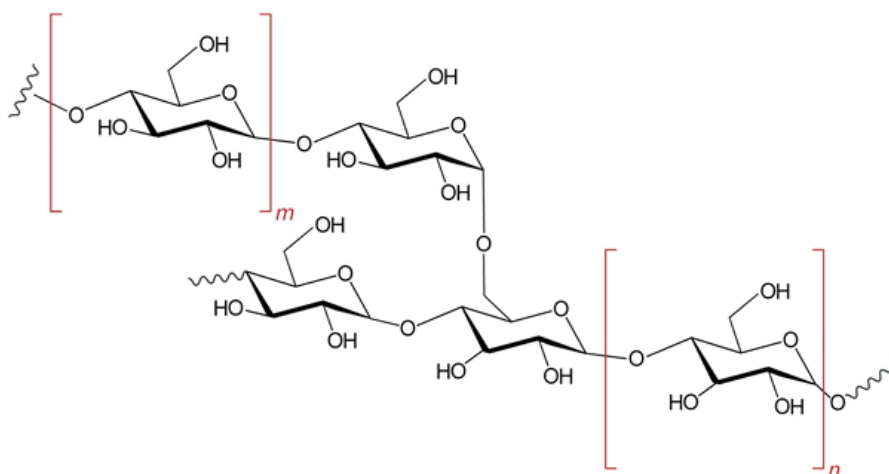


Εικόνα 5 Δομή αμυλόζης (Tursi, 2019)

1.2.3.2 Αμυλοπηκτίνη

Η αμυλοπηκτίνη είναι το βασικό συστατικό του αμύλου και είναι από τα μεγαλύτερα μόρια που συναντώνται στη φύση. Αποτελείται από γραμμικές αλυσίδες α-D γλυκοκυρανοζυλικών μονάδων, συνδεδεμένων με 1-4 δεσμούς, ενώ το σημείο διακλαδώσης ενώνεται με δεσμούς α- (1-6) (Winger, 2009).

Αποτελείται από τρεις διαφορετικούς τύπους αλυσίδων : τις A, που είναι ένας μεγάλος αριθμός «εξωτερικών», μη διακλαδισμένων αλυσίδων, τις B που είναι μικρότερος αριθμός εσωτερικών διακλαδισμένων αλυσίδων και τις C που είναι οι μόνες που περιλαμβάνουν μια ομάδα αναγωγής. Το μέσο μήκος των A-αλυσίδων είναι 13-23 υπολείμματα, ενώ οι B-αλυσίδες έχουν μεγαλύτερο μέσο μήκος, περίπου 23-25 υπολείμματα (Tursi, 2019).



Εικόνα 6 Δομή αμυλοπηκτίνης (Tursi, 2019)

1.2.4 Ανόργανα υλικά και άλλα στοιχεία

Η βιομάζα γενικά περιέχει ανόργανες ουσίες σε ίχνη, των οποίων η ποσότητα ποικίλει ανάλογα με τον τύπο της πρώτης ύλης. Από αυτά, τα πιο συνηθισμένα είναι το ασβέστιο, το νάτριο, το κάλιο, το μαγνήσιο, ο φώσφορος, το πυρίτιο, το αλουμίνιο και ο σίδηρος (Werkelin Johan, 2005).

Άλλα συστατικά σε μικρές ποσότητες σε λιγνοκυτταρινούχα υλικά και φυτά, είναι οι χρωστικές ουσίες, οι κόλλες, τα αλκαλοειδή και τα τερπένια.

1.2.4.1 Τερπένια και τερπενοειδή

Τα τερπένια έχουν συγκεντρώσει το ενδιαφέρον των μελετητών τα τελευταία χρόνια, καθώς έχουν αναδειχθεί ως βιώσιμοι υποψήφιοι για να χρησιμοποιηθούν ως δομικά συστατικά για τη σύνθεση πολυμερών.

Τα τερπένια και τερπενοειδή, αποτελούν έναν τύπο δευτερογενούς μεταβολίτη, που προέρχεται από μονάδες ισοπεντανίου που ενώνονται μεταξύ τους με χιλιάδες συνδυασμούς. Τα τερπένια είναι απλώς υδρογονάνθρακες ενώ τα τερπενοειδή περιέχουν οξειδωμένες λειτουργικές ομάδες και υπάρχουν άφθονα στη φύση καθώς παράγονται φυσικά. Τα τερπένια παράγονται κυρίως στα φυτά, που παίζουν ζωτικό ρόλο στις βασικές ενδοκυτταρικές και μεσοκυτταρικές διαδικασίες ενώ είναι επίσης συστατικά πρωτογενούς και δευτερογενούς μεταβολισμού.

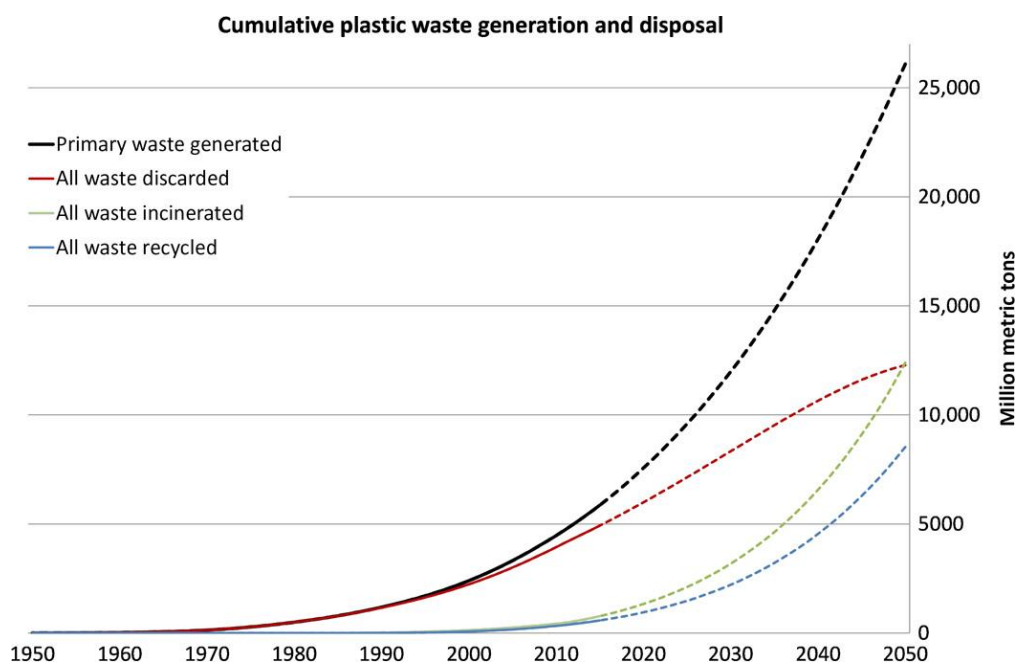
Η βιοσύνθεση των τερπενοειδών πραγματοποιείται μέσω δυο ανεξάρτητων οδών ανάλογα με τον τύπο του οργανισμού, βακτήρια, αρχαία, πρώτιστα ή ευκαρυωτικά. Ωστόσο, πολλά τερπένια και τερπενοειδή παράγονται μόνο σε μικρές ποσότητες από φυσικές πηγές και επίσης το γεγονός ότι είναι πολύπλοκα δομικά κάνει δύσκολη την παραγωγή τους με βιοχημική σύνθεση. Επομένως, και καθώς υπάρχει αυξανόμενη ζήτηση για την παραγωγή τους, γίνεται μεγάλη προσπάθεια για παραγωγή αυτών των ενώσεων μέσω τεχνολογιών μεταβολικής/ γενετικής μηχανικής και χρησιμοποιώντας βιοδιυλιστήρια (Mosquera, 2021).

2. Βιοπλαστικά

Τα τελευταία χρόνια έχει μεγαλώσει η ανησυχία για την μόλυνση του περιβάλλοντος και τις συνέπειες που αυτή επιφέρει στην ανθρώπινη υγεία και την φύση, γεγονός που οδήγησε στο ολοένα και αυξανόμενο ενδιαφέρον για την αντικατάσταση των πλαστικών προϊόντων που προέρχονται από το πετρέλαιο, με ανανεώσιμα υλικά και την ανάπτυξη βιοπλαστικών που συμβάλλουν στην κυκλική οικονομία και μειώνουν το ανθρακικό αποτύπωμα (Ugozor, 2025).

Ο όρος βιοπλαστικά αναφέρεται σε μία οικογένεια πλαστικών υλικών που μπορούν να είναι βιοδιασπώμενα ή μη ή και τα δύο. Τα βιοπλαστικά εμφανίζουν τις ίδιες ιδιότητες με τα συμβατικά πλαστικά προσφέροντας συγκριτικά πλεονεκτήματα όπως το μειωμένο ανθρακικό αποτύπωμα ή πρόσθετες επιλογές διαχείρισης των αποβλήτων όπως είναι η κομποστοποίηση.

Η παγκόσμια παραγωγή πλαστικών αυξάνεται σταθερά φτάνοντας τα 359 εκ. τόνους το 2018 ενώ εκτιμάται ότι μέχρι το τέλος του 2050 η παραγωγή πλαστικών αποβλήτων, θα ξεπεράσει τις 28000Mt λόγω της αύξησης του πληθυσμού και της επέκτασης της αγοράς (Geyer, Jambeck, & Lavender Law, 2017).



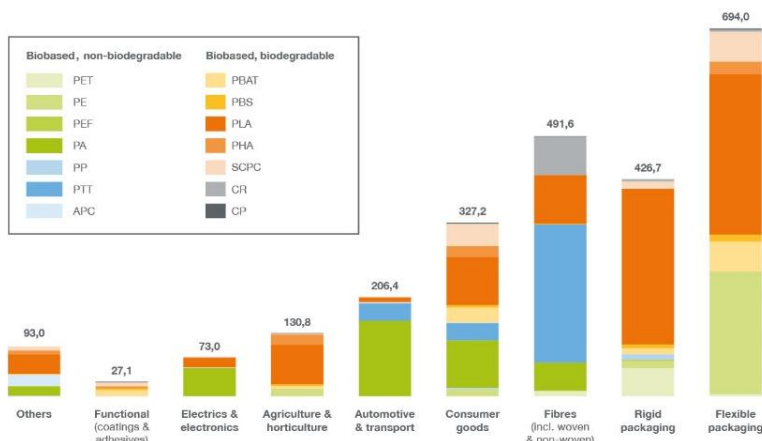
Εικόνα 7 Σωρευτική παραγωγή πλαστικών αποβλήτων μέχρι το 2050 (Geyer, Jambeck, & Lavender Law, 2017)

Σήμερα, υπάρχει η εναλλακτική χρήση βιοπλαστικών για σχεδόν κάθε συμβατικό πλαστικό υλικό και η αντίστοιχη εφαρμογή τους. Πολλά βιοπολυμερή παράγονται ήδη εμπορικά σε μεγάλη κλίμακα, όπως η κυτταρίνη, το άμυλο, το κολλαγόνο, η καζεΐνη, η πρωτεΐνη σόγιας και ο πολυεστέρας. Επίσης, βιοπολυμερή διαθέσιμα στην αγορά είναι το πολυγαλακτικό οξύ (PLA), τα πολυδροξυαλκανοϊκά (PHA), το τερεφθαλικό βιο-πολυαιθυλένιο (bio-PET), η πολυβινυλο αλκοόλη (PVA), το βιο-πολυαιθυλένιο (bio-PE), το βιο-πολυβινυλοχλωρίδιο (bio-PVC), η βιο-πολυουρεθάνη (bio-PUR) και τα βιο-πολυαμίδια (bio-PA) (Mosquera, 2021).

Η αγορά των βιοπλαστικών χαρακτηρίζεται από δυναμική ανάπτυξη και ισχυρή διαφοροποίηση με μεγάλη ποικιλία βιοπλαστικών, από μπουκάλια στον τομέα της συσκευασίας μέχρι ηλεκτρολόγια στον τομέα των ηλεκτρονικών ειδών και εσωτερικά εξαρτήματα στην αυτοκινητοβιομηχανία. Η συσκευασία παραμένει η μεγαλύτερη αγορά βιοπλαστικών, με ποσοστό 45% της συνολικής αγοράς βιοπλαστικών με βάση τα στοιχεία του 2024 (European Bioplastics, 2025).

Global production capacities of bioplastics 2024 (market segments by polymers)

in 1,000 tonnes

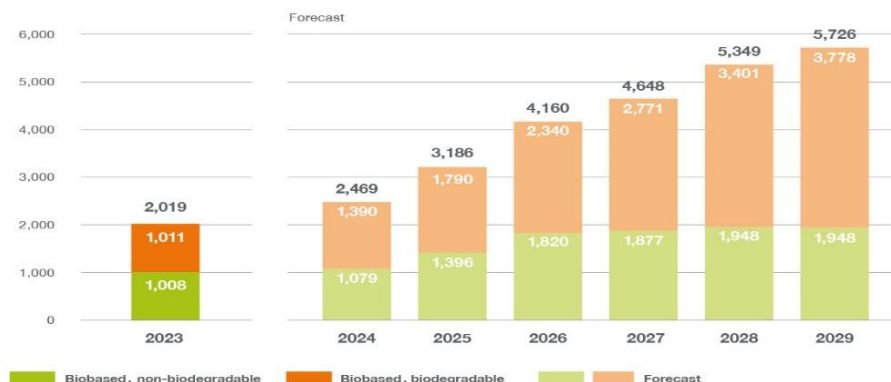


Source: European Bioplastics, nova-institute (2024)

Εικόνα 8 Κατανομή των βιοπλαστικών στην αγορά για το 2024 (Bioplastics Market)

Οι παγκόσμιες δυνατότητες παραγωγής βιοπλαστικών αυξάνονται σημαντικά από περίπου 2,47 Mt το 2024 σε σχεδόν 5,73 Mt το 2029, όπως φαίνεται και στην εικόνα 9 (European Bioplastics, 2025).

Global production capacities of bioplastics in 1,000 tonnes



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2024)

Εικόνα 9 Παγκόσμιες παραγωγικές δυνατότητες μέχρι το 2029 (Bioplastics Market)

2.1 Κατηγοριοποίηση των βιοπλαστικών

Τα βιοπλαστικά αποτελούν μία ολόκληρη οικογένεια υλικών με διαφορετικές ιδιότητες και εφαρμογές και κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τις ιδιότητές τους σε βιοπροερχόμενα, βιοδιασπώμενα και κομποστοποιήσιμα.

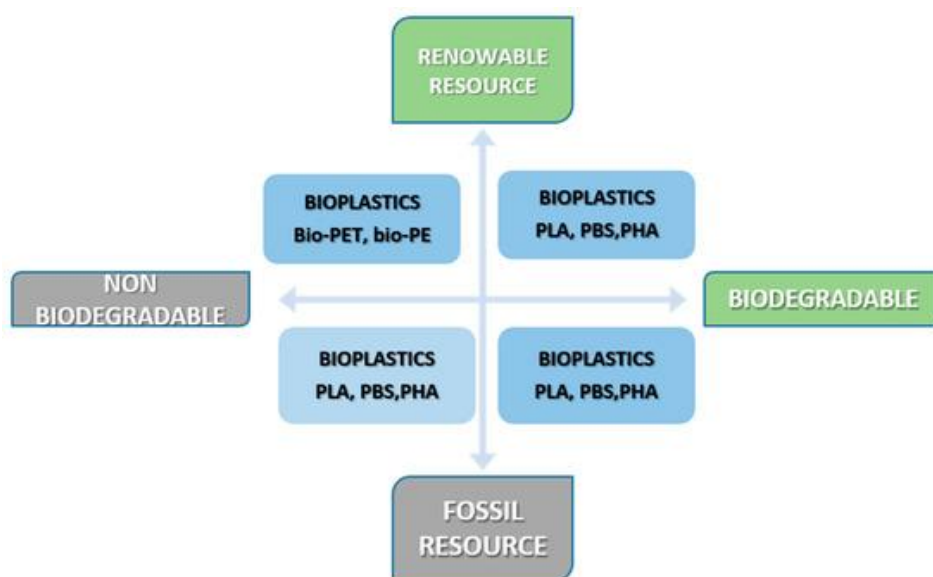
Η ορολογία γύρω από τα βιοπλαστικά δεν είναι πλήρως καθορισμένη, κάτι που προκαλεί σύγχυση, για παράδειγμα σε κάποια επιστημονική βιβλιογραφία, οι όροι «βιοπροερχόμενα» και «βιοδιασπώμενα» έχουν την ίδια σημασία και χρησιμοποιούνται εναλλακτικά και συνώνυμα. Ωστόσο, τα βιοπροερχόμενα και τα βιοδιασπώμενα πλαστικά δεν είναι ίδια. Τα πλαστικά με βιολογική προέλευση δεν είναι βιοδιασπώμενα και τα βιοδιασπώμενα δεν είναι απαραίτητα βιοπροερχόμενα (Ghasemlou, Barrow, & Adhikar, 2024).

Πιο συγκεκριμένα, τα βιοπλαστικά που χαρακτηρίζονται βιοπροερχόμενα είναι αυτά που προέρχονται πλήρως ή ακόμα και μερικώς από τη βιομάζα όπως από καλαμπόκι, ζαχαροκάλαμο ή ξύλο, από βιοχημικές ή θερμοχημικές διεργασίες (π.χ. ζύμωση σακχάρων). Η έννοια αυτή αφορά την πηγή του άνθρακα και όχι τον μηχανισμό αποδόμησης, συνεπώς δεν εξασφαλίζει ότι όλα τα προϊόντα αυτής της κατηγορίας χαρακτηρίζονται από

βιοαποδομησιμότητα. Τα βιοδιασπώμενα πλαστικά είναι τα προϊόντα εκείνα τα οποία μέσω μιας βιοχημικής διεργασίας που περιέχει μικροοργανισμούς σε ένα σταθερό περιβάλλον υφίστανται χημική αποδόμηση των πολυμερικών τους αλυσίδων, οδηγώντας σε προϊόντα χαμηλού μοριακού βάρους όπως νερό και διοξείδιο του άνθρακα (σε αερόβιες συνθήκες), μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα (σε αναερόβιες συνθήκες) και βιομάζα. Η βιοδιασπασιμότητα αποτελεί ιδιότητα της χημικής δομής του πολυμερούς και δεν εξαρτάται από την προέλευση του. Αντίθετα, εξαρτάται από την παρουσία υδρολυτικά ή ενζυμικά ευαίσθητων δεσμών (π.χ. εστερικοί δεσμοί), την κρυσταλλικότητα και το μοριακό βάρος των πολυμερών είτε πετρελαϊκής είτε βιολογικής προέλευσης.

Τα κομποστοποιήσιμα αναφέρονται ως μια υποκατηγορία βιοδιασπώμενων πλαστικών, τα οποία μπορούν να βιοδιασπαστούν με βιομηχανική ή οικιακή κομποστοποίηση, πληρώνοντας συγκεκριμένα πρότυπα ρυθμού βιοδιάσπασης και αποδίδοντας μη τοξικά υπολείμματα (European Bioplastics, 2025). Μία ακόμη κατηγοριοποίηση που υπάρχει, αναφέρεται σε βιοσυμβατά πλαστικά αν το υλικό είναι συμβατό με το ανθρώπινο σώμα ή με ζώα (Mosquera, 2021).

Με βάση την πηγή και την βιοδιασπασιμότητα, τα πολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν όπως φαίνεται στην εικόνα 10.



Εικόνα 10 Ταξινόμηση βιοπλαστικών (Mosquera, 2021)

Οι πηγές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοπλαστικών είναι φυτικές πρώτες ύλες, φυσικά πολυμερή όπως υδατάνθρακες και πρωτεΐνες και άλλα μικρά μόρια όπως η ζάχαρη, δισακχαρίτες και λιπαρά οξέα.

Τα βιοπροερχόμενα πλαστικά μπορούν να είναι είτε φυσικά είτε συνθετικά. Τα φυσικά μπορούν να συντεθούν από ζώντες οργανισμούς (φυτά, ζώα, μικροοργανισμοί) είτε με απευθείας αξιοποίηση με εκχύλιση και καθαρισμό ή με δραστηριοποίηση ενός πολυμερούς μέσω χημικών διαδικασιών (πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες και πολύ-υδροξυαλκανοϊκά). Όσον αφορά τα συνθετικά βιοπροερχόμενα πλαστικά αποκτώνται από μονομερή που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές μέσω χημικής μετατροπής, όπως το πολυγαλακτικό οξύ PLA, το βιο-πολυαιθυλένιο προερχόμενο από την βιοαθανόλη και το πολυαμίδιο 11 από το καστορέλαιο (Pahola Thathiana Benavides, 2020).

Τα βιοδιασπώμενα βιοπλαστικά μπορούν να διασπαστούν από μικροοργανισμούς μέσω αερόβιας και αναερόβιας διάσπασης. Η αερόβια βιοδιάσπαση γίνεται σε βιομηχανικές συνθήκες κομποστοποίησης παρουσία οξυγόνου, σε ζεστό και υγρό περιβάλλον κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες. Η αναερόβια βιοδιάσπαση γίνεται σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου είτε σε μέσες ή υψηλές θερμοκρασίες (Veronika Bátor, 2018).

2.2 Τύποι Βιοπλαστικών

Γενικά, τα βιοπροερχόμενα πολυμερή μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες. Η πρώτη περιλαμβάνει τα φυσικά προερχόμενα πολυμερή από βιομάζα με απευθείας χρήση όπως η κυτταρίνη, η οξική κυτταρίνη, το άμυλο και η χιτίνη, ή τα χημικά τροποποιημένα όπως το τροποποιημένο άμυλο. Στην δεύτερη ανήκουν τα βιο-συνθετικά πολυμερή χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς και φυτά όπως το πολυγλουταμικό οξύ και τα PHAs. Στην τρίτη κατηγορία ανήκουν τα συνθετικά πολυμερή όπως τα πολυλακτίδια (PLA), σικινικό πολυβουτυλένιο (PBS), βιο-πολυολεφίνες, βιο-πολυαιθυλενικό τερεφθαλικό οξύ (bio-PET) (Nakajima H, 2017).

Τα πολυμερή της πρώτης κατηγορίας συνήθως χρησιμοποιούνται απευθείας χωρίς καθαρισμό και αυτά της δεύτερης παράγονται απευθείας από φυσικά προερχόμενα πολυμερή χωρίς σπάσιμο, ενώ παίζουν σημαντικό ρόλο σε περιπτώσεις που απαιτούν βιοαποδομησιμότητα. Η απευθείας χρήση των πολυμερών της πρώτης και δεύτερης κατηγορίας επιτρέπει πιο αποδοτική παραγωγή με επιθυμητές λειτουργίες και φυσικές

ιδιότητες, ωστόσο η χημική δομή τους εμφανίζει περιορισμένη ευκαμψία. Η τρίτη είναι η πιο υποσχόμενη από όλες, καθώς τα μονομερή που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των βιοπολυμερών παράγονται από φυσικά προερχόμενα μόρια ή από τη διάσπαση φυσικά προερχόμενων μακρομορίων με συνδυασμό χημικών και βιοχημικών διαδικασιών κάτι που τους προσδίδει εξαιρετικά ευέλικτες χημικές δομές (Nakajima H, 2017).

2.2.1 Βιοπλαστικά από προϊόντα βιομάζας

Τα βιοπλαστικά που προέρχονται από βιομάζα είναι γνωστά ως αγρο-πλαστικά. Τα προϊόντα της βιομάζας περιλαμβάνουν πολυσακχαρίτες, άμυλο, κυτταρίνη, χιτίνη, λιγνίνη, πηκτίνη και πρωτεΐνες που προέρχονται από φυτά και ζώα. Αυτές οι ουσίες, λαμβάνονται απευθείας από τα φυτά και τα ζώα και είναι οι βασικοί παράγοντες για την παραγωγή διάφορων τύπων βιοπλαστικών (Kumar & Thakur, 2017).

2.2.2 Βιοπλαστικά από πρωτεΐνες

Οι βασικές πηγές πρωτεΐνης είναι τα φυτά και τα ζώα που λειτουργούν ως πρώτη ύλη για τη σύνθεση των βιοπλαστικών. Οι πρωτεΐνες παίζουν σημαντικό ρόλο στις θερμοσκληρυνόμενες τροποποιήσεις των πλαστικών, λόγω της ικανότητας που έχουν να αλλάζουν την δομή τους. Τα βιοπλαστικά με βάση την πρωτεΐνη είναι γνωστά για την υψηλή διασπασιμότητά τους που επίσης τα κάνει γρήγορα διασπώμενα πολυμερή. Υπάρχουν φυτικές πρωτεΐνες που είναι πηγή βιοπλαστικών όπως η πρωτεΐνη καλαμποκιού, σόγιας και σιταριού, ενώ ορισμένες πρωτεΐνες ζωικής προέλευσης είναι η πρωτεΐνη ζελατίνης, κολλαγόνου και η καζεΐνη. Ακόμη, ορισμένες πρωτεΐνες μέσα σε βακτήρια παίζουν αποτελεσματικό ενζυματικό ρόλο όπως η γαλακτική αφυδρογονάση, η φουμαράση και η χυμοθριψίνη (Dilshad, Waheed, Ali, Amin, & Ahmed, 2021).

2.2.3 Βιοπλαστικά από μικροοργανισμούς

Τα βιοπλαστικά είναι βιοϋλικά και συνήθως είναι πολυεστέρες στη φύση και μπορούν να παραχθούν σε μικρόβια κάτω από διαφορετικές θρεπτικές και περιβαλλοντικές συνθήκες. Οι περισσότεροι πολυεστέρες παράγονται μέσα σε μικρόβια με έλλειψη ορισμένων σημαντικών θρεπτικών ουσιών. Ο αριθμός, το μέγεθος και οι ιδιότητες των κόκκων ποικίλουν από είδος σε είδος (Dilshad, Waheed, Ali, Amin, & Ahmed, 2021). Τα PHAs είναι βιοπολυμερή γνωστά για την βιοδιασπασιμότητά τους και συνήθως βρίσκονται σε μικροοργανισμούς ως πηγή ενέργειας (Muhammadi, Muhammad, & Shafqat, 2015), ενώ τα PHBs είναι μακρομόρια μέσα σε βακτήρια που δρουν σαν έγκλειστα σώματα και οι

ιδιότητές τους τα καθιστούν ως ένα πολύτιμο προϊόν για τη σύνθεση βιοπλαστικών που μπορούν να αντικαταστήσουν τα συμβατικά πλαστικά (Kumar & Thakur, 2017).

2.2.4 Βιοπλαστικά που προέρχονται από βιοτεχνολογικές εφευρέσεις

Με τη χρήση της βιοτεχνολογίας, είναι δυνατή η τροποποίηση του προϊόντος με βάση τις υπάρχουσες ανάγκες και η βελτίωση της ποιότητάς του. Με τις βιοτεχνολογικές εφευρέσεις καθίσταται δυνατή η ανάπτυξη πλαστικού σε διάφορες καλλιέργειες και η παραγωγή πλαστικού σε μικροοργανισμούς (Kumar & Thakur, 2017). Το PLA είναι ένα παράδειγμα, προέρχεται από ζύμωση αγροτικών υποπροϊόντων, όπως ουσίες πλούσιες σε άμυλο, ζάχαρη ή άμυλο σιταριού και καλαμποκιού.

2.2.5 Βιοπλαστικά που προέρχονται από χημικές διαδικασίες

Η χημική μέθοδος είναι η πιο κατάλληλη για την παραγωγή βιο-πολυεστέρων σε μεγάλη ποσότητα. Το PLA είναι ένα υλικό που μπορεί να συντεθεί με την κατάλληλη χημική μέθοδο σε μεγάλη ποσότητα για την παραγωγή ανανεώσιμου υλικού συσκευασίας ενώ σήμερα όλοι οι τύποι κλασικών υλικών συσκευασίας από ανανεώσιμες πηγές προέρχονται με τη μέθοδο της ζύμωσης (Jamshidian M. , Tehrani, Imran, Jacquot, & Desobry, 2010).

2.2.6 Βιοπλαστικά ανάλογα με τα παραγόμενα από το πετρέλαιο

Τα βιοπλαστικά ανάλογα με τα προερχόμενα από το πετρέλαιο παρουσιάζουν τις ίδιες χημικές, φυσικές και μηχανικές ιδιότητες με αυτά που προέρχονται από ορυκτές πηγές. Το εμπορικά διαθέσιμο βιο-πολυαιθυλένιο προέρχεται από πολυμερισμό βιοαέριου αιθυλενίου που παράγεται από βιοαιθανόλη. Το καλαμπόκι που ωριμάζει είναι η πηγή βιομάζας που χρησιμοποιείται περισσότερο και για την παραγωγή του ακολουθούνται ορισμένα βήματα: άλεση, ζύμωση, απόσταξη, αφυδάτωση και πολυμερισμός (Ehsanul, Rajnish, Jechan, Ki-Hyun, & Kwon, 2020). Στην περίπτωση του βιο-πολυβινυλοχλωριδίου, το αιθυλένιο προέρχεται επίσης από βιοαιθανόλη και αργότερα ενώνεται με χλώριο για την παραγωγή χλωριούχου βινυλίου. Επίσης, το βιο-πολυπροπυλένιο μπορεί να προέλθει από βιολογικές πηγές με αφυδάτωση βουτυλενίου της βιο-ισοβουτανόλης που λαμβάνεται από γλυκόζη και επακόλουθο πολυμερισμό (Siracusa, 2020).

2.3 Ιδιότητες Βιοπλαστικών

Ανάλογα με τον τύπο του βιοπλαστικού οι ιδιότητες μπορεί να ποικίλουν, όμως υπάρχουν μερικά γενικά χαρακτηριστικά που περιγράφονται παρακάτω και αφορούν τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες:

- Μηχανικές ιδιότητες. Αφορούν την αντοχή σε εφελκυσμό, την ελαστικότητα και την σκληρότητα του συγκεκριμένου βιοπλαστικού. Τα βιοπλαστικά γενικά έχουν μικρότερη αντοχή σε εφελκυσμό από το πολυαιθυλένιο ή το πολυπροπυλένιο. Τα βιοπλαστικά με βάση το άμυλο είναι λιγότερο εύκαμπτα και πιο εύθραυστα ενώ τα PHAs παρουσιάζουν καλύτερη ευκαμψία και ελαστικότητα. Σε ό,τι αφορά την σκληρότητα το PLA εμφανίζει σχετική σκληρότητα ενώ το PHB τείνει να είναι πιο εύθραυστο (Piyawanee, Pattarin, & Nathdanai, 2020).
- Θερμικές ιδιότητες. Τα βιοπλαστικά έχουν γενικά χαμηλότερες θερμικές ιδιότητες σε σχέση με τα πλαστικά που βασίζονται στο πετρέλαιο. Επίσης, εμφανίζουν μικρή θερμική σταθερότητα που σημαίνει ότι σε υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να διασπαστούν ή να χάσουν μηχανικές ιδιότητες πιο εύκολα από τα αντίστοιχα πλαστικά με βάση το πετρέλαιο. Για παράδειγμα το PLA έχει σημείο τήξης περίπου 150–180°C και θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Tg) περίπου 60°C, που περιορίζει την θερμική του αντοχή ενώ η χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να οδηγήσει στο να μαλακώσει ή να χάσει την δομική του ακεραιότητα σε μικρότερη θερμοκρασία από τα συμβατικά πλαστικά (Singh, et al., 2024).
- Ιδιότητες φραγμού. Τα βιοπλαστικά και συγκεκριμένα τα υλικά που βασίζονται στο άμυλο τείνουν να έχουν υψηλή διαπερατότητα στο νερό, που περιορίζει την αποτελεσματικότητά τους στις εφαρμογές συσκευασίας που απαιτούν φραγμούς για την υγρασία. Επιπλέον, βιοπλαστικά όπως το PLA έχουν χαμηλές ιδιότητες φραγμού αερίων όπως η υψηλή διαπερατότητα σε οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα, που τα κάνει λιγότερο κατάλληλα για μακροχρόνια συσκευασία τροφίμων όταν είναι απαραίτητη η αποτελεσματική διατήρηση της ποιότητας του προϊόντος (Yin, Keong, & Seng, 2022).
- Βιοδιασπασιμότητα και κομποστοποίηση. Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα των βιοπλαστικών είναι η βιοδιασπασιμότητά τους, που επιτρέπει να διασπαστούν φυσικά κάτω από συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες. Το PLA για παράδειγμα είναι κομποστοποιήσιμο σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις κομποστοποίησης ενώ άλλα όπως το PHB μπορούν να βιοδιασπαστούν στο έδαφος ή σε υδάτινο περιβάλλον. Ακόμη, κάποια βιοπλαστικά με βάση το άμυλο είναι πλήρως κομποστοποιήσιμα και μπορούν να διασπαστούν μέσα σε λίγους μήνες

κάτω από τις σωστές συνθήκες, μειώνοντας το περιβαλλοντικό αποτύπωμα (Singh, et al., 2024).

- Χημικές και βιολογικές ιδιότητες. Τα βιοπλαστικά σε σχέση με τα συμβατικά πλαστικά παρουσιάζουν γενικά μικρότερη χημική αντοχή. Το PLA για παράδειγμα μπορεί να διαλυθεί ή να διασπαστεί όταν εκτίθεται σε συγκεκριμένους διαλύτες ή σε υψηλές θερμοκρασίες (Singh, et al., 2024). Ωστόσο, τα βιοπολυμερή με βάση το άμυλο, έχουν εμφανίσει καλές αντιμικροβιακές ιδιότητες και εμφανίζουν μεγάλη αποτελεσματικότητα στην πρόληψη της ανάπτυξης μικροοργανισμών και στην ελεγχόμενη απόρριψη απολυμαντικών (Tareq, 2023).
- Οπτικές ιδιότητες. Μερικά βιοπλαστικά παρουσιάζουν διαφάνεια που τα κάνει ιδανικά για εφαρμογές που σχετίζονται με την συσκευασία τροφίμων όταν η ορατότητα του προϊόντος είναι σημαντική. Εκτός από τη διαφάνεια, το PLA, έχει γυαλιστερή εμφάνιση που είναι επιθυμητό χαρακτηριστικό στην συσκευασία λόγω αισθητικής (Singh, et al., 2024).
- Πυκνότητα. Τα βιοπλαστικά έχουν μικρότερη πυκνότητα σε σύγκριση με τα συμβατικά πλαστικά, που επηρεάζει τις μηχανικές τους ιδιότητες και την συμπεριφορά τους κατά την επεξεργασία (Singh, et al., 2024).

Τα βιοπλαστικά ορισμένες φορές εμφανίζουν κατώτερες ιδιότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα πολυμερή που βασίζονται σε ορυκτά καύσιμα. Συνεπώς, για να βελτιωθούν οι ιδιότητές τους, τα βιοπολυμερή μπορούν να αναμειχθούν. Η τεχνική της ανάμιξης πολυμερών αποτελεί μια οικονομικά αποδοτική και ταχεία μέθοδο για τη βελτίωση της ανταγωνιστικότητας συγκεκριμένων πολυμερικών συστημάτων. Εντούτοις, η εξέλιξη των ιδιοτήτων και η ευρεία διαθεσιμότητα νέων εμπορικών τύπων (grades) στην αγορά έχουν περιορίσει σταδιακά την ανάγκη εφαρμογής της συγκεκριμένης μεθόδου (Mosquera, 2021).

2.4 Χρήση και εφαρμογές των βιοπλαστικών

2.4.1 Ιατρικές εφαρμογές

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή βρίσκονται στο προσκήνιο της έρευνας για βιοϊατρικές εφαρμογές τα τελευταία πενήντα χρόνια με τις εξελίξεις να εμφανίζονται στην χρήση τους ως μέσα μεταφοράς για ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων και ανάπτυξη θεραπευτικών συσκευών όπως εμφυτεύματα και τρισδιάστατα ικριώματα για τη μηχανική ιστών (Narancic, 2020).

2.4.1.1 Βιοπολυμερή για τη μεταφορά φαρμάκων

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή ως συστήματα μεταφοράς φαρμάκων (DDS) πρέπει να παρασκευάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να εκμεταλλεύονται τις δυνατότητες που έχουν για αυτοσυναρμολόγηση σε νανοφορείς που μπορούν να φορτωθούν σε συγκεκριμένα φάρμακα. Αυτά τα βιοδιασπώμενα πολυμερή πρέπει να ικανοποιούν δυο βασικές απαιτήσεις: την απόδοση και την ασφάλεια. Επιπλέον, πρέπει να είναι ικανά για μέγιστη αποτελεσματικότητα ενθυλάκωσης του φαρμάκου-στόχου (Thayumanavan S, 2017), να αυξάνουν τον χρόνο παραμονής στον ιστό-στόχο, με μέγιστη βιοδιαθεσιμότητα για επίτευξη του θεραπευτικού αποτελέσματος και βιοδιάσπαση σε συγκεκριμένο χρονοδιάγραμμα συμβατό με τον χρόνο επούλωσης του στόχου-ιστού (Palanikumar, 2020). Παράλληλα, αυτά τα πολυμερή θα πρέπει να είναι ασφαλή, να μην είναι τοξικά και να μην προάγουν φλεγμονές στο ανοσοποιητικό σύστημα (Hamideh Parhiz, 2018).

Τα βιοπολυμερή, γενικά αποτελούν ένα δυναμικό πεδίο ως βιώσιμα και συνεχή συστήματα μεταφοράς φαρμάκων συμβάλλοντας στην κατασκευή κατάλληλων φορέων. Οι φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες που σχετίζονται με τα PHAs καθώς και η φυσική τους παρουσία τα καθιστούν ως τους πιο χρήσιμους υποψήφιους για μεταφορά φαρμάκων.

Η συνεχής απελευθέρωση αντιβιοτικών, νανοσωματιδίων, αντικαρκινικών και αντιφλεγμονωδών παραγόντων, αναισθητικών, στεροειδών και ορμονών επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας μικρόσφαιρες, μικροκάψουλες και ικτριωμάτων PHA (Abdul Mukheem, Syed , Aleem , & Hossa, 2021).

2.4.1.2 Βιοδιασπώμενα πολυμερή ως συσκευές για την μηχανική ιστών

Τα βιοπολυμερή έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμα στις εφαρμογές της μηχανικής ιστών, αντικαθιστώντας βιογενή υλικά που θα μπορούσαν να προκαλέσουν ανοσογόνο αντίδραση λόγω μη απόκρισης του ξενιστή (Lopez-Silva, et al., 2020). Η σύνθεση των πολυμερών και η δυνατότητα εισαγωγής δραστικής λειτουργικότητας μεγαλώνει την πιθανότητα χρήσης των βιοπολυμερών σε αυτό το πεδίο (James D. Bryers, 2012). Χαρακτηριστικά των βιοπολυμερών όπως η υδροφιλικότητα, η βιοδιάσπαση, η βιοσυμβατότητα, το πορώδες και η μη τοξικότητα τα κάνουν ελκυστικά υλικά σε πολλές βιοϊατρικές εφαρμογές, ενώ η υδροφοβικότητα σε συνδυασμό με την βιοσυμβατότητα και την μη τοξικότητα θα μπορούσαν να είναι καθοριστικά σε επιλεγμένες εφαρμογές με το βασικό πλεονέκτημα να είναι η υδροφοβικότητα (Eric J. Falde, 2016).

Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα βιοπολυμερή στην μηχανική ιστών είναι τα πολυ-L-λακτίδιο (poly (L-lactide), PLLA), πολυ(γαλακτικό-γλυκολικό οξύ, (poly lactic-co-glycolic acid, PLGA), πολυυδροξυαλκανοϊκά (Polyhydroxyalkanoates, PHA), πολυ-ηλεκτρικό βουτυλένιο (Poly(Butylene Succinate), PBS) πολυ-γ-γλουταμινικό οξύ (Poly-γ-glutamate, γ-PGA). Τα PLLA, PLGA έχουν ενδιαφέρουσες εφαρμογές λόγω του μεγάλου εύρους θερμοκρασίας τήξης και υαλώδους μετάπτωσης για αυτό και χρησιμοποιούνται εκτενώς σε εφαρμογές της μηχανικής ιστών με κάποια από αυτά να είναι εμπορικά διαθέσιμα. Το μειονέκτημα αυτών των πολυμερών είναι ότι κατά τη διάρκεια που σπάει ο εστερικός δεσμός με υδρόλυση, δημιουργούνται πολλά όξινα παραπροϊόντα που μπορεί να επιδράσουν στην φυσιολογία των κελιών ή στον ιστό-στόχο (Narancic, 2020).

Μέχρι σήμερα, διαφορετικά όργανα ή μέρη του ανθρώπινου σώματος έχουν εμφυτευτεί με τη δημιουργία ικριωμάτων χρησιμοποιώντας τρισδιάστατη εκτύπωση βιοδιασπώμενων πολυμερών, τα οποία εμφανίζουν εξαιρετική βιοδιασπασιμότητα, συμβατότητα, πορώδες, οστεοενσωμάτωση, μέγεθος και βιοδραστικότητα (Zia Ullah Arif, 2022).

Οι οστεοχόνδρινες ανωμαλίες χρειάζονται την προσθετική ιατρική, όπως η μεταμόσχευση οστού ή η αντικατάσταση οστού. Το PHBV, συνδεδεμένο με κολλαγόνο και φορτωμένο με φωσφορικό ασβέστιο έχει χρησιμοποιηθεί για να προσφέρει μηχανική αντοχή στους ιστούς του οστού. Επιπλέον, έχει αναφερθεί η εφαρμογή των PHAs στις εφαρμογές μηχανικής ιστών. Η χρήση πορωδών βιοπλαστικών με βάση PHBHHx/ PHB έχουν χρησιμοποιηθεί ως μέσο ανάπτυξης μήτρας χονδροκυττάρων αρθρικού χόνδρου σε κουνέλι που σε σύγκριση με το απλό PHB, τα κύτταρα αναπτύχθηκαν και πολλαπλασιάστηκαν καλύτερα σε αυτά τα ικριώματα (Tareq, 2023).

Στις εφαρμογές της μηχανικής καρδιακών ιστών τα μεσαίου μεγέθους αλυσίδας PHA επιδεικνύουν μοναδικά χαρακτηριστικά και αναμένεται η ενσωμάτωσή τους στο καρδιακό σύστημα και σύζευξή τους με βιολογικά δραστικά συστατικά, που προχωρούν στην αύξηση της προσκόλλησης των κυττάρων, του πολλαπλασιασμού και της επιβίωσης (Rai, Keshavarz, Roether, Boccaccini, & Roy, 2011).

Η μηχανική καρδιακών εφαρμογών χρησιμοποιεί βιοϋλικά σε σχήμα καρδιακής βαλβίδας, ακολουθούμενα από κυτταρική σπορά για να βοηθήσουν στην αναγέννηση λειτουργικών αντικαταστάσεων σε ζωντανή καρδιά. Επίσης, το PHB και PHB4HB έχουν ερευνηθεί ως

πιθανά συστατικά κυκλοφορίας του αίματος, ενώ έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή επιδέσμων τραυμάτων και υλικών κλεισίματος με ενισχυμένη μηχανική αντοχή για την αντιμετώπιση των μυϊκών τραυμάτων και εφαρμογές επούλωσης του δερματικού ιστού ενώ τα PHA είναι κάτω από εκτενή έρευνα για την επούλωση των νεύρων (Tareq, 2023).

2.4.1.3 Βιοπλαστικά για φαρμακευτικές εφαρμογές

Τα βιοπλαστικά θεωρούνται ακίνδυνα για χρήση σε φαρμακευτικές εφαρμογές εφόσον διασπώνται στο περιβάλλον και είναι βιοσυμβατά. Μία από τις πιο σημαντικές εφαρμογές των βιοπλαστικών κυτταρίνης είναι η χρήση ως πληρωτικά για δισκία και κάψουλες. Τα προϊόντα που προέρχονται από κυτταρίνη έχουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα έκδοχα, όπως η συμβατότητα, η φαρμακολογική αδράνεια και η δυσπεψία από ένζυμα στον γαστρεντερικό σωλήνα των ανθρώπων. Επίσης, δεν εμφανίζουν ερεθιστική δράση στον βλεννογόνο του στομάχου και του οισοφάγου (Shokri & Adibkia, 2013).

Τα συνδετικά δισκίων λειτουργούν ως κόλλες και βοηθούν άλλα συστατικά να συγχωνευθούν. Η μικροκρυσταλλική κυτταρίνη είναι από τα πιο χρησιμοποιούμενα συνδετικά άμεσης συμπίεσης λόγω της ευκαμψίας, της περιορισμένης πυκνότητας όγκου, της μεγάλης επιφάνειας και της μεγαλύτερης υγροσκοπικότητας που αυτή εμφανίζει (Tareq, 2023).

2.4.1.4 Βιοπλαστικά για διάφορες ιατρικές εφαρμογές

Βιοπλαστικά όπως το PLA και τα συμπολυμερή του, έχουν χρησιμοποιηθεί ως χειρουργικά ράμματα και αποτελούν μια εναλλακτική φιλική προς τον ασθενή επιλογή καθώς αποσυντίθενται από τις φυσικές μεταβολικές διαδικασίες του ανθρώπινου σώματος. Καθώς εξελίσσεται η επούλωση, αυτά τα ράμματα αποσυντίθενται σε γαλακτικό οξύ, το οποίο μεταβολίζεται και αποβάλλεται με ασφάλεια. Εκτός από αυτό, μειώνουν την πιθανότητα αντιδράσεων από ξένα σώματα, τις μετεγχειρητικές μολύνσεις, τις ουλές, ενισχύοντας το συνολικό αποτέλεσμα και την άνεση του ασθενούς.

Ακόμη, βιοπλαστικά όπως τα PHAs και βιοπολυμερή που προέρχονται από φύκια όπως το αλγινικό άλας χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο στην προηγμένη φροντίδα τραυμάτων ως επίδεσμοι. Τα βιοπλαστικά αυτά, συμβάλλουν στην διατήρηση της υγρασίας στο τραύμα, απαραίτητο για την βέλτιστη επούλωση και τη μείωση των ουλών, μπορούν

να αναστείλουν την ανάπτυξη βακτηρίων και να μειώσουν τον κίνδυνο μολύνσεων, καθώς επίσης είναι βιοδιασπώμενα και βιοσυμβατά.

Βιοπλαστικά με βάση το άμυλο και τα PLA, μπορούν να αποτελέσουν βιώσιμες εναλλακτικές ιατρικών προϊόντων μιας χρήσης όπως γάντια, σύριγγες, χειρουργικές μάσκες, μειώνοντας έτσι το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των δομών υγείας. Πρόκειται για υλικά που είναι βιοδιασπώμενα και κομποστοποιήσιμα αλλά παράλληλα διατηρούν την απαραίτητη αντοχή, στείριότητα και πρότυπα ασφάλειας που απαιτούνται για ιατρική εφαρμογή (Akhileswari, Lakshini, Parkavi, Vinothini, & Gowri, 2025).

2.4.2 Βιοδιασπώμενα πολυμερή ως υφάσματα και ίνες

Βιοαποδομήσιμα υφάσματα προερχόμενα από βιογενή πολυμερή, όπως το PLA, τα PHAs και οι ίνες αμύλου, αξιοποιούνται πλέον ευρέως στην ένδυση και στα υφάσματα οικιακής χρήσης. Παράλληλα, τα απορροφητικά προϊόντα ατομικής υγιεινής και τα μη υφαντά (non-woven) είδη μιας χρήσης (π.χ. πάνες, σερβιέτες, μαντηλάκια) παρασκευάζονται από βιοπολυμερή, με κυρίαρχη τη χρήση αναγεννημένων ινών κυτταρίνης ή PHA. Αυτά τα βιοπολυμερή αποφεύγουν την μακρόχρονη παραμονή που σχετίζεται με τα συμβατικά συνθετικά υφάσματα που μπορεί να χρειαστούν αιώνες για να διασπαστούν. Επιπλέον, οι ίνες που προέρχονται από πολυμερή με βάση τα PHAs αναπτύσσονται για περιβαλλοντικά φιλικό ρουχισμό, είναι αναπνεύσιμες, ελαφριές και άνετες, παρουσιάζοντας χαρακτηριστικά συγκρίσιμα με αυτά των συνθετικών ινών (Khan, 2022).

2.4.3 Βιοδιασπώμενα πολυμερή για την συσκευασία

Υλικά όπως το γυαλί, το ξύλο, τα μέταλλα και τα πλαστικά, χρησιμοποιούνται για πρωτοταγή, δευτεροταγή ή και τριτοταγή συσκευασία. Στην πρωτοταγή συσκευασία, τα υλικά χρησιμοποιούνται σε απευθείας επαφή με το προϊόν, ενώ στη δευτεροταγή και τριτοταγή χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά των συσκευασμένων προϊόντων (Narancic, 2020).

Η ανάγκη για βιοπλαστικά με σκοπό την συσκευασία προϊόντων είναι μεγάλη, το 2024 η παγκόσμια δυνατότητα παραγωγής βιοπλαστικών έφτασε τους 2,47 εκατομμύρια τόνους με το 45% να προορίζεται για την αγορά της συσκευασίας, που είναι και η μεγαλύτερη αγορά στην βιομηχανία παραγωγής βιοπλαστικών.

Οι εφαρμογές άκαμπτων βιοπλαστικών αφορούν την συσκευασία καλλυντικών, κρεμών και κραγιόν καθώς επίσης και μπουκάλια ποτών και άλλων υγρών. Η εύκαμπτη συσκευασία όπως μεμβράνες και δίσκοι, είναι κατάλληλη για φρούτα και λαχανικά προσδίδοντας μεγαλύτερο χρόνο ζωής. Η απόδοση των βιοπλαστικών που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία φαγητού είναι συγκρίσιμη με την υπάρχουσα συμβατική συσκευασία και κάποιες φορές ακόμα καλύτερη (European Bioplastics, 2025).

Πολλά βιοπολυμερή όπως το πολυγαλακτικό οξύ, τα πολυδροξυαλκανοϊκά, οι πολυσακχαρίτες βρίσκονται ήδη στην αγορά, με σκοπό την χρήση τους για σκληρή και εύκαμπτη συσκευασία. Η συσκευασία με βάση το PLA έχει κερδίσει την προσοχή λόγω της καλής ακαμψίας και της μηχανικής αντοχής του για τις συσκευασίες καλλυντικών, όπως και τα PHAs αποτελούν ένα σημαντικό υλικό συσκευασίας λόγω της υψηλής ευθραυστότητας σε διάφορες καταστάσεις. Επιπλέον, τα υποπροϊόντα αμύλου και κυτταρίνης είναι οι πιο χρησιμοποιούμενοι πολυσακχαρίτες στην συσκευασία καλλυντικών ενώ πρόσφατα έχει χρησιμοποιηθεί η χιτίνη και η χιτοζάνη ως ενεργά υλικά συσκευασίας λόγω των αντιβακτηριδιακών ιδιοτήτων τους (Saha, Hoque, & Mahbub, 2020).

2.4.3.1 Πολυσακχαρίτες για την συσκευασία

Οι μεμβράνες κυτταρίνης χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων ως βρώσιμα υλικά συσκευασίας και έχουν κερδίσει έδαφος λόγω της εύκολης διαθεσιμότητάς τους και της αφθονίας τους στη φύση. Οι μεμβράνες αυτές, είναι πολύ σταθερές στο πιτσίλισμα με νερό και κατάλληλες για αποξηραμένα φρούτα, μπισκότα, ρύζι, σοκολάτες, μπάρες σαπουνιού, κλπ, όμως όχι για ψυχή αποθήκευση και υγρά προϊόντα καθώς δεν είναι αδιάβροχες (Cinelli P. , Coltelli, Signori, Morganti, & Lazzeri, 2019).

Η χιτοζάνη χαρακτηρίζεται από έλλειψη τοξικότητας, βιοδιασπασιμότητα, ικανότητα σχηματισμού μεμβρανών, εμφανίζει αντιμυκητιασικές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες και ιδιότητες φραγμού των μεμβρανών στο οξυγόνο. Για αυτό και χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές όπως επικαλύψεις φρούτων και λαχανικών, κρέατος, τυριού και θαλασσινών. Με βάση αυτές τις ιδιότητες η χιτοζάνη μπορεί να εφαρμοστεί ως επίστρωμα σε μεμβράνη PLA με σκοπό την παραγωγή εύκαμπτης συσκευασίας με βιοδιασπασιμότητα και αντιοξειδωτικές δράσεις για την προστασία ευπαθών προϊόντων. Ακόμη, οι συσκευασίες με βάση τη χιτίνη και την χιτοζάνη αυξάνουν τις αντιμικροβιακές και αναγεννητικές ιδιότητες

των καλλυντικών καθώς και την διάρκεια ζωής του προϊόντος (Cinelli P. , Coltelli, Mallegni, Morganti, & Lazzeri, 2017).

Τα πολυμερή πηκτίνης χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες τροφίμων για εύπεπτες μεμβράνες και επικαλύψεις, που λειτουργούν ως φυσικός φραγμός για τον έλεγχο ανταλλαγής αερίων, υγρασίας, υγρών και πτητικών ουσιών μεταξύ των τροφίμων και του περιβάλλοντος. Ακόμη, αποτρέπουν κάθε είδος μικροβιακής μόλυνσης σε φρούτα και λαχανικά. Η πηκτίνη και τα παράγωγά της, χρησιμοποιούνται για την συσκευασία ευπαθών υλικών λόγω της ευκαμψίας της, μπορεί να παρέχει φραγμό σε υγρασία, έλαια και οσμές ενώ μειώνει τον ρυθμό αναπνοής και οξείδωσης για το προϊόν (Saha, Hoque, & Mahbub, 2020).

Το άμυλο και τα μίγματά του, κατέχουν το μεγαλύτερο μερίδιο στην παγκόσμια παραγωγική δυνατότητα βιοδιασπώμενων πλαστικών. Το άμυλο χρησιμοποιείται ευρέως σε βρώσιμες επικαλύψεις, λεπτές στρώσεις βρώσιμων υλικών που εφαρμόζονται σε τρόφιμα με σκοπό να αυξηθεί ο χρόνος ζωής και να παρέχουν ένα αποτελεσματικό εμπόδιο σε κινδύνους. Αυτές οι επικαλύψεις μειώνουν την μετανάστευση υγρασίας, την ανταλλαγή αερίων, καθυστερούν τις αλλαγές στη δομή και διατηρούν την ακεραιότητα της τροφής (Narancic, 2020).

2.4.3.2 Πολυεστέρες για την συσκευασία

Βιοπολυμερή που βασίζονται στο PLA για χρήση στη συσκευασία έχουν κερδίσει πρόσφατα το ενδιαφέρον λόγω της καλής ακαμψίας και της μηχανικής αντοχής του. Όταν αναμιχθεί με οξική κυτταρίνη μπορεί να παρέχει πολλά υποσχόμενη ακαμψίας και πλήρη βιοδιασπασιμότητα ανάλογα με τον βαθμό ακετυλίωσης της οξικής κυτταρίνης και του περιεχομένου ανάμιξης. Για την εύκαμπτη συσκευασία, η ολκιμότητα και η σκληρότητα του PLA μπορούν να αυξηθούν με τη χρήση πλαστικοποιητή.

Βιοπολυμερή με βάση το PLA, το χαρτί και άλλες ίνες με βάση την κυτταρίνη, χρησιμοποιούνται ήδη για την συσκευασία ξηράς τροφής με μεσοπρόθεσμη ή μακροπρόθεσμη διάρκεια ζωής όπως το αλεύρι, οι κόκκοι καφέ, προϊόντα αρτοζαχαροπλαστικής.

Για την συσκευασία υγρής τροφής, τα βιοπολυμερή θα πρέπει να έχουν παρόμοια αντίσταση, φραγμό, αδράνεια, μακροπρόθεσμη σταθερότητα και διαφάνεια όπως τα

συμβατικά πλαστικά. Μέχρι στιγμής, μόνο το PLA και τα σύνθετά του πληρούν αυτές τις προδιαγραφές. Τα μπουκάλια PLA χρησιμοποιούνται για νερό, σόδα, κόλα, οργανικό γάλα κλπ. Ακόμη, τα σύνθετα με βάση το PLA μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη συσκευασία καλλυντικών ώστε να μην υδρολύεται. (Saha, Hoque, & Mahbub, 2020).

Τα PHAs αποτελούν σημαντικό υλικό για την συσκευασία, μπορούν να επεξεργαστούν και να διαμορφωθούν για χρήση σε πολλές εφαρμογές όπως μπουκάλια, δοχεία, μεμβράνες, ίνες και επικαλύψεις. Αυτά τα πολυμερή παρουσιάζουν καλή αντοχή σε εφελκυσμό, εκτυπώσιμη ικανότητα, ιδιότητες φραγμού γεύσης και οσμής, θερμοκολλησιμότητα, αντοχή σε λίπη και έλαια, σταθερότητα στη θερμοκρασία και είναι εύκολα στη βαφή, που ενισχύει την εφαρμογή τους στην βιομηχανία τροφίμων (S. Mangaraj, 2019). Επιπλέον, με την κατάλληλη τροποποίηση μπορούν να γίνουν αρκετά ανθεκτικά και να αυξήσουν την διάρκεια ζωής όταν χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία καλλυντικών (Cinelli P. , Coltelli, Signori, Morganti, & Lazzeri, 2019). Σε αυτήν την οικογένεια των πολυμερών ανήκει και το PHB, το οποίο έχει χαμηλή διαπερατότητα υδρατμών και χρησιμοποιείται γενικά για συσκευασίες μαζικής συρρίκνωσης και εύπλαστα ενδιάμεσα δοχεία για την συσκευασία τροφίμων (Saha, Hoque, & Mahbub, 2020).

2.4.4 Βιοπολυμερή ως προσροφητικά για την απομάκρυνση ρύπων από λύματα

Η χρήση βιώσιμων βιοπολυμερών για την αντιμετώπιση των λυμάτων έχει κερδίσει μεγάλης προσοχής λόγω των πλεονεκτικών ιδιοτήτων της επιφάνειάς τους, όπως η δραστηριότητα των λειτουργικών ομάδων, και των εξαιρετικών μηχανικών, χημικών και βιολογικών τους ιδιοτήτων (Elgarahy, Eloffy, Guibal, Alghamdi, & Elwakeel, 2023).

2.4.4.1 Βιοπολυμερή ως προσροφητές για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων

Τα βιοπολυμερή με βάση την χιτοζάνη έχουν μεγάλο φάσμα εφαρμογών στην γεωργία και την ιατρική λόγω των αποτελεσματικών προσροφητικών ιδιοτήτων τους στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων από το νερό. Έχει αναφερθεί σε μελέτες ότι η υψηλότερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ζιζανιοκτόνων που φτάνει 70-90% γίνεται σε pH= 3,7 ενώ η απομάκρυνση του ζιζανιοκτόνου λινουρόνη επιτεύχθηκε συνδυάζοντας χιτίνη και χιτοζάνη σε pH=5,8. Παρόμοια, η απομάκρυνση φυτοφαρμάκων επιτεύχθηκε σε διαφορετικές τιμές pH χρησιμοποιώντας χιτοζάνη, ή χιτίνη και ενεργό άνθρακα για την αφαίρεση της οξαδιαζόνης. Ακόμη, όταν η χιτοζάνη συνδυάζεται με μεμβράνες αλγινικού οξέος, αφαιρεί τη γλυφοσάτη σε μεγαλύτερο βαθμό λόγω της ηλεκτροστατικής

αλληλεπίδρασης μεταξύ του αλγινικού οξέος και των φυτοφαρμάκων (Mohanrasu, et al., 2025).

Για να ενισχυθεί η αφαίρεση ρύπων από βιοπολυμερή, η τροποποίηση των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας που βρίσκονται σε αυτά, βελτίωσε σημαντικά την απομάκρυνση συγκεκριμένων ρύπων. Επιπλέον, η προσθήκη επιφανειακών λειτουργικών ομάδων μέσω διάφορων μεθόδων χημικής τροποποίησης, όπως η σαπωνοποίηση εστερικών ομάδων, η καρβοξυλίωση υδροξυλικών ομάδων και αμινομάδων, η φωσφορυλίωση υδροξυλομάδων, η αλογόνωση και οξείδωση, η αμίνωση, ενισχύουν την λειτουργικότητα αυτών των ομάδων (Wang, Pan, Cai, Guo, & Xiao, 2017).

Η κυτταρίνη και υλικά με βάση αυτήν προσφέρουν μια βιώσιμη και εξαιρετικά προσαρμόσιμη λύση για την απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων από το μολυσμένο νερό. Η δραστικοποίηση βελτιώνει την εξειδίκευση και αποτελεσματικότητα της προσρόφησης, ενώ η πυρόλυση της κυτταρίνης για παραγωγή βιοεξανθρακώματος και ενεργού άνθρακα ενισχύει την επιφάνεια και την πιθανότητα προσρόφησης. Έτσι, μπορούν να αποτελέσουν πιθανούς προσροφητές για την αφαίρεση φυτοφαρμάκων και σχετικών ρύπων από διαφορετικές πηγές λυμάτων (Abdelhameed, Abdel-Gawad, & Emam, 2021).

Οι νανοΐνες κυτταρίνης, προσδεμένες με υδρογονάνθρακες έχουν αποδειχθεί ότι αφαιρούν συνθετικά ζιζανιοκτόνα ενώ η τροποποιημένη μορφή της κυτταρίνης έχει την δυνατότητα να αναγεννηθεί και επαναχρησιμοποιηθεί πολλές φορές. Ένας αριθμός άλλων σύνθετων υλικών που παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας βιοπολυμερή έχουν υποστεί πετυχημένα τεστ για την αφαίρεση φυτοφαρμάκων (Narayanan, Gajbhiye, Gupta, & Manjaiah, 2016).

Πίνακας 2 Βιοπολυμερή για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων (Mohanrasu, et al., 2025)

Polymer material	Pesticide removed
Cellulose	Alachlor, linuron, atrazine
Chitosan-based nanoparticle	Methomyl, diazinon, abamectin
Chitin	2,4-Dichlorophenoxyacetic acid Glyphosphate

Alginate	Diquat, clomazone, difenzoquat
Cyclodextrin	Fomesafen, bromacil, metolachar, atrazine
Cyclodextrin with silica	Methoxyclor, aldrin, dieldrin, heptachlor

2.4.4.2 Βιοπολυμερή ως προσροφητές για την απομάκρυνση χρωστικών

Τα υλικά με βάση τα βιοπολυμερή που έχουν σχεδιαστεί για την αφαίρεση χρωστικών, παρουσιάζουν περιβαλλοντική βιωσιμότητα σε ολόκληρο τον κύκλο ζωής τους, περιλαμβάνοντας τις φάσεις για την απόσπαση των πρώτων υλών, την παραγωγή και χρησιμοποίησή τους. Τα φυσικά πολυμερή και τα βιοπολυμερή, όπως η κυτταρίνη, η χιτίνη και η χιτοζάνη έχουν εξεταστεί για τεχνολογίες αφαίρεσης βαφών λόγω της σχετικής αφθονίας τους, του μικρού τους κόστους, των ρυθμιζόμενων ιδιοτήτων τους όπως η επιφάνεια, το μέγεθος και ο όγκος των πόρων και η ευκολία χειρισμού. Ακόμη, η ευελιξία που έχουν, επιτρέπει την δημιουργία ποικίλων διαμορφώσεων, όπως για παράδειγμα υδρογέλες, αερογέλες, μικρόσφαιρες, σφαιρίδια, σπόγγους, πολυμερικά σύνθετα υλικά και νανοϊνες (Dassanayake, Acharya, & Abidi, 2021).

Η παρουσία δραστικών λειτουργικών ομάδων στα βιοπολυμερή —όπως οι υδροξυλομάδες, οι αμινομάδες, οι καρβοξυλομάδες και οι αμιδομάδες— επιτρέπει τη σχετικά εύκολη επιφανειακή τροποποίηση των υλικών αυτών. Η διαδικασία αυτή καθιστά δυνατή τη μεταβολή της επιφανειακής δραστηριότητας χωρίς να επηρεάζονται αρνητικά οι εγγενείς φυσικοχημικές ιδιότητες ή η βιοσυμβατότητα του κύριου σώματος (bulk) του πολυμερούς. Τα βιοπολυμερή με τροποποιημένη επιφάνεια εμφανίζουν βελτιωμένη συμβατότητα, ακαμψία, ευκαμψία, θερμική και χημική σταθερότητα και γρήγορη απόκριση (Kyzioł & Kyzioł, 2018).

Οι τρέχουσες εξελίξεις που αφορούν τις τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση χρωστικών με τη χρήση βιοπολυμερών περιλαμβάνουν προσρόφηση, προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης και διήθηση μεμβρανών.

Οι τεχνολογίες προσρόφησης εφαρμόζονται ευρέως λόγω του σχετικά απλού σχεδιασμού, του ασφαλούς χειρισμού, της υψηλής απόδοσης επεξεργασίας, της οικονομικής

αποδοτικότητας και της λειτουργίας καθαρισμού χωρίς λάσπη. Επιπλέον, αυτές οι τεχνολογίες δεν παράγουν τοξικές ουσίες και οι προσροφητές μπορούν να αναγεννηθούν για αρκετούς κύκλους. Η αρχική συγκέντρωση της χρωστικής, το pH του διαλύματος, η θερμοκρασία, ο χρόνος επαφής και η δόση του προσροφητή είναι από τους κύριους παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του μεγαλύτερου τμήματος της διαδικασίας προσρόφησης. Γενικά, η αφαίρεση των χρωστικών με την μέθοδο της προσρόφησης διεξάγεται χρησιμοποιώντας ενεργό άνθρακα, νανοσωματίδια προσροφητών, χαμηλού κόστους προσροφητές και άλλους τύπους προσροφητών (Ahmad, Setapar, Hamidah, & Chuong, 2015).

Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αρκετές εφαρμογές της χιτίνης, της χιτοζάνης και παραγώγων τους για την αφαίρεση χρωστικών μέσω της προσρόφησης. Γενικά, η ικανότητα προσρόφησης εξαρτάται από την προέλευση του προσροφητή και τις ιδιότητες της επιφάνειας όπως το πορώδες και η ειδική επιφάνεια. Έτσι, προσροφητές με μεγαλύτερο όγκο μικροπόρων, μικρότερο μέγεθος πόρων και μεγαλύτερη επιφάνεια παρουσιάζουν τις καλύτερες δυνατότητες προσρόφησης.

Οι προηγμένες τεχνολογίες οξειδωσης θεωρούνται ως μία από τις πιο ελκυστικές και αποτελεσματικές τεχνολογίες απομάκρυνσης χρωστικών, κυρίως για την επεξεργασία και αποκατάσταση υπόγειων και επιφανειακών υδάτων (Dassanayake, Acharya, & Abidi, 2021). Περιλαμβάνουν κυρίως φωτοκαταλυτικές διεργασίες, διαδικασίες τύπου Fenton, διεργασίες οζονισμού, φωτοκατάλυση ημιαγωγών, καταλυτική οξειδωση, ακτινοβολήση με υπερήχους και ηλεκτρονική ακτινοβολήση με δέσμη (Deng & Zhao, 2015).

Η χρήση βιοπολυμερών τα τελευταία χρόνια έχει κερδίσει μεγάλη προσοχή στις προηγμένες μεθόδους οξειδωσης. Βιοπολυμερή όπως η κυτταρίνη, η χιτίνη και η χιτοζάνη χρησιμοποιούνται ευρέως ως υποστρώματα SERS λόγω των πλεονεκτημάτων που έχουν, όπως η σχετική αφθονία τους, η ευκολία στην δραστικοποίηση της επιφάνειας, των συνεργιστικών επιδράσεων και της ευελιξίας που έχουν σε ποικίλους βαθμούς κρυσταλλικότητας. Η παρουσία υδροξυλομάδων στην επιφάνεια τους προσδίδει ισχυρούς αναγωγικούς και σταθεροποιητικούς παράγοντες ενώ μπορούν να αποτρέψουν την αυτοσυσσώρευση νανοσωματιδίων διατηρώντας το σχήμα και την μορφολογία τους (Ogundare & van Zyl, 2019).

Η διήθηση μεμβρανών αποτελεί μία ακόμα προηγμένη και βιώσιμη τεχνολογία απομάκρυνσης χρωστικών, με μεγάλη αποτελεσματικότητα και μικρό κόστος. Η αποτελεσματικότητα των μεμβρανών στηρίζεται στο μέγεθος των πόρων, την μηχανική αντοχή, το φορτίο της επιφάνειας και την αντοχή της στα χημικά καθαριστικά (Selina Hube, 2020).

Οι συμβατικές μεμβράνες που προέρχονται συνήθως από συνθετικά οργανικά πολυμερή έχουν περιορισμένη αποτελεσματικότητα λόγω της επικάθισης ακαθαρσιών στην μεμβράνη που οφείλονται στην εναπόθεση σωματιδίων, μορίων ή κολλοειδών στην επιφάνεια της μεμβράνης μέσω χημικών, φυσικών ή μηχανικών δράσεων και μπλοκάρουν τους πόρους της (Dassanayake, Acharya, & Abidi, 2021).

Τα βιοπολυμερή όπως η δραστικοποιημένη χιτοζάνη και οι μεμβράνες νανοφίλτρων με βάση την κυτταρίνη, θεωρούνται τα τελευταία χρόνια ως αντιρρυπαντικοί παράγοντες στις εφαρμογές διαχωρισμού με μεμβράνη λόγω των υδροξυλομάδων και της ευκολίας στην δραστικοποίηση της επιφάνειας. Αυτοί οι παράγοντες, βελτιώνουν την μορφολογία της επιφάνειας, το φορτία και την υδροφιλικότητα της μεμβράνης ενισχύοντας την παραγωγικότητα και τη διάρκεια ζωής (Weng, et al., 2017).

Πίνακας 3 Βιοπολυμερή για την απομάκρυνση χρωστικών (Mohanrasu, et al., 2025)

Biopolymers	Source and adsorbent	Dye adsorbed
Cellulose	Sugarcane bagasse, cellulosic adsorbent	Procion Blue (PB)
Sodium carboxymethyl cellulose (CMC)	Biopolymer-derived activated carbon.	Methyl violet (MV), Allura red (AR) and Congo red
Sodium carboxymethyl cellulose with ferric trichloride crosslinker	Nitrogen-doped carbon aerogels	Malachite green (MG), methylene blue (MB), Congo red and Remazol turquoise blue G-133 (TRB G133)
Cellulose-based	3-D porous cellulose beads	Toluidine blue (TB)

Gelatin–chitosan–poly (vinyl alcohol)	Doped co-polymer	Rhodamine B and Congo Red
Cellulose, carrageenan	Blended biopolymer-based photocatalytic hydrogel beads	Congo red, MO, MB, crystal violet, and rhodamine B
Alginate/carboxymethyl chitosan	Composite hydrogel beads	Methylene blue (MB)
Micro-cellulose and titanium dioxide (TiO ₂) composites	Banana pseudo-stem-derived micro-cellulose	Methylene Blue
Cellulose acetate-polyurethane (CA-PU)	CA-PU-membrane impregnated with nano ZnO	Reactive Red, Reactive Orange
Alginate (Alg)–carboxymethyl cellulose (CMC) nanocomposite hydrogels	Titanium dioxide (TiO ₂)–nanoparticles (nps) encapsulated alginate (Alg)–carboxymethyl cellulose (CMC) nanocomposite hydrogels	Congo red dye
Cellulose nanofibers (TOCN) and zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) membrane	Three-dimensional (3D) nanofibrous UF membrane using TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxylradical) oxidized cellulose nanofibers (TOCN) and zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8)	Janus Green B

2.4.4.3 Βιοπολυμερή για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Η βιορρόφηση είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιεί σύνθετα βιοπολυμερή και προσφέρει μια υποσχόμενη προσέγγιση στην απομόνωση βαρέων μετάλλων. Τα βιορροφητικά υλικά είναι απαραίτητα σε αυτό το εγχείρημα, διαδραματίζουν κεντρικό ρόλο στην χηλίωση και συμπλοκοποίηση των ροφητικών υλικών, επηρεάζοντας τον καθαρισμό των υδατικών

διαλυμάτων από μεταλλικά ιόντα ακόμα και αν βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις (Singha & Guleria, 2014).

Φυσιικοί πολυσακχαρίτες όπως το άμυλο, η χιτίνη, η πηκτίνη, η κυτταρίνη, το αλγινικό άλας και το κόμμι χρησιμοποιούνται ως φιλικά προς το περιβάλλον, βιώσιμα, άφθονα και μη τοξικά υλικά, εύκολα τροποποιήσιμα για εφαρμογές στον καθαρισμό υδάτων. Αξιοσημείωτη είναι η χρήση κυτταρίνης, αλγινικού άλατος και χιτοζάνης σε αυτό το πλαίσιο (Nasrollahzadeh, Sajjadi, Iravani, & Varma, 2021).

Τα βιοπολυμερή, στη φυσική τους κατάσταση, εμφανίζουν αδύναμες χημικές και μηχανικές ιδιότητες και υπόκεινται σε επεξεργασία που περιλαμβάνει οργανικά, ανόργανα και μεταλλικά οξείδια, στρωματοποιημένα διπλά υδροξείδια και άλλες ουσίες προκειμένου να ενισχύσουν την προσροφητική τους ικανότητα (El-Aassar, Mohamed, Alsohaimi, & Khalifa, 2021).

Η σύνθεση νανοσύνθετων υλικών, που επιτυγχάνεται με υβριδοποίηση ποικίλων πολυμερικών σκελετών στήριξης, πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών, έχει κερδίσει έδαφος λόγω των σημαντικών ενισχυμένων ιδιοτήτων τους σε σύγκριση με τις μεμονωμένες οντότητες. Αυτά τα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζουν εξαιρετική βιοσυμβατότητα, πολλαπλές λειτουργικότητες, χαμηλή τοξικότητα και βιοδιασπασιμότητα που τα καθιστά εξαιρετικά επιθυμητά. Οι πλέον χρησιμοποιούμενοι πολυσακχαρίτες για τη δημιουργία νανοσύνθετων υλικών είναι η κυτταρίνη, η χιτοζάνη και το αλγινικό άλας (Fahad, et al., 2020).

Πίνακας 4 Βιοπολυμερή για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (Mohanrasu, et al., 2025)

Biopolymers and composite	Heavy metal removed
Chitosan	Cu(II), Fe(III) & Pb(II),
Silk fibroin	Pb ²⁺ , CrO ₄ ²⁻ , Cu ²⁺ , and Co ²⁺
Chitosan–Nylon 6 composite	Cu ²⁺ ,
SiO ₂ -graft co-polymer chitosan hydrogel	Rare earth elements
Cellulose hydrogel	Copper > cobalt > barium > nickel > zinc > manganese > cadmium

Activated carbon, chitosan, and iron oxide nanoparticles	Chromium Cr(VI)
Bentonite–alginate composite beads	Cu ²⁺ , Pb ²⁺
Electrospun polyacrylonitrile/lignin/poly (ethylene glycol)-based porous activated carbon nanofiber	Nickel(II) ions

2.4.4.4 Βιοπολυμερή για την απομάκρυνση άλλων ρύπων

Τα βιοπολυμερή εμφανίζουν εξαιρετική προσαρμοστικότητα στον τομέα καθαρισμού των υδάτων, εξυπηρετώντας μια ποικιλία σκοπών, όπως η εξάλειψη μικροπλαστικών, η αφαλάτωση και ο διαχωρισμός πετρελαίου-νερού. Άλλοι ρύποι περιλαμβάνουν φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικών υγιεινής, ενδοκρινικούς διαταράκτες, χημικές ουσίες προτεραιότητας και διάφορους οργανικούς ρύπους. Τα βιοπολυμερή δρουν ως φορείς καταλυτών και προσροφητές, αφαιρούν ρύπους με διάφορους τρόπους όπως η βιορρόφηση, η φωτοκαταλυτική διάσπαση και η προσρόφηση (Mohanrasu, et al., 2025).

Τα βιοπολυμερή στη μορφή των σύνθετων υλικών και τα μικρο-βιοπολυμερή, των οποίων τα δραστικοποιημένα νανοσωματίδια λειτουργούν ως φίλτρα μεμβράνης, κροκιδωτικά, καταλύτες και προσροφητές χρησιμοποιούνται στην προσρόφηση και απομάκρυνση των μικροπλαστικών. Η προσρόφηση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, τα κροκιδωτικά έχουν ως αποτέλεσμα την συσσωμάτωση των μικροπλαστικών και την απομάκρυνσή τους ως κροκίδες, οι καταλύτες βοηθούν στην διάσπαση και οι μεμβράνες την επιλεκτική απομάκρυνση των μικροπλαστικών (Chellasamy, Kiriyanthan, Maharajan, Radha, & Yun, 2022).

Τα βιοπολυμερή χρησιμοποιούνται και στην αφαλάτωση. Η ενσωμάτωση νανοσωλήνων άνθρακα που προέρχονται από βιοπολυμερή ή τροποποιημένα σύνθετα βιοπολυμερών-νανοσωλήνων άνθρακα, όταν εφαρμόζονται ως επικαλύψεις σε μεμβράνες αντίστροφης ώσμωσης, έχει παρατηρηθεί ότι ενισχύουν τα χαρακτηριστικά των πόρων και την υδροφοβικότητα των μεμβρανών. Αυτή η ενίσχυση σχετίζεται με σημαντική αύξηση στην απόρριψη αλάτων, φτάνοντας περίπου στο 87% για το Na₂SO₄, βοηθώντας στην ενισχυμένη αφαλάτωση (Castro-Muñoz, 2020).

Επιπλέον, οι εξελίξεις στις βιοπολυμερικές μεμβράνες, συμπεριλαμβανομένων της οξικής κυτταρίνης, του ακετυλιωμένου κυτταρινικού αιθέρα, μεμβράνες οξικής κυτταρίνης με πρόσθετο MIL-53(Fe), προπιονικής οξικής κυτταρίνης και των μεμβρανών βουτυρικής οξικής κυτταρίνης έχουν επιδείξει δυνατότητες στις διαδικασίες αφαλάτωσης. Μελέτες έχουν δείξει ότι αυτές οι μεμβράνες βελτιώνουν την αντιαποθετική δράση και συνεισφέρουν στη διαδικασία αφαλάτωσης (Xiuju Wang, 2019; Han, Cho, Kong, Han, & Park, 2013; Salah F. Abdellah Ali, 2020).

Η απομάκρυνση πετρελαίου από τα ύδατα είναι ιδιαίτερα σημαντική για την αποτελεσματική επεξεργασία του νερού. Οι παραδοσιακές μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης προερχόμενων από μη επεξεργασμένα ή τροποποιημένα πολυμερή, αλλά πρόσφατα έχουν χρησιμοποιηθεί υδροφοβικοί προσροφητές για την απομάκρυνση πετρελαίου. Οι πιο πρόσφατες εξελίξεις περιλαμβάνουν τη χρήση συμπολυμερών, ενώσεων άνθρακα, φθινών οργανικών υλών ή οργανοαργίλων στη μορφή ινών, σκόνης ή άλλων πορωδών δομών ως ροφητές. Η διήθηση μεμβρανών σε μορφή νανοδιήθησης, υπερδιήθησης και μικροδιήθησης εφαρμόζονται σήμερα ενώ οι προσροφητές με βάση το γκουαρ κόμμι χρησιμοποιούνται ως βιοπολυμερικές πηγές για την αποκατάσταση των υδάτων από τη μόλυνση με πετρέλαιο λόγω της προσροφητικής τους φύσης προς το πετρέλαιο και των αντιβακτηριδιακών ιδιοτήτων του (Lei, et al., 2017). Στον πίνακα 5 δίνονται τα βιοπολυμερή που αξιοποιούνται για την προσρόφηση διάφορων ρύπων.

Πίνακας 5 Βιοπολυμερή για την προσρόφηση διάφορων ρύπων (Mohanrasu, et al., 2025)

Biopolymer	Acting composite	Contaminant
Lentinan	Lentinan/PVA nanocomposite	Diazinon, malathion, and diclofenac
Chitosan	Magnetic carbon nanotube modified with biological polymeric	Bisphenol A
Chitosan	Deacetylated chitosan	Rifampicin (RIF), streptomycin (STM), and ibuprofen (IBU)
Xanthan gum (XG)	Biopolymer-fabricated ZnO nanostructures	Triclosan (TCS) and imidacloprid (IMD)
Chitosan, sodium alginate	Functionalised inter-penetrated biomaterial mesh composites (FMCs)	Ciproflaxin and Diclofenac

CMC	ZnFe ₂ O ₄ @CMC nanobiocomposite	Ciprofloxacin (CIP)
-----	---	---------------------

2.4.5 Άλλες εφαρμογές των βιοπολυμερών

Το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) είναι από τα πιο δημοφιλή υλικά που χρησιμοποιούνται στην τρισδιάστατη εκτύπωση, επιτρέπει την παραγωγή μεγάλου αριθμού εξαρτημάτων ποικίλων σχημάτων σε ανταγωνιστικό κόστος. Η μοντελοποίηση με σύντηξη εναπόθεσης, που συχνά χρησιμοποιείται για χαμηλού όγκου παραγωγή, είναι ένα είδος τρισδιάστατης εκτύπωσης, στην οποία το θερμοπλαστικό νήμα θερμαίνεται πάνω από την θερμοκρασία τήξης και έπειτα εξωθείται σε στρώσεις σε μία επιφάνεια εκτύπωσης. Το PLA λόγω του ότι έχει χαμηλό σημείο τήξης, είναι ιδιαίτερα ελκυστικό για την τρισδιάστατη εκτύπωση καθώς απαιτεί λιγότερη ενέργεια για εκτύπωση σε σύγκριση με άλλα υλικά όπως τα πολυαμίδια και το ακρυλονιτρίλιο, το βουταδιένιο, και το στυρένιο. (Mohanty, 2018)

Το PLA μελετήθηκε και ως υλικό για τον σχεδιασμό σύνθετων υλικών με νανοσωλήνες αλλουσίτη με σκοπό την επίτευξη μηχανικών ιδιοτήτων κατάλληλων για εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία (Delphine Notta-Cuvier, 2015). Το κιτρικό τριβουνύλιο χρησιμοποιήθηκε ως πλαστικοποιητής σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και έδειξε ότι ανάλογα με την συγκέντρωση του πλαστικοποιητή, μπορούν να επιτευχθούν συμβιβασμοί ανάμεσα σε υψηλή αντοχή και εφελκυσμό σε κάμψη, ακαμψία και αντοχή σε κρούση, ολκιμότητα, ρυθμό κρυστάλλωσης και βαθμού κρυσταλλικότητας που είναι σημαντικά σε εφαρμογές της αυτοκινητοβιομηχανίας.

Τα πολυυδροξυαλκανοικά μεσαίου μεγέθους αλυσίδας (Mcl PHAs) χρησιμοποιούνται ως πηγή των χειρόμορφων (R)-3- υδροξυαλκανοικών οξέων (R3HAs), που είναι πρόδρομες ενώσεις για τη σύνθεση προστιθέμενης αξίας χημικών ενώσεων περιλαμβάνοντας αντιβιοτικά, βιταμίνες και άλλες φαρμακευτικές ενώσεις (Mozejko-Ciesielska, 2019).

Τα καρβοξυλιωμένα MclPHAs χρησιμοποιήθηκαν για την προετοιμασία σταθερών εναιωρημάτων νανοσωματιδίων αναμειγνύοντας ιονικά και μη ιονικά επιφανειοδραστικά. Πυκνές συνθέσεις νανοσωματιδίων με πάνω από 0,4% στερεά, που περιέχουν καρβοξυλιωμένα MclPHAs, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να παρασκευαστούν ξηρογραφικά τόνερ, θερμής τήξης κόλλες και προστατευτικές επιστρώσεις, αλλά και ως

μικροσφαιρίδια σε προϊόντα ατομικής φροντίδας όπως καλλυντικά και οδοντόκρεμες (Benjamin Antwi Peprah, 2018).

3. Τεχνολογίες μετατροπής βιομάζας

Οι τεχνολογίες μετατροπής για την αξιοποίηση της βιομάζας περιλαμβάνουν μεγάλο φάσμα διεργασιών μετασχηματισμού των πρώτων υλών βιομάζας σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως βιοκαύσιμα, βιοχημικά, βιοπροϊόντα και βιοενέργεια. Αυτές οι τεχνολογίες παίζουν ζωτικό ρόλο στην πλήρη αξιοποίηση των πηγών βιομάζας και επιτρέπουν την ενσωμάτωσή τους στα πλαίσια της βιώσιμης ανάπτυξης και της κυκλικής οικονομίας (Shaba, et al., 2024).

3.1 Θερμοχημική μετατροπή

Οι διεργασίες θερμοχημικής μετατροπής περιλαμβάνουν τη χρήση θερμότητας ή/και πίεσης για την αποσύνθεση των πρώτων υλών της βιομάζας και τη μετατροπή τους σε ενεργειακούς φορείς, όπως υγρά βιοκαύσιμα, αέριο σύνθεσης και βιοεξανθράκωμα (Rasaq, Okpala, Igwegbe, & Białowiec, 2024). Υπάρχουν τέσσερις βασικές θερμοχημικές διαδικασίες : η καύση, η πυρόλυση, η αεριοποίηση και η υγροποίηση.

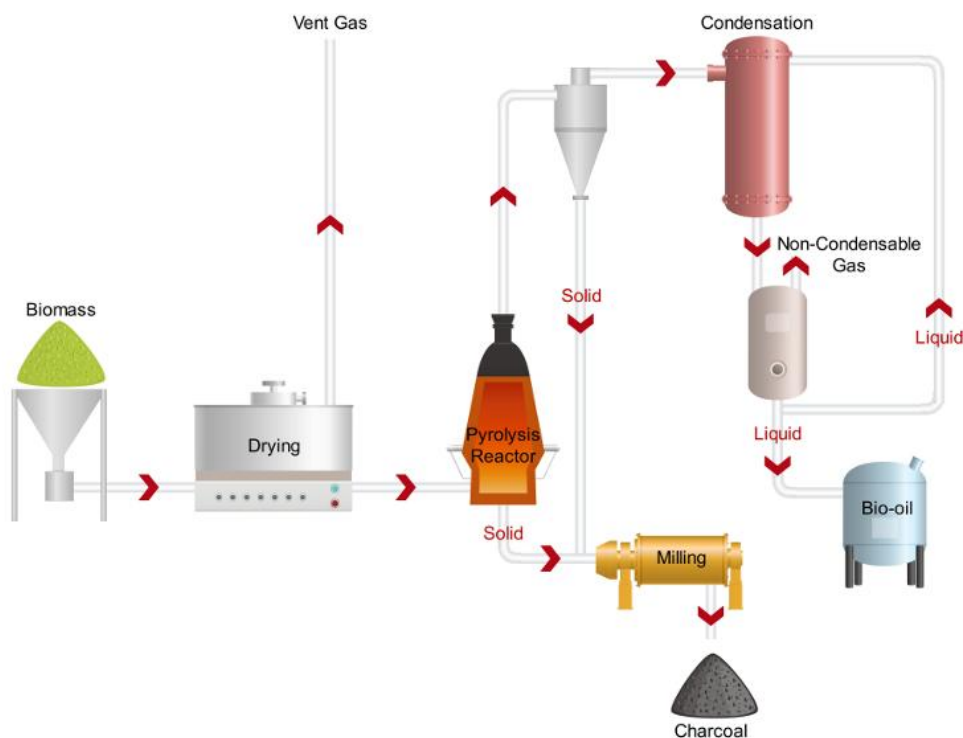
3.1.1 Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι μια θερμική διαδικασία που περιλαμβάνει την διάσπαση των οργανικών υλικών απουσία οξυγόνου σε ελεγχόμενο περιβάλλον, με θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 300° C μέχρι 800° C. Κατά την πυρόλυση, βιομάζα, γεωργικά υπολείμματα και διάφορα προϊόντα αποβλήτων υφίστανται θέρμανση, διασπώντας σύνθετα οργανικά μόρια σε απλούστερα συστατικά, πτητικά αέρια όπως μεθάνιο, υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του άνθρακα, αλλά και σε βιοεξανθράκωμα. Το στερεό υπόλειμμα που παράγεται, γνωστό ως βιοεξανθράκωμα ή ξυλάνθρακας, αποτελεί πλούσιο σε άνθρακα υλικό το οποίο είναι κατάλληλο για εφαρμογές όπως η βελτίωση του εδάφους (Shaba, et al., 2024).

Η διεργασία της πυρόλυσης αποτελείται από τέσσερα βασικά βήματα που πραγματοποιούνται σε διαφορετικές θερμοκρασίες (Tursi, 2019):

- Ξήρανση της εισερχόμενης βιομάζας σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 100-120° C.
- Απόσταξη των αερίων εξόδου, κυρίως N₂, CO, CO₂ , οξικού οξέος και μεθανόλης στους 275° C.

- Εξώθερμες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες 280°-350° C, που οδηγούν στην απομάκρυνση σύνθετων μιγμάτων χημικών ουσιών, CO₂, CO, CH₄, C₂H₆ και H₂ με διάσπαση των ασθενέστερων χημικών δεσμών.



Εικόνα 11 Διεργασία πυρόλυσης της βιομάζας (Tursi, 2019)

- Απομάκρυνση όλων των πτητικών ενώσεων με εξάτμιση στους 350°C, με σχηματισμό υψηλότερων αναλογιών CO, H₂ και άνθρακα που παραμένει με τη μορφή ξυλάνθρακα ως υπόλειμμα.

Η πυρόλυση παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα, που περιλαμβάνουν την παραγωγή βιοενέργειας, βιοκαυσίμων, προϊόντων προστιθέμενης αξίας από ανανεώσιμες πηγές βιομάζας. Επιπλέον, βοηθάει στην δέσμευση άνθρακα, παγιδεύοντας άνθρακα σε βιοεξανθράκωμα και μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου, ενώ διευκολύνει και τη διαχείριση των ρευμάτων στερεών αποβλήτων μετατρέποντάς τα σε χρήσιμα προϊόντα και ελαχιστοποιώντας την περιβαλλοντική ρύπανση (Rasaq, Okpala, Igwegbe, & Białowiec, 2024).

Η θερμοξήρανση είναι μια ήπια θερμική επεξεργασία βιομάζας που περιλαμβάνει την υποβολή των πρώτων υλών βιομάζας σε μέτριες θερμοκρασίες 200-300° C, κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες για την βελτίωση της ενεργειακής πυκνότητας, της σταθερότητας και των χαρακτηριστικών χειρισμού τους. Η διαδικασία αυτή αναφέρεται και ως ήπια πυρόλυση και προκαλεί φυσικές και χημικές αλλαγές στη δομή της βιομάζας οδηγώντας σε ευεργετικές ιδιότητες (Yilmaz, 2019) .

3.1.2 Αεριοποίηση

Η αεριοποίηση είναι μια θερμοχημική διαδικασία που μετατρέπει την βιομάζα, ή οποιαδήποτε τροφοδοσία που περιέχει άνθρακα, σε αέριο μίγμα γνωστό ως συνθετικό αέριο ή αέριο σύνθεσης. Πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία συγκεκριμένης ποσότητας οξυγόνου, ατμού ή συνδυασμό και των δύο.

Η αεριοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας διάφορες διαμορφώσεις αντιδραστήρων, που ονομάζονται αεριοποιητές, όπως αντιδραστήρες σταθερής και ρευστοποιημένης κλίνης και αντιδραστήρες εξαναγκασμένης ροής, καθεμία από τις οποίες προσφέρει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και περιορισμούς (Xiang, Tao, Kaiqi, Mingxuan, & Yusen, 2018).

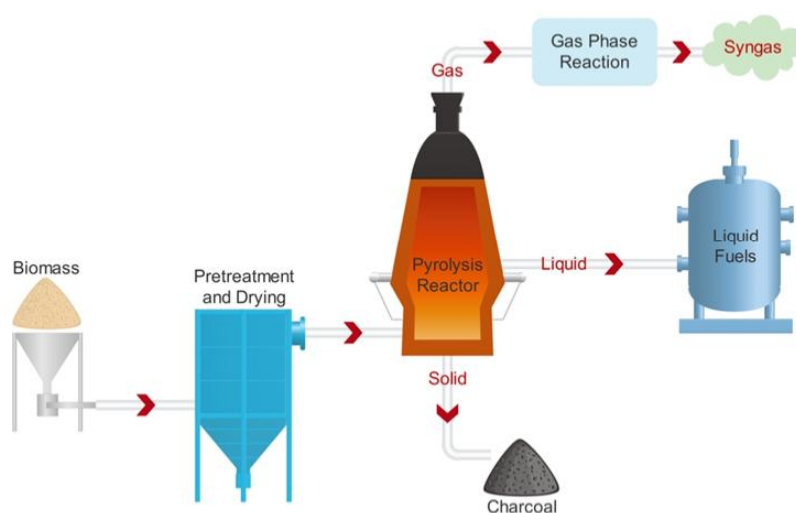
Περιλαμβάνει διάφορες αντιδράσεις σχηματισμού αερίου που μετατρέπουν το ανθρακούχο υλικό σε εύφλεκτα αέρια και υγρά καύσιμα για ποικίλες εφαρμογές, όπως μηχανές αερίων, αεροτουρμπίνες, εφαρμογές απευθείας θέρμανσης και κελιά καυσίμων (Sansaniwal S.K., 2017).

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της βιομάζας, όπως η περιεκτικότητα σε υγρασία, σκόνη, πίσσα, το ενεργειακό περιεχόμενο, η πυκνότητα όγκου, η τέφρα και τα χαρακτηριστικά σκωρίας (Yilmaz, 2019).

Η αεριοποίηση βιομάζας περιλαμβάνει τέσσερις διαφορετικές διαδικασίες (Yilmaz, 2019):

- Ξήρανση κατά την οποία η βιομάζα με περιεκτικότητα υγρασίας 10-35%, θερμαίνεται σε θερμοκρασία περίπου 100° C για την μετατροπή της υγρασίας σε ατμό.
- Πυρόλυση, κατά την οποία η βιομάζα καίγεται απουσία οξυγόνου με αποτέλεσμα την διάσπαση της βιομάζας σε στερεά, υγρά και αέρια μέρη που είναι ξυλάνθρακας, πίσσα και καυσάερια, αντίστοιχα.

- Οξείδωση, που πραγματοποιείται μετά την διάσπαση βιομάζας. Αέρας εισέρχεται στον αεριοποιητή και λαμβάνει χώρα η οξείδωση κατά την οποία παράγεται διοξείδιο του άνθρακα και θερμότητα μέσω της αντίδρασης του ξυλάνθρακα με οξυγόνο παρουσία αέρα.
- Αναγωγή, κατά την οποία παράγεται μονοξείδιο του άνθρακα με απορρόφηση θερμότητας από το διοξείδιο του άνθρακα και αντίδραση με τον άνθρακα που απέμεινε από το στάδιο της πυρόλυσης. Το υδρογόνο παράγεται ως δευτερογενές συστατικό καυσίμου με εξάτμιση νερού στον αεριοποιητή.



Εικόνα 12 Διεργασία αεριοποίησης της βιομάζας (Tursi, 2019)

3.1.3 Καύση

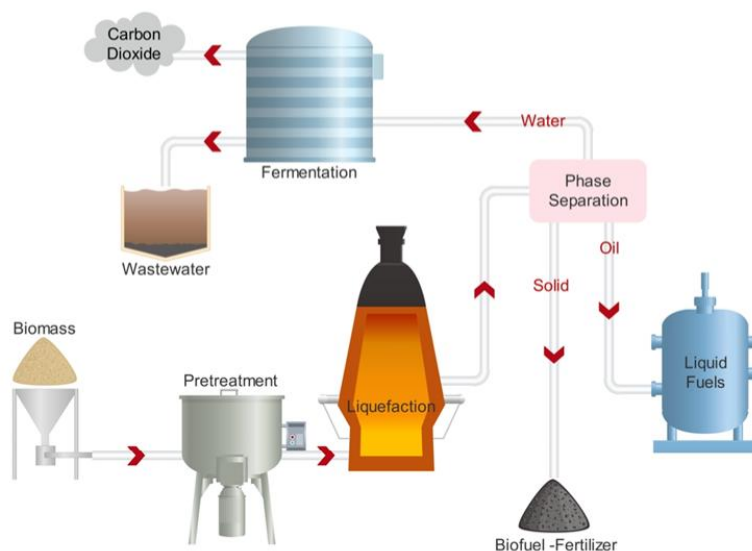
Η καύση είναι μία από τις κύριες μεθόδους μετατροπής της βιομάζας σε αξιοποιήσιμη ενέργεια. Περιλαμβάνει την γρήγορη οξείδωση βιομάζας, παρουσία οξυγόνου με τη μορφή αέρα για απελευθέρωση θερμότητας. Η εξώθερμη αντίδραση καύσης παράγει διοξείδιο του άνθρακα, ατμό και διάφορα άλλα υποπροϊόντα καύσης ανάλογα με τη σύσταση της τροφοδοσίας βιομάζας.

Στο αρχικό στάδιο της καύσης, λαμβάνει χώρα η θερμική αποικοδόμηση της βιομάζας, παράγοντας πτητικά συστατικά (αέρια και ατμούς) και ένα στερεό υπόλειμμα (απανθράκωμα). Η καύση αυτών των εύφλεκτων πτητικών δημιουργεί το φαινόμενο της

φλόγας. Μετά την απομάκρυνση των πτητικών, ακολουθεί η οξείδωση του άνθρακα στο στερεό υπόλειμμα. Σε αυτή τη φάση, η αλληλεπίδραση του θερμού άνθρακα με τους υδρατμούς και το διοξείδιο του άνθρακα οδηγεί στην αναγωγή των πλήρως οξειδωμένων μορφών σε καύσιμα ενδιάμεσα προϊόντα (Yilmaz, 2019).

3.1.4 Υγροποίηση

Η υγροποίηση είναι μια διεργασία μετατροπής της βιομάζας που διεξάγεται σε υγρό περιβάλλον σε μέτριες θερμοκρασίες που κυμαίνονται μεταξύ 280-370°C και υψηλές πιέσεις 10-25 MPa με σκοπό την παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων για την αξιοποίησή τους στις μεταφορές.



Εικόνα 13 Διεργασία υγροποίησης βιομάζας (Tursi, 2019)

Η πρώτη ύλη βιομάζας με υψηλή περιεκτικότητα υγρασίας εκτίθεται σε μεσαίες θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις σε υγρό περιβάλλον για την λήψη βιο-ελαίου. Πριν την ανάμιξη με το νερό, η πρώτη ύλη υφίσταται προ- επεξεργασία για να επιτευχθούν οι απαιτήσεις που αφορούν το μέγεθος και τη διάταξη των πετρωμάτων, των μετάλλων και της άμμου για την προετοιμασία της πρώτης ύλης για μετατροπή. Έπειτα, το μίγμα νερού-βιομάζας, προθερμαίνεται και συμπιέζεται με αντλία. Για να προετοιμαστεί ένα ομοιογενές μίγμα και να προληφθούν προβλήματα με τη ροή της υπό πίεσης πρώτης ύλης, εφαρμόζεται ειδική προ-επεξεργασία σε ατμοσφαιρική πίεση. Το μίγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία

300-350°C πριν την είσοδο του αντιδραστήρα, στον οποίο πραγματοποιούνται θερμοχημικές αντιδράσεις, που διασπούν και μετατρέπουν το μίγμα βιομάζας σε μίγμα βιο-αργού και νερού και σε κάποια αέρια συστατικά απομακρύνοντας το οξυγόνο σε σημαντική ποσότητα ως διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Πριν τον διαχωρισμό, το υγρό απόβλητο ψύχεται για να αποφευχθούν αντιδράσεις που αποικοδομούν το βιο-αργό. Το τελικό προϊόν, έχει μικρότερη θερμαντική ικανότητα και είναι μη αναμίξιμο με το νερό (Yilmaz, 2019).

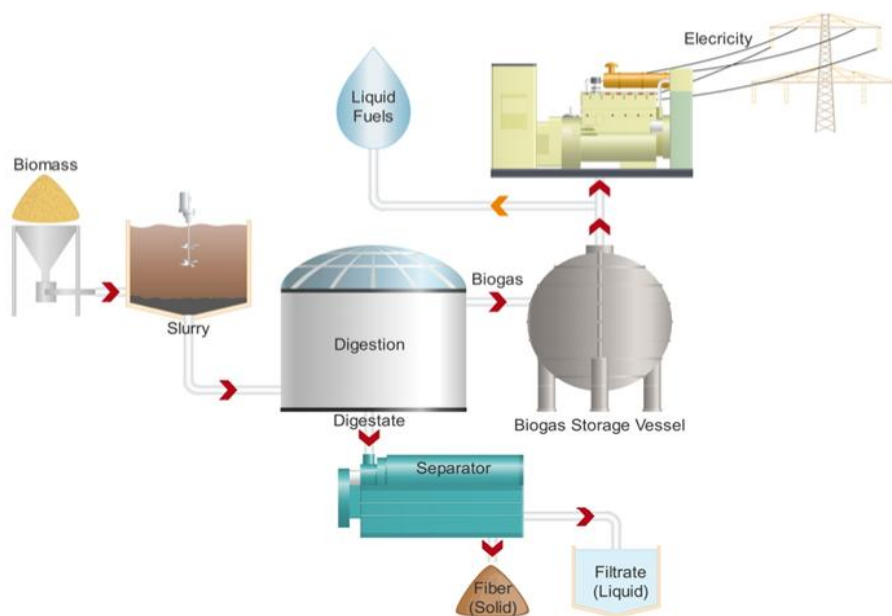
3.2 Βιοχημική μετατροπή

Οι διεργασίες βιοχημικής μετατροπής, αξιοποιούν μικροοργανισμούς, ένζυμα και τεχνικές ζύμωσης για τον μετασχηματισμό υδατανθράκων, πρωτεϊνών και λιπιδίων σε βιοχημικά, βιοπροϊόντα και βιοκαύσιμα. Αυτές περιλαμβάνουν διάφορες τεχνολογίες όπως η αναερόβια χώνευση, η ζύμωση και άλλα.

3.2.1 Αναερόβια πέψη

Η αναερόβια πέψη είναι μια διαδικασία βιοχημικής μετατροπής, με την οποία οι μικροοργανισμοί μετατρέπουν την χημική ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στην πρώτη ύλη της βιομάζας σε αέριο με ενεργειακό περιεχόμενο απουσία οξυγόνου.

Οι πηγές βιομάζας αναμιγνύονται σε κατάλληλες αναλογίες και τροφοδοτούνται σε έναν αναερόβιο χωνευτή κλειστής δεξαμενής με ρυθμό φόρτωσης σε προκαθορισμένες χρονικές περιόδους. Η διαδικασία της μετατροπής γίνεται από αναερόβια βακτήρια σε πολλαπλά στάδια. Αρχικά, τα βακτήρια διασπούν τους υδατάνθρακες στο μίγμα βιομάζας για να τους καταστήσουν εύπεπτους για την δεύτερη ομάδα βακτηρίων που μετατρέπει τα αμινοξέα και σάκχαρα που προκύπτουν σε υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα, οργανικά οξέα και αμμωνία. Τελικά, η τρίτη ομάδα βακτηρίων δημιουργεί μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα από αυτά τα προϊόντα. Μετά την ολοκλήρωση της αναερόβιας χώνευσης εντός του αντιδραστήρα για ένα καθορισμένο διάστημα, γνωστό ως χρόνος υδραυλικής παραμονής, παράγεται το βιοαέριο. Το προϊόν αυτό δύναται να αξιοποιηθεί για τη συνδυασμένη παραγωγή ηλεκτρικής και θερμικής ενέργειας ή, κατόπιν κατάλληλου καθαρισμού, να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως αέριο καύσιμο για οικιακές εφαρμογές, όπως η θέρμανση και η μαγειρική. Επίσης το βιοαέριο, μπορεί να αναβαθμιστεί με απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα, του θείου και της υγρασίας, στο γνωστό βιομεθάνιο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιοκαύσιμο για την τροφοδοσία μηχανοκίνητων οχημάτων για μεταφορές (Yilmaz, 2019).



Εικόνα 13 Διεργασία αναερόβιας πέψης (Tursi, 2019)

3.2.2 Ζύμωση

Η ζύμωση είναι μια μεταβολική διαδικασία που πραγματοποιείται από μικροοργανισμούς, όπως βακτήρια, ζυμομύκητες και μύκητες για την μετατροπή σακχάρων βιομάζας σε βιοκαύσιμα όπως η αιθανόλη και η βουτανόλη, καθώς και σε βιοχημικά (Shaba, et al., 2024).

Η ζύμωση περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια χημικών αντιδράσεων, προ-επεξεργασίας και διάσπασης της βιομάζας, ζύμωση, ανάκτηση με διύλιση, διαχωρισμό μεμβρανών ή διαδικασίες ατμοποίησης και αφυδάτωσης. Τα ζυμώσιμα απλά σάκχαρα διασπώνται και απελευθερώνονται μέσω προ-επεξεργασίας και αποικοδόμησης της βιομάζας. Στο στάδιο της ζύμωσης, τα απλά σάκχαρα ζυμώνονται από ζώντες οργανισμούς για την παραγωγή οργανικών οξέων ή αλκοολών σε θερμοκρασιακά ελεγχόμενες δεξαμενές. Ο ζωμός ζύμωσης δημιουργείται αναμιγνύοντας τα σάκχαρα με το νερό. Η θερμοκρασία, το pH και η συγκέντρωση σε σάκχαρα στο ζωμό, είναι σημαντικοί παράγοντες για την ικανοποίηση των απαιτήσεων των μικροοργανισμών για τη διευκόλυνση των αντιδράσεων. Η διαδικασία της ζύμωσης ολοκληρώνεται αργά, όταν οι μικροοργανισμοί χωνεύουν όλα τα ζυμώσιμα σάκχαρα ή όταν τα παραπροϊόντα της ζύμωσης σκοτώσουν όλους τους μικροοργανισμούς.

Το στάδιο της ανάκτησης περιλαμβάνει τον καθαρισμό και την εκχύλιση των προϊόντων ζύμωσης των οποίων η συγκέντρωση μπορεί να είναι μικρή στον ζωμό ζύμωσης, που

περιέχει μεταβολικά προϊόντα όπως διαλυτά και αδιάλυτα συστατικά του μέσου, ζωντανούς μικροοργανισμούς και θραύσματα κυττάρων. Η φυγοκέντρωση και η διήθηση είναι τυπικές διαδικασίες για τον διαχωρισμό των μεγάλων στερεών σωματιδίων και των μικροβιακών κυττάρων από τον ζωμό. Στη συνέχεια, είναι απαραίτητο να εκχυλιστεί ο ζωμός στα κύρια κλάσματά του. Οι κύριες διαδικασίες για την κλασμάτωση περιλαμβάνουν την αντίστροφη ώσμωση, την υπερδιήθηση, τη διήθηση με γέλη, την εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό και την υδατική εκχύλιση δύο φάσεων. Το τελικό προϊόν, λαμβάνεται με καθαρισμό του κλάσματος που περιέχει το προϊόν. Για να παραληφθεί τελικό προϊόν υψηλά συμπυκνωμένο και απαλλαγμένο από ακαθαρσίες, εφαρμόζονται πιο ακριβείς χρωματογραφικές τεχνικές και κρυστάλλωση (Yilmaz, 2019).

3.2.3 Ενζυμική υδρόλυση

Η ενζυμική υδρόλυση παίζει κρίσιμο ρόλο στην μετατροπή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας σε ζυμώσιμα σάκχαρα, απαραίτητα για την παραγωγή βιοκαυσίμων όπως η αιθανόλη. Αυτή η διαδικασία χρησιμοποιεί ένζυμα για την αποικοδόμηση σύνθετων πολυσακχαριτών που βρίσκονται στη βιομάζα, κυρίως στην κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη, σε πιο προσιτά σάκχαρα όπως η γλυκόζη, η ξυλόζη και άλλοι μονοσακχαρίτες. Αυτά τα σάκχαρα λειτουργούν ως υπόστρωμα για μικροβιακή ζύμωση για την παραγωγή βιοκαυσίμων και βιοχημικών (Vasić, 2021).

3.2.4 Μικροβιακά ηλεκτροχημικά συστήματα

Τα μικροβιακά ηλεκτροχημικά συστήματα αποτελούν τεχνολογία αιχμής που ενσωματώνει μικροοργανισμούς με ηλεκτροχημικές διαδικασίες για μετατροπή των οργανικών υλικών, συμπεριλαμβανομένης της βιομάζας, σε χρήσιμα προϊόντα όπως ηλεκτρική ενέργεια, αέριο υδρογόνο και διάφορες οργανικές χημικές ουσίες.

Οι μικροοργανισμοί λειτουργούν ως βιοκαταλύτες για να διευκολύνουν την οξείδωση ή την αναγωγή των οργανικών ενώσεων, ενώ ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων για την μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των μικροοργανισμών και του ηλεκτροδίου.

Τα βασικά συστατικά ενός μικροβιακού ηλεκτροχημικού συστήματος περιλαμβάνουν μια άνοδο, μια κάθοδο και ένα μικροβιακό βιο-φιλμ ή εναιώρημα που γεφυρώνει τα δυο ηλεκτρόδια. Η άνοδος αποτελείται από ηλεκτροενεργούς μικροοργανισμούς, ικανούς να οξειδώσουν τα οργανικά υποστρώματα, ενώ η κάθοδος στηρίζει τις αντιδράσεις αναγωγής,

όπως η αναγωγή οξυγόνου ή η έκλυση υδρογόνου. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μεταξύ ανόδου και καθόδου δημιουργούν μια διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού, η οποία οδηγεί στη ροή ηλεκτρονίων μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, παράγοντας έτσι ηλεκτρική ενέργεια (Shaba, et al., 2024).

3.3 Φυσικοχημική μετατροπή

Οι διεργασίες φυσικοχημικής μετατροπής της βιομάζας, περιλαμβάνουν την εφαρμογή μηχανικών, χημικών και φυσικών τεχνολογιών επεξεργασίας στην πρώτη ύλη βιομάζας για την εκχύλιση σημαντικών συστατικών ή την τροποποίηση των ιδιοτήτων τους. Οι βασικές τεχνολογίες περιλαμβάνουν την εκχύλιση υπερκρίσιμων υγρών, την υδροθερμική διεργασία, την όξινη/ βασική υδρόλυση και την επεξεργασία με μικροκύματα και υπερήχους.

3.3.1 Εκχύλιση υπερκρίσιμων ρευστών

Η εκχύλιση υπερκρίσιμων ρευστών χρησιμοποιεί υπερκρίσιμα ρευστά, συνήθως διοξείδιο του άνθρακα, ως διαλύτες για την εκχύλιση βιοδραστικών ουσιών από τη βιομάζα. Η μέθοδος αυτή, επιτρέπει την διείσδυση στερεών μητρών βιομάζας και την διάλυση των επιθυμητών ενώσεων, διευκολύνοντας την εκχύλισή τους, φέρνοντας τον διαλύτη σε υπερκρίσιμη κατάσταση, όπου εμφανίζονται χαρακτηριστικά υγρής και αέριας φάσης. (Shaba, et al., 2024).

3.3.2 Υδροθερμική διεργασία

Η υδροθερμική διεργασία είναι μια ευέλικτη τεχνική για την επεξεργασία της βιομάζας, υποβάλλοντάς την σε θερμό, πεπιεσμένο νερό. Αυτή η διαδικασία περιέχει την υδρόλυση λιγνοκυτταρινούχων συστατικών που υπάρχουν στην βιομάζα, με αποτέλεσμα την παραγωγή βιοκαυσίμων, χημικών και άλλων σημαντικών προϊόντων. Η βιομάζα επεξεργάζεται υδροθερμικά σε αντιδραστήρα όπου αναμειγνύεται με νερό και θερμαίνεται σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες (Shaba, et al., 2024).

3.3.3 Όξινη/ βασική υδρόλυση

Πρόκειται για μια μέθοδο χημικής επεξεργασίας που χρησιμοποιείται για να διασπάσει τις δομές της λιγνοκυτταρίνης που βρίσκονται στη βιομάζα και απελευθερώνει τα ζυμώσιμα σάκχαρα. Αυτή η διαδικασία, περιλαμβάνει τη χρήση οξέων ή βάσεων ως καταλύτες για την υδρόλυση σύνθετων υδατανθράκων όπως η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη, στους

μονοσακχαρίτες που τους αποτελούν, οι οποίοι μπορούν να υποστούν ζύμωση σε βιοκαύσιμα ή άλλα προϊόντα προστιθέμενης αξίας.

Στην όξινη υδρόλυση, χρησιμοποιούνται συνήθως ισχυρά ανόργανα οξέα όπως το θειικό οξύ, το υδροχλωρικό και το φωσφορικό οξύ. Αυτά τα οξέα, πρωτονιώνουν τις υδροξυλομάδες των μορίων κυτταρίνης και ημικυτταρίνης, διασπώντας τους γλυκοσιδικούς δεσμούς μεταξύ των μονάδων σακχάρων και διασπών την πολυμερική αλυσίδα σε μικρότερα ολιγομερή και μονομερή. Το μίγμα που προκύπτει, περιέχει μίγμα σακχάρων, οργανικών οξέων και παραπροϊόντων. Η όξινη υδρόλυση είναι γενικά πιο γρήγορη και αποτελεσματική στην διάσπαση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας αλλά απαιτεί προσεκτικό έλεγχο των συνθηκών της αντίδρασης για να αποφευχθεί η αποικοδόμηση των σακχάρων και ο σχηματισμός ανεπιθύμητων παραπροϊόντων όπως η φουρφουράλη και η υδροξυμεθυλοφουρφουράλη.

Στη βασική υδρόλυση, αλκαλικά αντιδραστήρια όπως καυστικό νάτριο ή κάλιο χρησιμοποιούνται για να καταλύσουν την αντίδραση. Αυτές οι βάσεις, αποπρωτονιώνουν τις υδροξυλομάδες της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης, οδηγώντας στη διάσπαση των γλυκοσιδικών δεσμών και τον σχηματισμό αλάτων αλκαλιμετάλλων των παραγόμενων σακχάρων. Η βασική υδρόλυση, είναι λιγότερο επιρρεπής στις παράπλευρες αντιδράσεις και τον σχηματισμό παραπροϊόντων, όμως μπορεί να απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης και υψηλότερες συγκεντρώσεις αλκαλικών αντιδραστηρίων για την επίτευξη ανταγωνιστικών αποδόσεων σε σάκχαρα (Shaba, et al., 2024).

3.3.4 Επεξεργασία με μικροκύματα και υπέρηχους

Οι επεξεργασίες με μικροκύματα και υπέρηχους αποτελούν προηγμένες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για να ενισχύσουν την αποτελεσματικότητα των διαδικασιών μετατροπής της βιομάζας, ειδικότερα την ενζυμική υδρόλυση, εφαρμόζοντας ενέργεια με μικροκύματα ή υπέρηχους στην πρώτη ύλη βιομάζας. Αυτές οι μέθοδοι έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον λόγω της ικανότητάς τους να διασπών την λιγνοκυτταρινούχα δομή της βιομάζας και να αυξάνουν την προσβασιμότητα της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης στην ενζυματική υδρόλυση, βελτιώνοντας έτσι την απόδοση σε βιοκαύσιμα και μειώνοντας τους χρόνους επεξεργασίας (Fia & Amorim, 2023).

Στην επεξεργασία με μικροκύματα, η βιομάζα εκτίθεται σε συχνότητα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των μικροκυμάτων και της βιομάζας προκαλεί

γρήγορη θέρμανση και εντοπισμένες θερμικές επιδράσεις εντός της μήτρας βιομάζας, οδηγώντας σε διάσπαση των συμπλόκων λιγνίνης- υδατανθράκων και των κρυσταλλικών δομών κυτταρίνης. Αυτό, αυξάνει το πορώδες, την επιφάνεια επαφής και την προσβασιμότητα των συστατικών βιομάζας στα ένζυμα κατά την επακόλουθη ενζυμική υδρόλυση (Fernandes, Cruz-Lopes, Esteves, & Evtuguin, 2023).

Η επεξεργασία με υπερήχους περιλαμβάνει την εφαρμογή υψηλής συχνότητας μηχανικών κυμάτων σε πολτούς ή εναιωρήματα βιομάζας. Τα υπερηχητικά κύματα δημιουργούν φυσαλίδες σπηλαίωσης στο υγρό μέσο, που καταρρέουν βίαια κοντά στην επιφάνεια της στερεάς βιομάζας, δημιουργώντας τοπική θέρμανση, κρουστικά κύματα και μικρο-αναταράξεις. Αυτές οι φυσικές επιδράσεις, διασπούν την λιγνοκυτταρινούχα δομή της βιομάζας, προκαλώντας τον κατακερματισμό των ινών κυτταρίνης και την απελευθέρωση θραυσμάτων ημικυτταρίνης και λιγνίνης. Αυτού του είδους η επεξεργασία, μπορεί να ενισχύσει την ενζυμική χώνευση της βιομάζας, αυξάνοντας την προσβασιμότητα της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης στα υδρολυτικά ένζυμα και προωθώντας την απελευθέρωση διαλυτών σακχάρων (Shaba, et al., 2024).

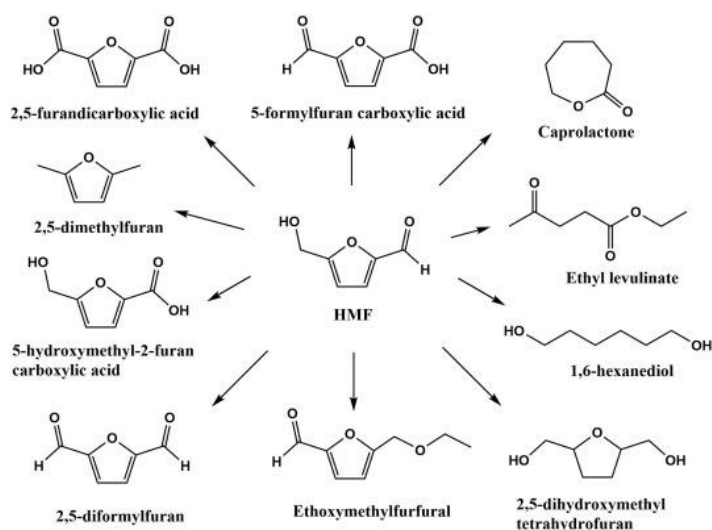
4. Δομικές μονάδες για την παραγωγή βιοπλαστικών

Πολλές δομικές μονάδες που προέρχονται από βιομάζα, μπορούν να θεωρηθούν ως πρωταρχικά υλικά για τη σύνθεση λειτουργικών ομάδων και υλικών. Ακόμη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενδιάμεσα για τη σύνθεση χημικών ουσιών προστιθέμενης αξίας. Τα μόρια αυτά περιγράφονται ως «χημικά-πλατφόρμες», επειδή μπορούν να μετατραπούν σε σημαντικά χημικά και περιλαμβάνουν την 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη, το γαλακτικό και το λεβουλινικό οξύ (Manyepedza & Makuve, 2024).

4.1 5- υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (5-HMF)

Η 5- υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (5-hydroxymethylfurfural, 5-HMF) έχει αναγνωριστεί ευρέως ως ένα από τα κορυφαία χημικά του μέλλοντος της χημικής βιομηχανίας λόγω της ευελιξίας της, καθώς μπορεί να μετατραπεί σε πλήθος ενώσεων που μπορεί να χρησιμεύσουν ως καύσιμα ή πρόσθετα καυσίμων, δομικά στοιχεία για την παραγωγή πολυμερικών υλικών αντικαθιστώντας τα αντίστοιχα ορυκτά (Tong, Ma, & Li, 2019).

Η περαιτέρω αφυδρογόνωση των μονοσακχαριτών που προέρχονται από κυτταρίνη και ημικυτταρίνη, οδηγεί στον σχηματισμό της HMF (Kougioumtzis, et al., 2018). Οι εγγενείς υδροξυμεθυλο- και αλδεϋδομάδες επιτρέπουν την μετατροπή του σε ποικιλία χημικών προστιθέμενης αξίας, όπως το 5-υδροξυμεθυλο-2-φουρανοκαρβοξυλικό οξύ (HMFCa) (Sayed, Pyo, Rehnberg, & Hatti-Kaul, 2019), το 5-φορμυλοφουρανοκαρβοξυλικό οξύ (FFCA) (Wiesfeld, et al., 2022) και το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA) (Phan, Tran, & Lee, 2023).



Εικόνα 14 "Χημικά-πλατφόρμες" που προέρχονται από HMF (Dieu-Phuong Phan, 2023)

Η HMF συντίθεται μέσω αφυδάτωσης της γλυκόζης ή της φρουκτόζης, με την απομάκρυνση τριών μορίων νερού παρουσία όξινου καταλύτη. Παρά την φαινομενική απλότητα της σύνθεσης, η αντίδραση συνοδεύεται από μεγάλο αριθμό παράπλευρων αντιδράσεων όπως η επανενυδάτωση προς λεβουλινικό και φορμικό οξύ καθώς και διασταυρούμενο πολυμερισμό σε διαλυτά πολυμερή και αδιάλυτες χουμίνες, που κάνουν την παραγωγή της ιδιαίτερα πολύπλοκη (Mukherjee, Dumont, & Raghavan, 2015).

Διάφοροι μηχανισμοί έχουν προταθεί για την σύνθεση της HMF από γλυκόζη (Han, Zhao, He, Wu, & Wu, 2018; He, et al., 2018) ενώ αρκετές μελέτες υποστηρίζουν τόσο το κυκλικό όσο και το άκυκλο μονοπάτι που μπορεί να περιλαμβάνει ένα ενδιάμεσο στάδιο ισομερισμού προς φρουκτόζη πριν την αφυδάτωση ή προτείνουν ότι η αφυδάτωση μπορεί να προχωρά απευθείας από τη γλυκόζη (Amarasekara & Razzaq, 2014).

Επίσης, έχουν μελετηθεί πολλά συστήματα αντίδρασης για την παραγωγή HMF από γλυκόζη ή φρουκτόζη αλλά σχετικά λίγες μελέτες έχουν γίνει για την χρήση της κυτταρίνης ή κλασμάτων κυτταρίνης από βιομάζας ως πρώτη ύλη. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα, η κατανομή των προϊόντων, επηρεάζεται σημαντικά από τις συνθήκες αντίδρασης, ειδικά την θερμοκρασία, τον διαλύτη και τον καταλύτη (Saha & Abu-Omar, 2014).

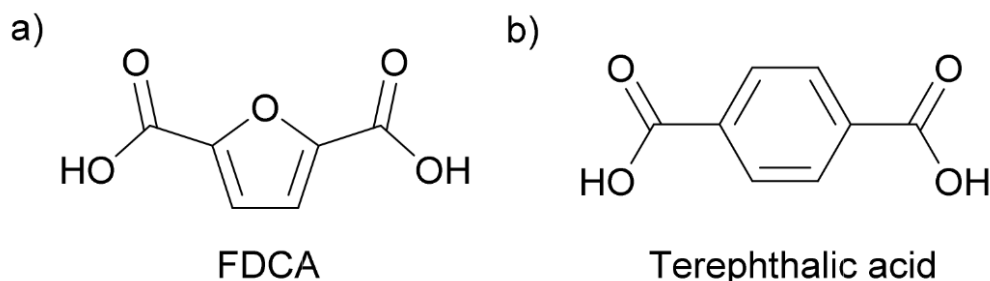
Όταν η αντίδραση πραγματοποιείται σε υδατικό μέσο, ευννοείται η επανενυδάτωση της 5-HMF σε λεβουλινικό οξύ, φορμικό οξύ και χουμίνες ενώ όταν γίνεται παρουσία ιοντικών υγρών, πολικών πρωτικών ή απρωτικών οργανικών διαλυτών, ή μιγμάτων τους με νερό, αυτές οι παράπλευρες αντιδράσεις καταστέλλονται (Kougioumtzis, et al., 2018).

4.1.1 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (FDCA)

Το 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ (2,5-Furandicarboxylic Acid, FDCA), έχει αναγνωριστεί ως ένα από τα κορυφαία δώδεκα συστατικά υψηλής προστιθέμενης αξίας ως πιθανή εναλλακτική σε διάφορα χημικά και καύσιμα που προέρχονται από το πετρέλαιο, από το υπουργείο ενέργειας των ΗΠΑ (Werpy, Holladay, & White, 2004). Το FDCA συγκεντρώνει το ενδιαφέρον λόγω των πιθανών εφαρμογών του στην παραγωγή βιοπολυμερών με σκοπό την αντικατάσταση του τερεφθαλικού οξέος ως μονομερές στη σύνθεση του τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου, PET (Collias, Harris, Nagpal, Cottrell, & Schultheis, 2014).

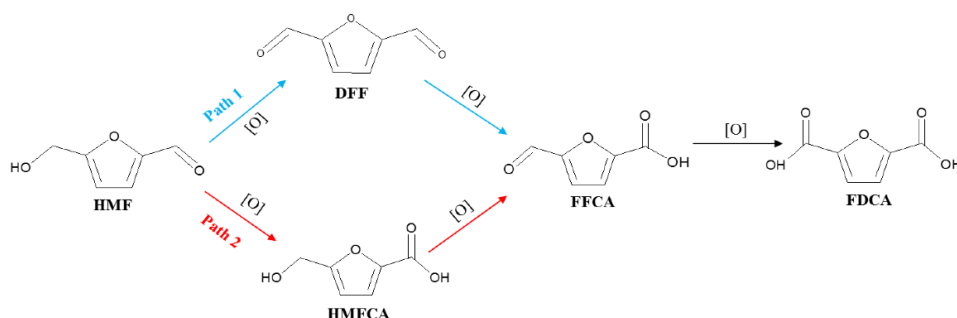
Το FDCA, προερχόμενο από βιομάζα, αποτελείται από έναν πυρήνα δακτυλίου φουρανίου συνδεδεμένο με δυο ομάδες καρβοξυλικού οξέος με υψηλό σημείο ζέσεως στους 342° C λόγω του οποίου δεν είναι εύκολα διαλυτό σε κοινούς οργανικούς και ανόργανους διαλύτες (Hameed, Lin, Wang, & Luo, 2020).

Επίσης, εμφανίζει θερμική σταθερότητα κατάλληλη για χρήση σε εφαρμογές πολυμερών και μπορεί να αντικαταστήσει το τereφθαλικό οξύ που προέρχεται από πετρέλαιο με σκοπό την παραγωγή βιοπλαστικού φουρανοδικαρβοξυλικού πολυαιθυλενίου (PEF), μέσω συμπολυμερισμού με αιθυλενογλυκόλη, λόγω της συγκρίσιμης δομής της λειτουργικής ομάδας τους (Marshall, Jiang, Gauvin, & Thomas, 2022). Επιπλέον, το FDCA και τα προερχόμενα από αυτό μόρια, βρίσκουν εφαρμογή στη συσκευασία, την ένδυση, σε προϊόντα μια χρήσης, ως πλαστικοποιητές, μακροκυκλικοί υποκαταστάτες, και μυκητοκτόνα (Loos, et al., 2020) ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή εύρους χημικών και ενδιάμεσων ουσιών όπως το σουκινικό και το αδιπικό οξύ, το φουράνιο και άλλα παράγωγά του όπως εστέρες (Pal & Saravanamurugan, 2019).



Εικόνα 15 Χημική δομή : a) 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικό οξύ b) Τereφθαλικό οξύ (Marshall, Jiang, Gauvin, & Thomas, 2022)

Η παραγωγή του FDCA μπορεί να γίνει μέσω διαφορετικών οδών, όπως χημειο-καταλυτικές, ηλεκτροχημικές και βιο-καταλυτικές οδοί, χρησιμοποιώντας πρώτη ύλη προερχόμενη από βιομάζα όπως η HMF. Η απευθείας οξείδωση της HMF αποτελεί μια απλή και οικονομική μέθοδο παραγωγής. Αρχικά πραγματοποιείται εκλεκτική οξείδωση της υδροξυλομάδας της HMF για τον σχηματισμό 2-5, διφορμυλοφουρανίου ή με οξείδωσης της αλδεϋδομάδας για το σχηματισμό HMFCA. Έπειτα ακολουθεί περαιτέρω οξείδωση των δυο ενδιάμεσων ενώσεων σε 5-φορμυλο-2-φουρανοκαρβοξυλικό οξύ, FFCA το οποίο τελικά μετατρέπεται σε FDCA (Hameed, Lin, Wang, & Luo, 2020).



Εικόνα 16 Σχηματικό διάγραμμα αντίδρασης για την παραγωγή FDCA με οξείδωση της HMF (Hameed, Lin, Wang, & Luo, 2020)

4.2 Γαλακτικό οξύ (LA)

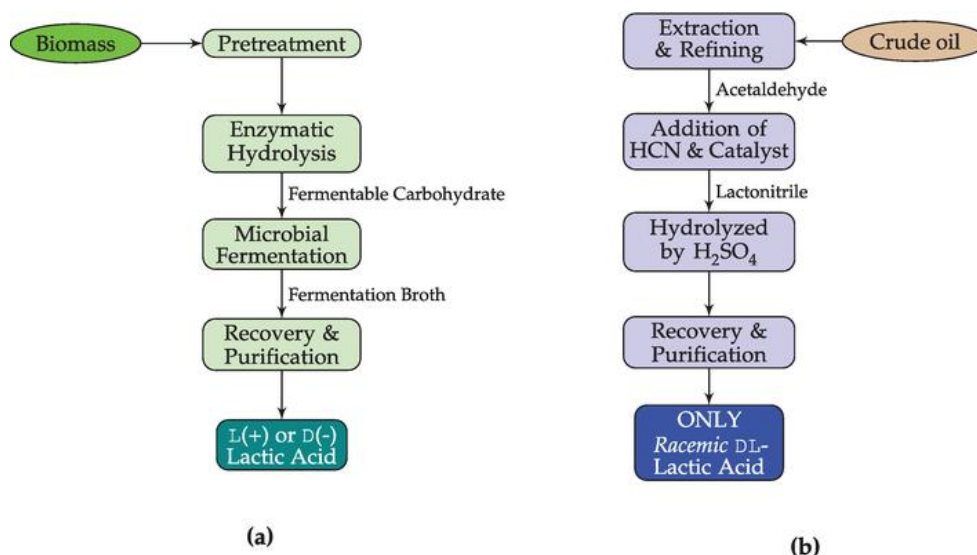
Το γαλακτικό οξύ, (Lactic acid, LA) είναι ένα σημαντικό βιοχημικό προϊόν που χρησιμοποιείται ευρέως στα τρόφιμα, την συσκευασία, τα οικιακά χημικά και φαρμακευτικά προϊόντα, σε πετροχημικά, υφάσματα, τσιγάρα, αρωματικά και συντηρητικά (Ren, Wang, Li, Li, & Wang, 2022). Ακόμη, τα πολυμερή του, κυρίως το πολυγαλακτικό οξύ και οι εστέρες του, χρησιμοποιούνται στη συσκευασία, σε ιατρικές και φαρμακευτικές εφαρμογές και στη βιομηχανία τροφίμων λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν και σχετίζονται με την βιοδιασπασιμότητα και βιοσυμβατότητά τους (Li, et al., 2021).

Οι δύο σημαντικότερες μέθοδοι βιομηχανικής παραγωγής LA είναι η μικροβιακή ζύμωση και η χημική σύνθεση, με την πρώτη να παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα. Η χρήση ανανεώσιμων πρώτων υλών μειώνει την εξάρτηση από μη ανανεώσιμες πετροχημικές πηγές και συνεισφέρει σε μια πιο βιώσιμη και περιβαλλοντικά φιλική διαδικασία παραγωγής. Η μικροβιακή ζύμωση επιτρέπει την παραγωγή οπτικά καθαρού γαλακτικού οξέος, είτε ως D(-) είτε ως L(+) εναντιομερή.

Επίσης, οι διαδικασίες της ζύμωσης γενικά διεξάγονται σε ηπιότερες συνθήκες σε σχέση με τη χημική σύνθεση. Απαιτείται μικρότερη εισροή ενέργειας, όσον αφορά την θερμοκρασία και την πίεση, έχοντας σαν αποτέλεσμα μειωμένη κατανάλωση ενέργειας και αντίστοιχα κόστος.

Ακόμη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μεγάλο εύρος πρώτων υλών, συμπεριλαμβανόμενων σακχάρων από ποικίλες πηγές βιομάζας, γεωργικά παραπροϊόντα, ακόμα και ρεύματα αποβλήτων. Αυτή η ευελιξία επιτρέπει την χρήση διάφορων και άμεσα διαθέσιμων

υποστρωμάτων, συμβάλλοντας σε μια πιο βιώσιμη και οικονομικά αποδοτική διαδικασία παραγωγής (Gezae Daful, Chandraratne, & Loridon, 2023).



Εικόνα 17 Διαδικασίες παραγωγής LA: a. Μικροβιακή ζύμωση από ανανεώσιμες πηγές b. Χημική σύνθεση από πετροχημικές πηγές (Gezae Daful, Chandraratne, & Loridon, 2023)

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, είναι μια πολλά υποσχόμενη πηγή για την βιώσιμη παραγωγή γαλακτικού οξέος, δεδομένης της διαθεσιμότητας και του χαμηλού κόστους σε σύγκριση με τα ραφιναρισμένα σάκχαρα. Ωστόσο, λόγω της πολυπλοκότητάς της, η εμπορική χρήση της για τη σύνθεση γαλακτικού οξέος αποτελεί πρόκληση λόγω της ανθεκτικότητας των κύριων συστατικών της λιγνοκυτταρίνης στις βιομετατροπές (Abdel-Rahman, Tashiro, & Sonomoto, 2011).

Οι διαδικασίες βιομετατροπής για την παραγωγή γαλακτικού οξέος από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, περιλαμβάνει τέσσερα στάδια: την προ-επεξεργασία με διάσπαση της δομής του λιγνοκυτταρινικού πλέγματος (Sreenath, Moldes, Koegel, & Straub, 2001), την ενζυμική υδρόλυση με αποπολυμερισμό της λιγνοκυτταρίνης σε ζυμώσιμα σάκχαρα όπως η γλυκόζη και η ξυλόζη μέσω υδρολυτικών ενζύμων, τη ζύμωση με μεταβολισμό των σακχάρων σε γαλακτικό οξύ χρησιμοποιώντας στελέχη ομογαλακτικού οξέος (Zhao, et al., 2013) και στο τελευταίο στάδιο γίνεται διαχωρισμός και καθαρισμός του LA για την τήρηση των προτύπων για εμπορικές εφαρμογές.

Το στάδιο της προ- επεξεργασίας είναι απαραίτητο για να αυξηθεί η προσβασιμότητα των πολυμερών από ένζυμα ή βακτήρια/οργανισμούς, όπου τα ένζυμα αποπολυμερίζουν το πολυμερές που βρίσκεται στη λιγνοκυτταρίνη, καθιστώντας το διαθέσιμο για μετατροπή βιομάζας σε βιοκαύσιμα και χημικές ουσίες προστιθέμενης αξίας μέσω ζύμωσης.

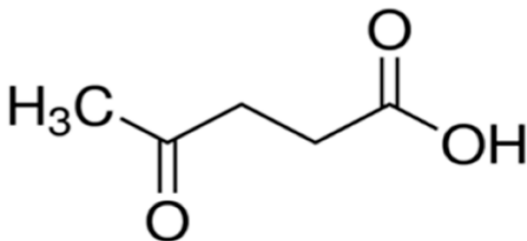
Υπάρχουν διάφορες τεχνικές προ-επεξεργασίας που ταξινομούνται σε φυσικές που περιλαμβάνουν μηχανικές μεθόδους, άλεση και εξώθηση, σε χημικές που αφορούν την προ-επεξεργασία με αραιό οξύ, αλκάλια, ιοντικά υγρά, σε φυσικοχημικές που περιλαμβάνουν προ-επεξεργασία με έκρηξη ατμού, υδροθερμόλυση, υγρή οξείδωση, διαστολή ινών αμμωνίας και βιολογικές μεθόδους χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς και ένζυμα (Agbor, Cicek, Sparling, Berlin, & Levin, 2011).

Μετά την προ-επεξεργασία, το υγρό κλάσμα ημικυτταρίνης και το στερεό κλάσμα κυτταρο-λιγνίνης διαχωρίζονται με διήθηση. Το στερεό κλάσμα κυτταρο-λιγνίνης πλένεται για να απομακρυνθούν τα σάκχαρα από τα στερεά υπολείμματα. Έχουν αναπτυχθεί διαφορετικές διεργασίες για την παραγωγή LA από το υγρό κλάσμα ημικυτταρίνης κυρίως από ξυλόζη και άλλα σάκχαρα με 5 άνθρακες στο μόριό τους με βασική διεργασία την απλή ζύμωση. Για το στερεό κλάσμα της κυτταρο-λιγνίνης, κυρίως σάκχαρα με 6 άνθρακες προτείνεται η υδρόλυσή του για την μετατροπή της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης που μπορεί να έχει απομείνει, σε ζυμώσιμους μονοσακχαρίτες και σε αυτήν την περίπτωση γίνεται ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (Gezae Daful & Görgens, 2017).

4.3 Λεβουλινικό οξύ

Το λεβουλινικό οξύ (Levulinic acid) έχει τραβήξει το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια ανάμεσα στα βιο-προϊόντα που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιώσιμων εναλλακτικών λύσεων στις φθαλικές ενώσεις, λόγω της ανανεωσιμότητάς του, της χημικής ευελιξίας και της σχετικά χαμηλής τιμής του (Bozell, et al., 2000).

Το λεβουλινικό οξύ έχει αναγνωριστεί ως μια πολλά υποσχόμενη δομική μονάδα βιομάζας και θεωρείται ως βασικό ενδιάμεσο προϊόν στη σύνθεση αρκετών προϊόντων προστιθέμενης αξίας (Pileidis & Titirici, 2016). Περιέχει κετόνη και ομάδες καρβοξυλικού οξέος, σημαντικές λειτουργικές ομάδες που συμβάλλουν στην σύνθεση μεγάλης ποικιλίας χημικών (Isikgor & Becer, 2015).



Εικόνα 18 Μοριακή δομή λεβουλινικού οξέος (Signoretto, Taghavi, Ghedini, & Menegazzo, 2019)

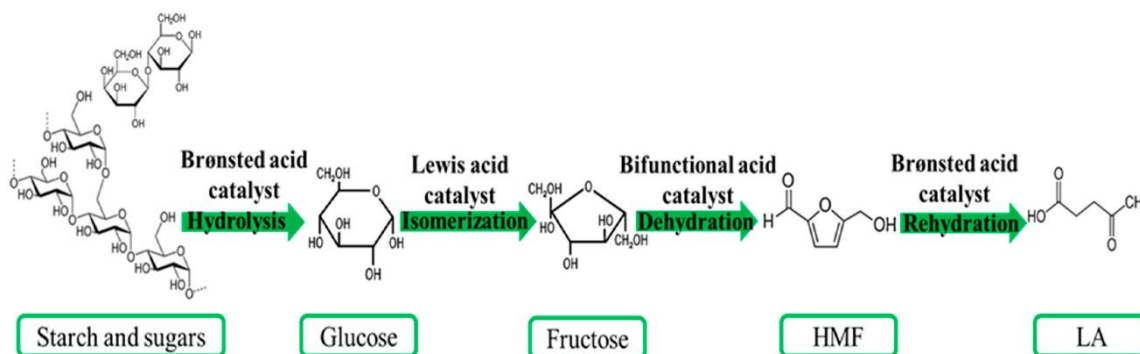
Η παραγωγή του με πρώτη ύλη την βιομάζα μπορεί να γίνει αξιοποιώντας καλλιέργειες τροφίμων, αμυλούχα υλικά, βιομάζα που περιέχει σουκρόζη, από απόβλητα τροφίμων και υπολείμματα λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και από βιομάζα φυκιών (Signoretto, Taghavi, Ghedini, & Menegazzo, 2019). Κυρίως μπορεί να προέλθει από μία ποικιλία βιομάζας που περιλαμβάνει άχυρο σιταριού, υπολείμματα καλαμποκιού, υάκινθο, σόργο, άδαιο βλαστό φοίνικα και υπολείμματα ζαχαροκάλαμου (Ya'aini, Amin, & Asmadi, 2012).

Η αντίδραση παραγωγής λεβουλινικού οξέος συνήθως περιλαμβάνει τρία γενικά στάδια (Hayes, Fitzpatrick, Hayes, & Ross, 2006):

- Προ-επεξεργασία της βιομάζας για απόσπαση των πολυσακχαριτών
- Υδρόλυση των πολυσακχαριτών σε μονοσακχαρίτες όπως οι εξόζες και οι πεντόζες
- Μετατροπή των μονοσακχαριτών σε λεβουλινικό οξύ μέσω αρκετών σταδίων

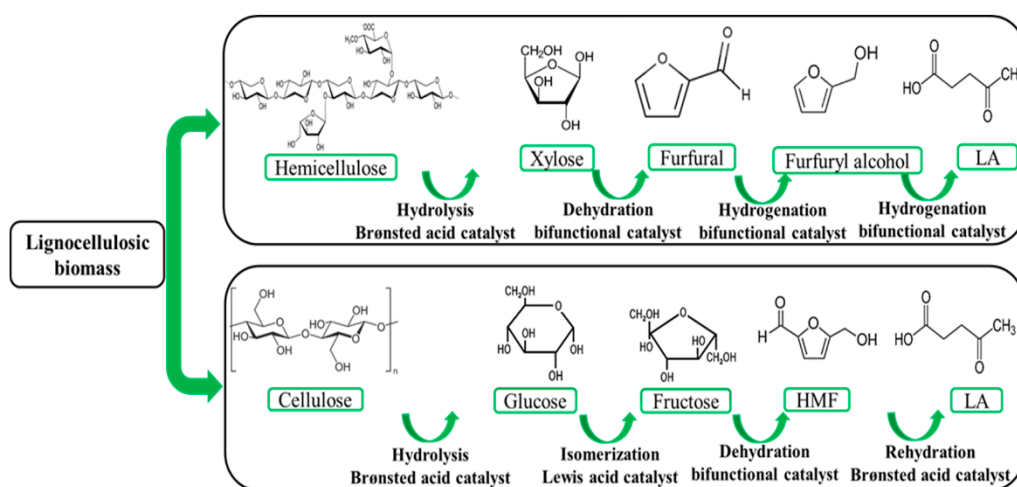
Η προ-επεξεργασία της βιομάζας αποτελεί αναγκαστικό και σημαντικό βήμα για τη μετατροπή της σε λεβουλινικό οξύ για να επιτευχθεί μεγάλη απόδοση και ρυθμοί αντίδρασης αφού η δομή της βιομάζας είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη. Επιπλέον, ο τύπος και η δριμύτητα της προ-επεξεργασίας θα μπορούσε να είναι κρίσιμης σημασίας, ανάλογα με την πολυπλοκότητα της ακατέργαστης αρχικής βιομάζας (Galia, et al., 2015).

Η αμυλούχα και σακχαρούχα βιομάζα, μπορεί να μετατραπεί σε λεβουλινικό οξύ μέσω αρκετών βημάτων. Αρχικά γίνεται υδρόλυση του αμύλου ή του σακχάρου σε γλυκόζη με τη βοήθεια καταλύτη οξέος κατά Brønsted, ακολουθεί ισομερείωση της γλυκόζης σε φρουκτόζη με οξύ κατά Lewis, αφυδάτωση της φρουκτόζης σε 5-HMF που καταλύεται από διλειτουργικό όξινο καταλύτη και τέλος επανενυδάτωση της 5-HMF σε λεβουλινικό οξύ που καταλύεται από οξύ κατά Brønsted (Signoretto, Taghavi, Ghedini, & Menegazzo, 2019).



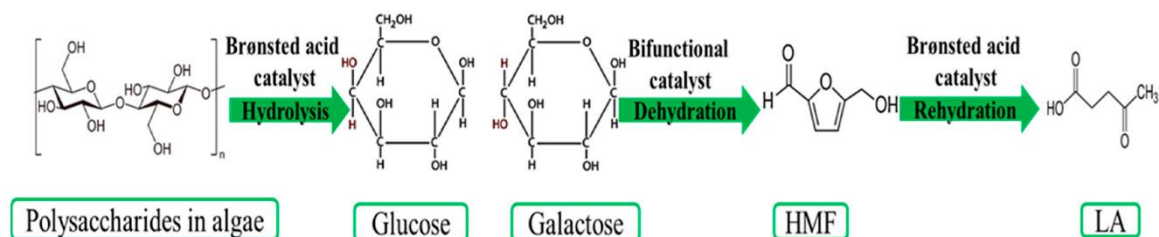
Εικόνα 19 Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής LA από άμυλο και σάκχαρα (Signoretto, Taghavi, Ghedini, & Menegazzo, 2019)

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα που αποτελείται από ημικυτταρίνη και κυτταρίνη μπορεί να αξιοποιηθεί για την παραγωγή λεβουλινικού οξέος. Η κυτταρίνη μπορεί να υδρολυθεί σε γλυκόζη χρησιμοποιώντας οξύ κατά Brønsted ως καταλύτη, να αφυδατωθεί σε 5-HMF και ύστερα να επανενυδατωθεί σε λεβουλινικό οξύ με καταλύτη το οξύ κατά Brønsted. Εκτός από αυτό, μπορεί να γίνει υδρόλυση της ημικυτταρίνης σε ξυλόζη με οξύ κατά Brønsted, έπειτα αφυδάτωση σε φουρφουράλη και υδρογόνωσή της σε φουρφουρυλική αλκοόλη και λεβουλινικό αιθύλιο και στη συνέχεια σε λεβουλινικό οξύ με διλειτουργικούς καταλύτες (Signoretto, Taghavi, Ghedini, & Menegazzo, 2019).



Εικόνα 21 Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής LA από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα (Signoretto, Taghavi, Ghedini, & Menegazzo, 2019)

Πρόσφατες μελέτες έχουν επιδείξει την δυνατότητα χρήσης των μακροφυκών στην παραγωγή υψηλής προστιθέμενης αξίας χημικών (Yuan & Macquarrie, 2015). Διαφορετικοί πολυσακχαρίτες των μακροφυκών, μπορούν να υποστούν υδρόλυση σε μονοσακχαρίτες, όπως η γλυκόζη, η γαλακτόζη και η ξυλόζη, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη οξύ κατά Brønsted. Η γλυκόζη και η γαλακτόζη είναι επιρρεπείς να ακολουθήσουν την αφυδάτωση σε 5-HMF με χρήση διλειτουργικού καταλύτη και έπειτα να επανενυδατωθούν σε λεβουλινικό οξύ με καταλύτη οξύ κατά Brønsted. Επίσης, η ξυλόζη μπορεί να αφυδατωθεί σε φουρφουράλη και να υδρογονωθεί σε φουρφουρυλική αλκοόλη και λεβουλινικό αιθύλιο και στη συνέχεια σε λεβουλινικό οξύ με διλειτουργικούς καταλύτες. Ακόμη, καθώς η βιομάζα από φύκη περιέχει σημαντικό αριθμό ανόργανων αλάτων στη δομή της, που μπορούν να επιμολύνουν και να μειώσουν την απόδοση σε λεβουλινικό οξύ, συνιστάται η προ-επεξεργασία με αραιό οξύ, η οποία μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό όξινων αλάτων και στην απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από το σώμα της βιομάζας σε υδατικό διάλυμα (Signoretto, Taghavi, Ghedini, & Menegazzo, 2019).



Εικόνα 20 Σχηματική αναπαράσταση της παραγωγής λεβουλινικού οξέος από μακροφύκη (Signoretto, Taghavi, Ghedini, & Menegazzo, 2019)

4.4 Παραγωγή πολυϋδροξυαλκανοϊκών (PHAs)

Τα πολυϋδροξυαλκανοϊκά (Polyhydroxyalkanoates, PHAs) είναι βιοδιασπώμενα και βιοσυμβατά πολυμερή τα οποία μπορούν να προέλθουν από ανανεώσιμες πηγές ενώ έχουν θερμομηχανικές ιδιότητες παρόμοιες με τα συνθετικά πολυμερή όπως το πολυπροπυλένιο (Mangaraj, Yadav, Bal, Dash, & Mahanti, 2019). Τα PHA αξιοποιούνται ευρέως στην παραγωγή βιοδιασπώμενων συσκευασιών τροφίμων και γεωργικών φιλμ, προσφέροντας μια βιώσιμη εναλλακτική στα συμβατικά πλαστικά. Παράλληλα, λόγω της εξαιρετικής βιοσυμβατότητάς τους, παρουσιάζουν υψηλή προστιθέμενη αξία στον ιατρικό τομέα για τη

δημιουργία χειρουργικών ραμμάτων, ικριωμάτων ιστικής μηχανικής και συστημάτων ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων. Ακόμη, χρησιμοποιούνται ως σκληρυντικά σε καλλυντικά προϊόντα, προϊόντα υγιεινής, ως τόνερ και κόλλες (Tarrahi Roshanak, 2020).

Η βιωσιμότητα της παραγωγής των PHAs, η ικανότητα να χρησιμοποιούνται ποικίλα υπολείμματα καλλιεργειών ως υπόστρωμα και οι ήπιες συνθήκες παραγωγής υπογραμμίζουν τις δυνατότητές τους ως φιλική προς το περιβάλλον εναλλακτική στα συμβατικά πλαστικά (Zhao Leizhen, 2025).

Τα υπολείμματα καλλιεργειών όπως το καλαμπόκι, το άχυρο ρυζιού και σιταριού είναι πλούσια σε κυτταρίνη, η οποία μαζί με το άμυλο μπορούν να διασπαστούν με τη βοήθεια μικροβίων χωρίς να βλάψουν το οικοσύστημα, κάνοντάς τα ιδανικά για την παραγωγή βιοπολυμερών και συγκεκριμένα των PHAs (Zaidi, 2021).

Το αρχικό στάδιο παραγωγής από υπολείμματα καλλιεργειών περιλαμβάνει την προ-επεξεργασία με σκοπό την ενίσχυση της προσβασιμότητας στους υδατάνθρακες. Στην περίπτωση των υπολειμμάτων από καλλιέργειες, σύνθετοι υδατάνθρακες μετατρέπονται σε μονομερή σακχάρων με ενζυματική υδρόλυση, που μετέπειτα ζυμώνονται από βακτήρια για την παραγωγή των PHAs.

Οι τεχνικές προ-επεξεργασίας όπως μηχανικές, χημικές και οξειδωτικές μέθοδοι που εφαρμόζονται συμβάλλουν στο να ξεπεραστεί το εμπόδιο της δομικής πολυπλοκότητας των υπολειμμάτων που χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα και αποτελούνται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Οι μέθοδοι αυτές προκαλούν την αποδόμηση του λιγνοκυτταρινούχου πλέγματος, αυξάνοντας την προσβασιμότητα της κυτταρίνης κατά την ενζυματική υδρόλυση. Ως αποτέλεσμα, βελτιστοποιείται η απόδοση της μικροβιακής ζύμωσης για την παραγωγή ζαχαρούχων υποστρωμάτων (Hoang, et al., 2024).

Μεγάλο εύρος βακτηρίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή PHAs, έχουν αναφερθεί πάνω από 300 είδη, κάτω από ποικίλες περιβαλλοντικές συνθήκες, συμπεριλαμβανομένων αερόβιων και αναερόβιων περιβαλλόντων. Τα εκτενέστερα μελετημένα είδη είναι: *Bacillus megaterium*, *Ralstonia eutropha*, *Pseudomonas putida* ενώ αξιοσημείωτη δράση έχουν και τα *Azotobacter*, *Syntrophomonas*, *Aeromonas* και *Clostridium* (Pradhan, Khan, & Moholkar, 2024).

Η επιλογή του κατάλληλου είδους για την παραγωγή σε βιομηχανική κλίμακα, καθορίζεται με βάση παράγοντες όπως ο ρυθμός ανάπτυξης, η αποτελεσματικότητα της σύνθεσης

πολυμερών, η ποιότητα και η ποσότητα του πολυμερούς και η μέγιστη εφικτή συσσώρευση πολυμερούς. Τα επιλεγμένα στελέχη βακτηρίων χρησιμοποιούν το προ-επεξεργασμένο υπόλειμμα των καλλιεργειών ως υπόστρωμα άνθρακα, συνθέτοντας ενδοκυτταρικά, μόρια PHAs. Η αποτελεσματικότητα της ζύμωσης εξαρτάται από τις παραμέτρους της διαδικασίας, όπως η συγκέντρωση θρεπτικών συστατικών, ο αερισμός, η θερμοκρασία και το pH. Βελτιστοποιώντας αυτές τις παραμέτρους, διασφαλίζεται η μέγιστη απόδοση πολυμερούς, ενώ παράλληλα διατηρείται η οικονομική αποδοτικότητα για παραγωγή μεγάλης κλίμακας. Μετά την ζύμωση, το πολυμερές υποβάλλεται σε αρκετά στάδια επεξεργασίας για την διασφάλιση υψηλής απόδοσης ανάκτησης και καθαρότητας (Chouhan & Tiwari, 2025).

Τα βακτηριακά κύτταρα συσσωρεύουν PHAs ενδοκυτταρικά σε μορφή κόκκων ως αποθέματα άνθρακα και ενέργειας. Για την εκχύλιση του πολυμερούς, η βιομάζα διαχωρίζεται από το ζυμό ζύμωσης με φυγοκέντρηση και ακολουθείται κυτταρική λύση για να απελευθερωθεί το παγιδευμένο προϊόν.

Το πολυμερές παραμένει στα κυτταρικά υπολείμματα μετά την λύση και μπορεί να εκχυλιστεί χρησιμοποιώντας διάφορους διαλύτες. Οι διαλύτες αυτοί μπορεί να είναι ψυχρή μεθανόλη και χλωροφόρμιο, ενώ με βάση τις τελευταίες εξελίξεις έχει προταθεί η χρήση μη αλογονομένων διαλυτών όπως ο οξικός αιθυλεστέρας και η μεθυλο-ισοβουτυλο-κετόνη, που έχει επιδείξει καθαρότητα έως και 99%, μειώνοντας παράλληλα το κόστος παραγωγής και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Μετά την εκχύλιση με διαλύτη, εφαρμόζεται διήθηση με μεμβράνη για τον διαχωρισμό των PHAs από άλλα μικρότερα βιομόρια που βρίσκονται στο εκχύλισμα. Με αυτόν τον τρόπο διασφαλίζεται η απομάκρυνση ανεπιθύμητων ρύπων και ενισχύεται η καθαρότητα του πολυμερούς (Chouhan & Tiwari, 2025).

Η παραγωγή των PHAs από υποστρώματα υπολειμμάτων καλλιεργειών προσφέρει μια βιώσιμη και βιοαποικοδομήσιμη εναλλακτική στα συνθετικά πλαστικά. Η ενσωμάτωση βελτιστοποιημένων τεχνικών προ-επεξεργασίας, η αποτελεσματική μικροβιακή ζύμωση και οι ανεπτυγμένες μέθοδοι επεξεργασίας έχουν βελτιώσει σημαντικά την απόδοση και την καθαρότητα του βιοπολυμερούς.

4.5 Παραγωγή πολυγαλακτικού οξέος (PLA) από καλαμπόκι

Το πολυγαλακτικό οξύ (Polylactic Acid, PLA) αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα βιοπροερχόμενα και βιοδιασπώμενα πολυμερή, με ευρεία εφαρμογή στη βιομηχανία συσκευασίας, στη βιοϊατρική και στην τρισδιάστατη εκτύπωση (Auras, Lim, Selke, & Tsuji, 2010). Η παραγωγή του βασίζεται κυρίως σε ανανεώσιμες πρώτες ύλες πλούσιες σε άμυλο, με το καλαμπόκι να αποτελεί τη συχνότερα χρησιμοποιούμενη πηγή (Garlotta, 2001). Η παραγωγική διαδικασία του PLA περιλαμβάνει διαδοχικά στάδια βιοτεχνολογικών και χημικών διεργασιών, τα οποία ξεκινούν από την απομόνωση του αμύλου και καταλήγουν στον πολυμερισμό του μονομερούς (Lim, Auras, & Rubino, 2008).

Αρχικά, οι καρποί του καλαμποκιού υφίστανται υγρή άλεση (wet milling), μέσω της οποίας επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός του αμύλου από τις υπόλοιπες συνιστώσες του φυτικού υλικού, όπως πρωτεΐνες, έλαια και ίνες. Το άμυλο, ως πολυσακχαρίτης αποτελούμενος από μονάδες γλυκόζης, αποτελεί την κύρια πρώτη ύλη της διαδικασίας (Jamshidian M., Tehrani, Imran, Jacquot, & Desobry, 2010).

Στη συνέχεια, το άμυλο υδρολύεται ενζυμικά σε μονοσακχαρίτες. Η υδρόλυση πραγματοποιείται σε δύο στάδια: αρχικά με τη δράση της α -αμυλάσης, η οποία διασπά τους α -1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς οδηγώντας στο σχηματισμό δεξτρινών, και ακολούθως με τη γλυκοαμυλάση, η οποία μετατρέπει τις δεξτρίνες σε ελεύθερη D-γλυκόζη (Datta & Henry, 2006). Το στάδιο αυτό είναι κρίσιμης σημασίας, καθώς η καθαρότητα και η απόδοση της γλυκόζης επηρεάζουν άμεσα την επόμενη φάση της ζύμωσης.

Η παραγόμενη γλυκόζη υποβάλλεται σε μικροβιακή ζύμωση με τη χρήση βακτηρίων του γένους *Lactobacillus*, τα οποία μετατρέπουν τη γλυκόζη σε γαλακτικό οξύ. Η διεργασία αυτή πραγματοποιείται υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και pH, με στόχο την παραγωγή κυρίως L-γαλακτικού οξέος. Η στερεοχημική καθαρότητα του γαλακτικού οξέος είναι καθοριστικής σημασίας, καθώς επηρεάζει τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητες του τελικού πολυμερούς (Drumright, Gruber, & Henton, 2000). Μετά τη ζύμωση ακολουθούν στάδια καθαρισμού και συμπύκνωσης του γαλακτικού οξέος.

Το γαλακτικό οξύ δεν πολυμερίζεται άμεσα σε πολυμερές υψηλού μοριακού βάρους μέσω απλής πολυσυμπύκνωσης. Για τον λόγο αυτό, προηγείται η μετατροπή του σε λακτίδιο, έναν κυκλικό διμερές εστέρα. Αρχικά, το γαλακτικό οξύ υφίσταται πολυσυμπύκνωση με

απομάκρυνση νερού, σχηματίζοντας ολιγομερή. Στη συνέχεια, μέσω θερμικής αποπολυμερίωσης, τα ολιγομερή κυκλοποιούνται προς σχηματισμό λακτιδίου (Garlotta, 2001). Κατά το στάδιο αυτό παράγονται διαφορετικά στερεοϊσομερή (L-lactide, D-lactide και meso-lactide), των οποίων η αναλογία επηρεάζει τον βαθμό κρυσταλλικότητας του PLA (Tsuji, 2005).

Το τελικό στάδιο αφορά τον πολυμερισμό του λακτιδίου μέσω πολυμερισμού με άνοιγμα δακτυλίου (Ring-Opening Polymerization, ROP). Η αντίδραση πραγματοποιείται παρουσία καταλύτη, συνήθως οκτανοϊκού κασσίτερου, σε αυξημένες θερμοκρασίες και υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Μέσω της διεργασίας αυτής σχηματίζονται γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες υψηλού μοριακού βάρους, οι οποίες καθορίζουν τις τελικές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες του PLA (Auras, Lim, Selke, & Tsuji, 2010).

Τέλος, το παραγόμενο πολυμερές υποβάλλεται σε διεργασίες τελικής επεξεργασίας, όπως κοκκοποίηση και μορφοποίηση, προκειμένου να καταστεί κατάλληλο για βιομηχανική χρήση. Η συνολική διαδικασία παραγωγής του PLA αναδεικνύει τη δυνατότητα αξιοποίησης ανανεώσιμων πρώτων υλών για την παραγωγή πολυμερών με μειωμένο περιβαλλοντικό αποτύπωμα, υπό την προϋπόθεση ορθής διαχείρισης του κύκλου ζωής τους (Jamshidian M. , Tehrany, Imran, Jacquot, & Desobry, 2010).

4.6 Παραγωγή πολύ-ηλεκτρικού βουτυλενίου (PBS)

Το πολύ-ηλεκτρικό (ή σουκινικό) βουτυλένιο, (poly-butylene succinate, PBS) αποτελεί μια βιώσιμη εναλλακτική για τα πλαστικά που προέρχονται από το πετρέλαιο και οι ιδιότητές του είναι συγκρίσιμες με αυτές του πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου ενώ βρίσκει ευρεία εφαρμογή στη συσκευασία προϊόντων (Platnieks, Gaidukovs, Kumar Thakur, Barkane, & Beluns, 2021).

Το PBS είναι ένα βιοδιασπώμενο θερμοπλαστικό πολυμερές και ανήκει στην οικογένεια των αλειφατικών πολυεστέρων (Luyt & Malik, 2019). Έχει κερδίσει το ενδιαφέρον λόγω των θερμομηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων του και θεωρείται πολλά υποσχόμενο επειδή προσφέρει εξαιρετική βιοδιασπασιμότητα, επεξεργασιμότητα τήξης και χημική αντοχή (Rudnik, 2013).

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής για τη σύνθεση PBS είναι η πολυσυμπύκνωση σουκινικού οξέος ή διμεθυλο-σουκινικού άλατος με 1,4-βουτανοδιόλη, τα οποία μπορούν να προέλθουν από φυσικές ή ορυκτές πηγές (Barletta, et al., 2022).

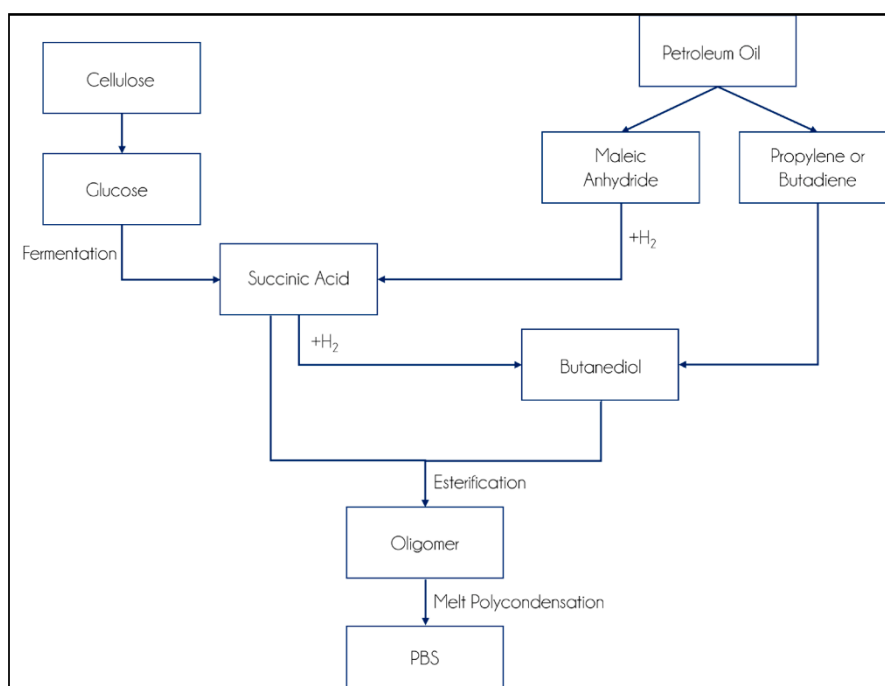
Το σουκινικό οξύ μπορεί να προέλθει μέσω βακτηριακής ζύμωσης βιώσιμης τροφοδοσίας όπως η γλυκόζη, η ξυλόζη, το άμυλο, παράγωγα κυτταρίνης, απόβλητα τροφίμων και καλλιεργειών (Rofice, et al., 2021) και από παραπροϊόντα άλεσης σιταριού (Cheng, Xue-Bing, Zeng, & Zhang, 2012).

Υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία διαφορετικών στελεχών βακτηρίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα βιοδιυλιστήριο για την παραγωγή σουκινικού οξέος, χωρίς ωστόσο όλα να το παράγουν ως τελικό προϊόν. Από τα βακτηριακά στελέχη που έχουν μελετηθεί ευρέως και έχουν καθιερωθεί για την ζύμωση της πρώτης ύλης ξεχωρίζουν τα: *Actinobacillus succinogenes* (Yang, et al., 2020), *Anaerobiospirillum succiniciproducens* (Bretz & Kabasci, 2012), *Mannheimia succiniciproducens* (Choi, et al., 2016), και το ανασυνδυασμένο *Escherichia coli* (Chan, Kanchanatawee, & Jantama, 2012).

Η παραγωγή σουκινικού οξέος αξιοποιώντας βιοτεχνολογικές μεθόδους και ανανεώσιμη πρώτη ύλη, μπορεί να πραγματοποιηθεί με δυο τρόπους, η πρώτη περιλαμβάνει ηλεκτρόλυση και η δεύτερη με ζύμωση μικροοργανισμών με ανανεώσιμη βιομάζα όπως το άχυρο και το στέλεχος των καλλιεργειών, η βιομηχανική μελάσα, τα απόβλητα ξύλου, το άμυλο, η γλυκόζη και η ξυλόζη (Cheng, Xue-Bing, Zeng, & Zhang, 2012).

Η σύνθεση της 1,4-βουτανοδιόλης πραγματοποιείται συνήθως σε εμπορική κλίμακα από πετροχημικά προϊόντα μέσω διάφορων οδών (Cukalovic & Stevens, 2008) ενώ έχουν αναπτυχθεί βιολογικές μέθοδοι που περιλαμβάνουν την απευθείας ζύμωση σακχάρων χρησιμοποιώντας μικροοργανισμούς (Xu & Guo, 2010).

Η σύνθεση του PBS επιτυγχάνεται συνήθως με αντίδραση πολυσυμπύκνωσης δύο σταδίων, που ξεκινάει με τον σχηματισμό του ολιγομερούς και ακολουθείται από μία αντίδραση μετεστεροποίησης των ολιγομερών (Platnieks, Gaidukovs, Kumar Thakur, Barkane, & Beluns, 2021).



Εικόνα 21 Διάγραμμα ροής για την παραγωγή του PBS (Xu & Guo, 2010)

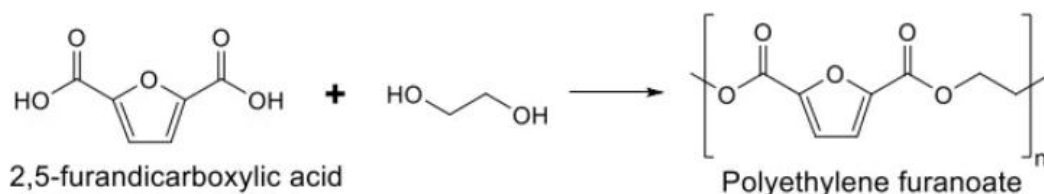
Η σύνθεση πραγματοποιείται συχνότερα σε αντιδραστήρα με μηχανικό αναδευτήρα, μία είσοδο για το εισαγόμενο αέριο που είναι συνήθως άζωτο για την αποφυγή οξείδωσης στο στάδιο της εστεροποίησης και αποστακτική στήλη (Tserki, Matzinos, Pavlidou, Vachliotis, & Panayiotou, 2006). Ο αντιδραστήρας θερμαίνεται στους 160-190° C για να ξεκινήσει η εστεροποίηση υπό ανάδευση και αδρανή ατμόσφαιρα. Όταν δεν αποστάζεται επιπλέον νερό (ή αλκοόλη) κάτω από κανονική πίεση, η πολυσυμπύκνωση συνεχίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, περίπου 220-240° C (Tserki, Matzinos, Pavlidou, & Panayiotou, 2006). Το ρεύμα ατμών του αντιδραστήρα αρχικά ψύχεται και συμπιέζεται και στη συνέχεια αποστάζεται ώστε να ανακτηθεί το υπόλοιπο BDO. Το παραγόμενο PBS ψύχεται, μετατρέπεται σε σφαιρίδια και αποθηκεύεται (Ioannidou, et al., 2022).

4.7 Παραγωγή πολυ(αιθυλενο-2,5-φουρανοδικαρβοξυλικού) εστέρα (PEF)

Το πολύ-2,5φουρανο-δικαρβοξυλικό αιθυλένιο (poly-ethylene-2,5-furandicarboxylate, PEF) θεωρείται ως το καταλληλότερο ανανεώσιμο υλικό για την αντικατάσταση του πολυαιθυλενίου (PET), ειδικά για την παραγωγή φιλμ και μπουκαλιών (Gandini, Silvestre, Neto, Sousa, & Gomes, 2009).

Το PEF έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την κατασκευή θερμοδιαμορφωμένων δοχείων συσκευασίας, μπουκαλιών, φιλμ ή ινών. Στην κατασκευή δοχείων έχει την ικανότητα να αντικαθιστά τις συνήθεις πρόσθετες παρεμποδιστικές στρώσεις, επιτρέποντας την ανακύκλωσή τους και μειώνοντας το κόστος παραγωγής. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή μπουκαλιών με βελτιωμένη γεωμετρική δομή και μειωμένο βάρος των προ-μορφωμάτων, οδηγώντας στην δημιουργία μικρότερων μπουκαλιών καθώς έχει εξαιρετική ικανότητα συρρίκνωσης (Sousa, et al., 2021).

Η πιο κοινή τεχνική μέχρι στιγμής, για τη σύνθεση του PEF, είναι η πολυσυμπύκνωση τήξης της FDCA και της αιθυλενογλυκόλης EG, που ακολουθείται από πολυμερισμό στερεάς κατάστασης. Η διαδικασία αυτή έχει μεγάλο χρόνο αντίδρασης, πραγματοποιείται σε υψηλή θερμοκρασία και σε ισχυρό κενό για την αποτελεσματική απομάκρυνση του νερού ή άλλων παραπροϊόντων με σκοπό να τείνει η ισορροπία προς την μεριά των προϊόντων.



Εικόνα 22 Παραγωγή PEF από FDCA και EG (SpecialChem The material selection platform, 2021)

Όλοι αυτοί οι παράγοντες συνηγορούν στην αυξημένη ενεργειακή απαίτηση για την πραγματοποίηση της πολυσυμπύκνωσης, η υψηλή θερμοκρασία υποβαθμίζει το προϊόν οδηγώντας στο σχηματισμό PEF μη σταθερού μοριακού βάρους ενώ ο σχηματισμός παραπροϊόντος υποβαθμίζει την ποιότητα του τελικού PEF που παραλαμβάνεται και οδηγεί στον αποχρωματισμό του (Terzopoulou, et al., 2017).

Ο πολυμερισμός με άνοιγμα δακτυλίου (Ring Opening Polymerization, ROP) είναι μία εναλλακτική μέθοδος που προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, γίνεται σε ηπιότερες συνθήκες θερμοκρασίας, απαιτεί μικρότερο χρόνο αντίδρασης και μειώνει την ανάγκη για συστήματα ελέγχου κενού. Οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι μικρότερες ενώ επιτρέπει τον έλεγχο του μοριακού βάρους του παραγόμενου PEF χωρίς την θερμική υποβάθμιση ή τον

αποχρωματισμό του προϊόντος. Ωστόσο, η εφαρμογή του σε βιομηχανική κλίμακα αποτελεί πρόκληση καθώς υπάρχουν περιορισμένα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Η πολυσυμπύκνωση τήξης περιλαμβάνει την εστεροποίηση ή μετεστεροποίηση της FDCA και της EG που ακολουθείται από πολυσυμπύκνωση σε υψηλό κενό και θερμοκρασία κατά την οποία δημιουργείται νερό ως παραπροϊόν. Έπειτα, γίνεται ο πολυμερισμός στερεάς κατάστασης που συμβάλλει στην αύξηση του μοριακού βάρους του τελικού προϊόντος.

Ακόμη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί 2,5-φουρανοδικαρβοξυλικός διμεθυλεστέρας (DMFDC), για την αντίδραση μετεστεροποίησης με την EG υπό αδρανές αέριο, σχηματίζοντας δις(υδροξυαιθυλο)-2,5-φουρανοδικαρβοξυλική εστέρα (BHFDC) ως ενδιάμεσο προϊόν και μεθανόλη ως παραπροϊόν. Το BHFDC ακολούθως, υφίσταται πολυσυμπύκνωση σε αυξανόμενη θερμοκρασία για την παραγωγή PEF, ενώ υψηλό κενό εφαρμόζεται για την απομάκρυνση της μεθανόλης.

Το τελικό προϊόν που προκύπτει και με τους δύο τρόπους είναι χαμηλού μοριακού βάρους και για την αναβάθμισή του εφαρμόζεται πολυμερισμός στερεάς κατάστασης σε υψηλή θερμοκρασία και υπό κενό τόσο για την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού όσο και για την διευκόλυνση της αποτελεσματικής απομάκρυνσης του παραπροϊόντος (Bhagabati, et al., 2026).

Ο ROP περιλαμβάνει δύο βασικά βήματα: την πολυσυμπύκνωση που ακολουθείται από αποπολυμερισμό και τον πολυμερισμό με άνοιγμα του δακτυλίου. Στο πρώτο στάδιο η DMFDC αντιδρά με EG σε σχεδόν ισομοριακή αναλογία κάτω από υψηλή διάλυση χρησιμοποιώντας διαλύτη υψηλού βρασμού και σε αδρανή ατμόσφαιρα, για τον σχηματισμό μικρού μοριακού βάρους ολιγομερούς. Αυτό το προ-πολυμερές υφίσταται αποπολυμερισμό με ενδομοριακή κυκλοποίηση, οδηγώντας στο σχηματισμό κυκλικών ολιγομερών (Pandey, Dumont, Orsat, & Rodrigue, 2021).

Στο δεύτερο στάδιο ο ROP του κυκλικού ολιγομερούς πραγματοποιείται μέσω ομοιογενούς διαδικασίας πολυμερισμού σε τήγμα, χρησιμοποιώντας τον κατάλληλο καταλύτη υπό αδρανή ατμόσφαιρα. Καθώς τα σημεία τήξης των μακρομορίων είναι υψηλά, για να είναι πετυχημένος ο ROP, απαιτείται να μειωθεί το σημείο τήξης τους κάτω από την θερμοκρασία διάσπασης κάτι που επιτυγχάνεται με τη χρήση πλαστικοποιητών.

5. Καταλύτες για την μετατροπή της HMF σε βιοπλαστικά

Η HMF είναι ένα από τα σημαντικότερα μόρια-πλατφόρμες που προέρχονται από βιομάζα και λόγω της χημικής δομής τους μπορούν να μετατραπούν σε πολύτιμα προϊόντα μέσω διάφορων καταλυτικών μεθόδων.

Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πολλά καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται για την μετατροπή της HMF, συμπεριλαμβανομένων της ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης που προέρχονται από παραδοσιακά ανόργανα οξέα όπως το υδροχλωρικό οξύ και το θειικό οξύ (Jiang, et al., 2016), οι στηριγμένοι μεταλλικοί καταλύτες σε στερεούς όξινους φορείς (Hara, 2010) και πορώδη υλικά όπως οι ζεόλιθοι, η síλικά και η τιτάνια (Perego, Bosetti, Ricci, & Millini, 2017; Besson, Gallezot, & Pinel, 2014).

Ωστόσο, αυτοί οι συμβατικοί καταλύτες είναι δύσκολο να επαναχρησιμοποιηθούν και έχουν αρκετά μειονεκτήματα, όπως η έκπλυση, η τοξικότητα και η διάβρωση του αντιδραστήρα (Hara, Nakajima, & Kamata, 2015). Επίσης, αρκετοί παραδοσιακοί καταλύτες είναι επιρρεπείς σε ανεπιθύμητες αντιδράσεις που σχηματίζουν παραπροϊόντα με αποτέλεσμα την απενεργοποίησή τους (Acharjee & Lee, 2018).

Καταλυτικές μέθοδοι, όπως η ηλεκτροκατάλυση και η βιοκατάλυση, αποτελούν ταχέως αναπτυσσόμενες τεχνολογίες για την παραγωγή χημικών ενώσεων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Η δυναμική τους βασίζεται στις αρχές της πράσινης χημείας, καθώς εξασφαλίζουν υψηλή ενεργειακή απόδοση, ήπιες συνθήκες αντίδρασης και εξαιρετική εκλεκτικότητα.

5.1 Ομογενείς καταλύτες

Η μετατροπή της βιομάζας σε HMF είναι μια τυπική όξινη καταλυτική διεργασία και σε αυτήν παίζουν σημαντικό ρόλο οι όξινοι καταλύτες, τόσο οι ομογενείς όσο και οι ετερογενείς. Οι ομογενείς καταλύτες περιλαμβάνουν ανόργανα και οργανικά οξέα, ιονικά υγρά, χλωρίδια μετάλλων κλπ. Στον πίνακα 6 δίνονται διάφοροι ομογενείς καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή HMF και η απόδοσή τους.

Πίνακας 6 Ομογενείς καταλύτες για την παραγωγή HMF (Cai, Li, & Wu, 2022)

Substrate	Catalyst	HMF Yield (%)
Fructose	pTSA	90.2

Fructose	Oxalic acid	80.86
Fructose	CX ₄ SO ₃ H	92
Fructose	EDTA	89
Rice waste	Al/maleicA	35.2
Glucose	Al/maleicA	35
Sucrose	HCl/CrCl ₂	82
Cellulose	RuCl ₃	83.3
Glucose	AlCl ₃ /HCl	54.5
Cellulose	NaHSO ₄ -ZnSO ₄	53
Fructose	HI, HBr, HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃	83
Fructose	HCl	95
Glucose	AlCl ₃ /HCl	53
Glucose	AlCl ₃ /HCl	66.2
Glucose	AlCl ₃ /HCl	66.4
Glucose	B(OH) ₃ /AlCl ₃	60
Fructose- Glucose	H ₂ SO ₄	81
Fructose	[C4mim] Cl	97
Glucose	[DPhDA]HSO ₄	91.4
Glucose	[SMIM][FeCl ₄]	24
Glucose	RIL-Sn	51
Catalpa wood	H ₂ SO ₄ /[Bmim]Cl	88.29
Glucose	EMIMCl/Al ₂ O ₃ -b-0.05	49.7

5.2 Ετερογενείς καταλύτες

Σε σύγκριση με τους ομογενείς καταλύτες, οι ετερογενείς διαχωρίζονται ευκολότερα από το μείγμα της αντίδρασης, επαναχρησιμοποιούνται μετά την ανάκτησή τους και είναι κατάλληλοι για συνεχή βιομηχανική παραγωγή. Οι πιο αντιπροσωπευτικοί είναι οι στερεοί όξινοι καταλύτες αφού οι όξινες θέσεις και η ειδική επιφάνεια μπορούν να ελεγχθούν τεχνητά. Επίσης, η ισχύς του καταλύτη, οι όξινες θέσεις κατά Lewis και Brønsted μπορούν να ρυθμιστούν με βάση τον σκοπό της χρήσης και έτσι χρησιμοποιούνται στην διεργασία αφυδρογόνωσης των υδατανθράκων. Οι ετερογενείς καταλύτες περιλαμβάνουν οξείδια μετάλλων, ζεόλιθους, ετεροπολικά οξέα και καταλύτες μεταλλοργανικού πλαισίου, όπως φαίνεται και στον πίνακα 7.

Πίνακας 7 Ετερογενείς καταλύτες και η απόδοσή τους σε HMF (Cai, Li, & Wu, 2022)

Substrate	Catalyst	HMF Yield (%)
Fructose-Glucose	ZrO ₂ /H ₂ SO ₄	82
Glucose	WO ₃	57
Glucose	ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻ /TiO ₂ -SiO ₂	85
Glucose	TZ5050-C ₂ H ₄ O ₂	76
Cellulose	TiO ₂ -ZrO ₂ -CO ₂	48.4
Glucose	SiO ₂ -ATS-PTA	78.31
Glucose	UIO-66	49
Glucose	UIO-SO ₃ H- NH ₂ /PDA@PU	70.3
Glucose	SPA-IMD-TinPCP	59.5
Fructose	MOF-PhSO ₃ H	98
Glucose	ZSM-5/HT	65
Glucose	H-ZSM-5	45

Glucose	H-ZSM-5	56
Fructose	Ypho Zeolite	49.2
Glucose	Cu–Cr/ZSM-5	50.4
Glucose	Sn _{13.2} Ce	67.3
Fructose	Sn _{13.2} Ce	95.5
Glucose	Sn-CP/HCl	63.9
Glucose	Cr (III)-CP	64.7
Glucose	Al–SiO ₂ /C	52
Glucose	Al–Ti@SCHOP	57
Glucose	H ₃ PO ₄ –SiO ₂ –FePO ₄ (0.15)	76
Fructose	Fe–NHC	71

5.2.1 Οξείδια μετάλλων

Τα οξείδια των μετάλλων έχουν καλή θερμική σταθερότητα, ρυθμιζόμενη οξύτητα, εύκολη προετοιμασία και ανάκτηση ενώ διατηρούν καλή καταλυτική δραστηριότητα σε υψηλή θερμοκρασία. Πολλές μελέτες έχουν χρησιμοποιήσει ως καταλύτες οξείδια μετάλλων για την προετοιμασία της HMF με υψηλή εκλεκτικότητα όπως το ZrO₂ με θειικό οξύ για την κατάλυση μίγματος φρουκτόζης και γλυκόζης, με απόδοση 65% (Nasirudeen, Hailes, & R.G. Evans, 2017), ενώ πρόσφατα μελετήθηκε μια κατάσταση μικτού σθένους οξειδίου του βολφραμίου με μεσοπόρους με απόδοση σε HMF 57% (Wiesfeld, Gaquere, & Hensen, 2019).

Οι καταλύτες μικτών οξειδίων παρουσιάζουν επίσης υψηλή καταλυτική δραστηριότητα. Ενδεικτικά, η χρήση τροποποιημένου με θειικά ανιόντα ZrO₂ (SO₄²⁻/ZrO₂), υποστηριγμένου σε TiO₂–SiO₂, πέτυχε απόδοση 85%. ωστόσο, η διεργασία παρουσίασε μειονεκτήματα ως προς τον παρατεταμένο χρόνο αντίδρασης και τον περιορισμένο ρυθμό τροφοδοσίας (Wang, et al., 2016). Άλλοι καταλύτες μικτών οξειδίων που έχουν

χρησιμοποιηθεί είναι ο $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ που συντέθηκε με CH_3COOH και οδήγησε σε απόδοση HMF 76% (Silahua-Pavón, et al., 2019).

5.2.2 Ετεροπολικά οξέα

Τα ετεροπολικά οξέα παρουσιάζουν καλή καταλυτική δραστηριότητα τόσο σε ομογενή όσο και σε ετερογενή καταλυτικά συστήματα, για αυτό και θεωρούνται ως αποτελεσματικοί καταλύτες για διάφορες οργανικές αντιδράσεις με καλή σταθερότητα και ελεγχόμενη καταλυτική επίδοση (Briand, Baronetti, & Thomas, 2003).

Τυπικά ετεροπολικά οξέα όπως το φωσφοροβολφραμικό οξύ, το φωσφορομολυβδαινικό οξύ, το πυριτοβολφραμικό οξύ και το πυριτομολυβδαινικό οξύ μπορούν να καταλύσουν την αφυδάτωση της φρουκτόζης σε HMF, όταν χρησιμοποιείται ιονικό υγρό 1-βουτυλο-3-μεθυλμιδαζόλιο ως διαλύτης (Xiao & Song, 2014). Σε πρόσφατη μελέτη των Hao et al. αναφέρεται το φωσφοροβολφραμικό οξύ στο οποίο έχει προστεθεί κασσίτερος ($\text{Sn}_{0.1}\text{PW}$) για την καταλυτική οξείδωση του αμύλου σε HMF με μετατροπή 90,61% και απόδοση σε HMF 54,12% μετά από μία ώρα στους 160°C (Hao, et al., 2021).

5.2.3 Καταλύτες μεταλλοργανικού πλαισίου

Τα υλικά μεταλλοργανικού πλαισίου (Metal-organic frameworks, MOFs), έχουν κερδίσει το ενδιαφέρον στον διαχωρισμό αερίων, την προσρόφηση και την κατάλυση λόγω της καλά καθορισμένης δομής τους και των εξαιρετικών ιδιοτήτων υφής που παρουσιάζουν (Kang, et al., 2019; Zhang, Nai, Yu, & Lou, 2017). Επίσης, έχουν αξιοποιηθεί για την κατάλυση πρώτων υλών που προέρχονται από βιομάζα και εναρμονίζονται με την ανάγκη για πιο πράσινες τεχνολογίες μετατροπής.

Αποτελούν μια τάξη υβριδικών οργανικών – ανόργανων υλικών που συντίθενται από ένα πολυστρωματικό δίκτυο συντονισμένων ιόντων μετάλλου (ή συστάδων) που σχηματίζουν πολύ-οδοντωτά οργανικά μόρια (Wu, et al., 2019).

Οι εξαιρετικές ιδιότητές τους, τα καθιστούν πολλά υποσχόμενα υλικά σε εφαρμογές που απαιτούν μεγάλη ειδική επιφάνεια επαφής και όγκο πόρων. Επιπλέον, ο συνδυασμός ποικιλομορφίας στη χημική σύσταση της επιφάνειας, του εξαιρετικά μεγάλου όγκου πόρων και της ειδικής επιφάνειας επιτρέπουν στα πορώδη υλικά να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές πέρα από αυτές των ζεόλιθων. Συγκεκριμένα, ορισμένα από τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια που συχνά κυμαίνεται μεταξύ 500–7000

m^2/g , το εξαιρετικά μεγάλο πορώδες, η ποικιλία του μεγέθους των πόρων, η τροποποίηση μετά τη σύνθεση, η υψηλή κρυσταλλική τάξης, η υψηλή τμηματοποίηση και η αξιοσημείωτη θερμική και χημική σταθερότητα (Baumann, Burns, Liu, & Thoi, 2019).

Σε μία μελέτη αναφέρεται η χρήση (Fe)MIL-100 για την οξείδωση της HMF σε FDCA σε νερό, με αποτέλεσμα την πλήρη μετατροπή σε 24 ώρες στους 70°C με απόδοση σε FDCA 57% και σε FFCA 17% (Chamberlain, Degirmenci, & Walton, 2022). Η οξείδωση της HMF σε HMFCa χρησιμοποιώντας έναν νέο καταλύτη μεταλλοργανικού πλαισίου με βάση το κοβάλτιο τον UoM-1, ο οποίος βρέθηκε αποτελεσματικός, ανθεκτικός και ανακυκλώσιμος σε όλη τη διάρκεια της διαδικασίας αναφέρεται σε μελέτη των Ashrafi και Maleki (Ashrafi & Maleki, 2024).

5.2.3 Ζεολιθικοί καταλύτες

Οι ζεόλιθοι είναι τυπικά κρυσταλλικά αλουμινοπυριτικά υλικά με βασική δομή SiO_4 και AlO_4 . Εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες όπως το κρυσταλλικό τους πλαίσιο, το δίκτυο μικροπόρων, η εκλεκτικότητα σχήματος, η ρυθμιζόμενη υψηλή ειδική επιφάνεια και οι όξινες ιδιότητες, καθώς και η υψηλή σταθερότητα έναντι της εναπόθεσης κωκ. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σε μεγάλο αριθμό εμπορικών εφαρμογών για την παραγωγή εξευγενισμένων χημικών και πετροχημικών αλλά και στη διύλιση πετρελαίου (Papanikolaou, et al., 2023).

Οι ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την κατάλυση της σύνθεσης HMF από υδατάνθρακες. Οι Subsadsana et al. συνέθεσαν τον καταλύτη HT-H-ZSM-5 ο οποίος έδωσε απόδοση σε HMF πάνω από 64% όταν η γλυκόζη χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα (Subsadsana, et al., 2019). Ο ζεολιθικός καταλύτης H-ZSM-5 που χρησιμοποίησαν οι Jadhav et al. για την αντικατάσταση των αλάτων χρωμίου με στόχο την κατάλυση γλυκόζης σε ιονικό υγρό χλωριούχου 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιου για απόδοση HMF 45% και απόδοση 56% όταν χρησιμοποιήθηκε ιονικό υγρό χλωριούχου τετραβουτυλαμμωνίου (Jadhav, Taarning, Pedersen, & Bols, 2012). Ο καταλύτης ZSM-5 στον οποίο προστέθηκαν ιόντα χαλκού και χρωμίου για αύξηση της οξύτητάς του, επέδειξε καλή καταλυτική επίδοση, μετατρέποντας την γλυκόζη 66,8% μετά από 8 ώρες στους 140°C με απόδοση HMF 51,5% (Chung, Oanh, Thoa, & Hoang, 2020).

5.2.4 Ετερογενείς καταλύτες μετάλλων

5.2.4.1 Καταλύτες ευγενών μετάλλων

Πολλά ευγενή μέταλλα στηριγμένα σε ετερογενείς καταλύτες, έχουν επιδείξει εξαιρετική καταλυτική απόδοση, ανακυκλωσιμότητα και σταθερότητα. Ευγενή μέταλλα όπως ο λευκόχρυσος, ο χρυσός, το παλλάδιο έχουν μελετηθεί εκτενώς για την μετατροπή, με επιτυχία, της HMF σε FDCA (Prasad, et al., 2023).

Ανάμεσα στους μεταλλικούς καταλύτες ευγενών μετάλλων, ο λευκόχρυσος είναι ο πιο υποσχόμενος για την βιώσιμη παραγωγή FDCA μέσω οξείδωσης, λόγω της υψηλής δραστηριότητας και σταθερότητάς του. Μπορεί να φορτωθεί σε διάφορους υποκαταστάτες όπως ο ενεργός άνθρακας, οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα ανοιγμένα οξείδια γραφενίου, λόγω των εξαιρετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, καθώς και για τις όξινες και βασικές θέσεις τους, που είναι απαραίτητες για την παραγωγή FDCA.

Στη βιβλιογραφία αναφέρεται η χρήση Pt/C σε πίεση 6,9 bar O₂ στους 22° C για 6h με απόδοση 79% FDCA. Οι συγγραφείς ανακάλυψαν ότι αν ο χρόνος αντίδρασης και η θερμοκρασία αυξηθούν, τότε αυξάνεται και η απόδοση. Για παράδειγμα οι Wang et al. μέτρησαν απόδοση σε FDCA 84% με χρόνο αντίδρασης 24h στους 25° C (Niu, et al., 2014) ενώ απόδοση 84% με χρόνο αντίδρασης 12h στους 140° C μετρήθηκε από τους Sahu και Dhepe (Sahu & Dhepe, 2014).

Το παλλάδιο είναι ένας ακόμη υποσχόμενος μεταλλικός καταλύτης για την οξείδωση της HMF σε FDCA, με την απόδοση να εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες όπως το μέγεθος των πόρων, την αναλογία μετάλλου-υποστρώματος και την ποσότητα της βάσης. Μελέτες έχουν δείξει απόδοση 71% FDCA σε πίεση O₂ 6,9 bar και θερμοκρασία 22° C (Davis, Houk, Tamargo, Datye, & Davis, 2011) ενώ με προσθήκη μεταλλικού οξειδίου η απόδοση αυξήθηκε στο 90% χρησιμοποιώντας PdNPs σε πίεση O₂ 1 bar και θερμοκρασία 90 °C, παρουσία NaOH και χρόνο αντίδρασης 5 ώρες (Siyo, et al., 2014).

Ο χρυσός, αποτελεί ένα από τα ευγενή μέταλλα που έχουν αξιοποιηθεί ευρέως για την οξείδωση της HMF και άλλων αντιδράσεων οξείδωσης από την ερευνητική κοινότητα λόγω της υψηλής του δραστηριότητας και σταθερότητας ως καταλύτης, που στην περίπτωση της οξείδωσης της HMF εξαρτάται από το είδος των υποστηρικμάτων (Hameed, Lin, Wang, & Luo, 2020).

Οι Casanova et al. μέτρησαν απόδοση 44% και 15% με την χρήση καταλυτών Au/C και Au/Fe₂O₃ αντίστοιχα, στους 130 °C, 10 bar και για 8h χρόνο αντίδρασης (Casanova, Iborra, & Corma, 2009) ποσοστό το οποίο αυξήθηκε σημαντικά, πάνω από 99%, όταν χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες οι Au/TiO₂ and Au/CeO₂ (Hameed, Lin, Wang, & Luo, 2020).

Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι η χρήση διμεταλλικών καταλυτών έχει καλύτερη αποτελεσματικότητα στην παραγωγή FDCA. Για παράδειγμα το βισμούθιο μαζί με τον λευκόχρυσο, επιτυγχάνουν απόδοση 99% σε πίεση αέρα 40bar και στους 100 °C (Cheng, et al., 2022). Αξιοσημείωτη είναι η και χρήση του καταλύτη Au_{0.5}Pd/Co₃O₄ με απόδοση 95% παρουσία NaOH σε μόλις μία ώρα αντίδρασης (Liao, et al., 2020) ενώ οι Pasini et al μέτρησαν απόδοση 99% απόδοση με την χρήση του διμεταλλικού καταλύτη Au-Cu/TiO₂ (Pasini, et al., 2011).

Ωστόσο, η χρήση αρκετών καταλυτών ευγενών μετάλλων στηριγμένων, αντιμετωπίζει προβλήματα που σχετίζονται με το σχηματισμό αλάτων ως παραπροϊόντα, γεγονός που απαιτεί καθαρισμό των προϊόντων αυξάνοντας έτσι το λειτουργικό κόστος (Wan, et al., 2014).

Για αυτό και ορισμένες έρευνες εστίασαν στην οξείδωση της HMF χωρίς την χρήση βάσης, όπως οι Han et al που μέτρησαν απόδοση σε FDCA 97% χρησιμοποιώντας καταλύτη Pt/C-O-Mg απουσία βάσης (Han, et al., 2016) ενώ οι Cheng et al. μέτρησαν απόδοση 99% χρησιμοποιώντας τον διμεταλλικό καταλύτη Pt-Cu_{1.5}/AC σε πίεση 6 bar O₂ και 150 °C σε 6 ώρες αντίδρασης χωρίς χρήση βάσης (Cheng, et al., 2022).

Ακόμη, η χρήση καταλύτη Au/MgO έδωσε απόδοση 90,09% στους 110 °C και 26 bar πίεση αέρα για 2 ώρες που όμως λόγω έκπλυσης του MgO από την δημιουργία όξινων ενώσεων μειώνει την απόδοση μετά την ανακύκλωση (Zope, Davis, & Davis, 2012) ενώ οι Chen et al ανέπτυξαν καταλύτες στηριγμένους σε ζεόλιθους όπως οι Au/MgSi-ZSM-12 and Au/Si-ZSM-12 με Mg(OH)₂ ως βάση οδηγώντας σε απόδοση 87%, 98% αντίστοιχα, στους 90 °C και 1 bar πίεση O₂ για 24 h (Chen, et al., 2021).

5.2.4.2 Καταλύτες μη ευγενών μετάλλων

Γενικά, οι καταλύτες ευγενών μετάλλων έχουν αξιοποιηθεί ευρέως λόγω της εξαιρετικής απόδοσής τους, της σταθερότητας και την ανακυκλωσιμότητας που παρουσιάζουν. Όμως, το υψηλό κόστος και η μη διαθεσιμότητά τους, τα καθιστούν ανελκυστικά για την χρήση τους σε εμπορική κλίμακα για την παραγωγή FDCA. Για αυτόν τον λόγο το ενδιαφέρον στράφηκε προς τους καταλύτες μη ευγενών μετάλλων, που είναι λιγότερο ακριβοί και έχουν μεγαλύτερη διαθεσιμότητα.

Οι καταλύτες μαγγανίου χρησιμοποιούνται για την οξείδωση της HMF λόγω των διάφορων οξειδωτικών βαθμίδων τους, της εύκολης απορρόφησης οξυγόνου και της δομής τους. Οι Hayashi et al. ανέφεραν την χρήση MnO_2 με NaHCO_3 στους 100°C και πίεση 10 bar για 24 ώρες με απόδοση σε FDCA 74% (Hayashi, et al., 2019) ενώ οι διμεταλλικοί καταλύτες $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ ($\text{Mn/Ce} = 6$) έδωσαν απόδοση 91% που οφείλεται στην ενίσχυση της δραστηριότητας του καταλύτη λόγω του συνεργιστικού φαινομένου (Han, Li, Liu, Xia, & Wang, 2017).

Οι διμεταλλικοί καταλύτες με βάση το κοβάλτιο εμφανίζουν επίσης αξιόλογη μετατροπή της HMF. Οι Jin et al. συνέθεσαν διμεταλλικούς καταλύτες με βάση το κοβάλτιο και το δημήτριο για την κατάλυση της HMF σε διάλυμα διμεθυλομεθαναμίδιου, στους 130°C για 4h με απόδοση σε FDCA 86,3% (Jin, et al., 2021).

Επίσης, στην βιβλιογραφία αναφέρεται η χρήση μετάλλων χαλκού από τους Ventura et al. που χρησιμοποίησαν CuO παρουσία O_2 ως οξειδωτικό, με τους βαθμούς μετατροπής σε HMF, FFCA και FDCA να είναι 33%, 14% και 9% αντίστοιχα. Όταν όμως τα οξείδια χαλκού και δημήτριου χρησιμοποιήθηκαν ως διμεταλλικοί καταλύτες, η μετατροπή αυξήθηκε (Ventura, Aresta, & Dibenedetto, 2016).

Οι Sahu et al μετρήσαν απόδοση 85% FDCA στους 100°C και 10 πίεση bar O_2 , απουσία βάσης για 10h χρησιμοποιώντας καταλύτη Fe(III) POP (Saha, Gupta, Abu-Omar, Modak, & Bhaumik, 2013).

5.3 Ενζυμικοί καταλύτες

Τα ένζυμα είναι πολύ αποτελεσματικοί βιοκαταλύτες και μπορούν να καταλύσουν μεγάλο αριθμό βιοχημικών και χημικών αντιδράσεων κάτω από ήπιες συνθήκες, όπως η θερμοκρασία περιβάλλοντος, η φυσιολογική τιμή pH με εξαιρετική εκλεκτικότητα.

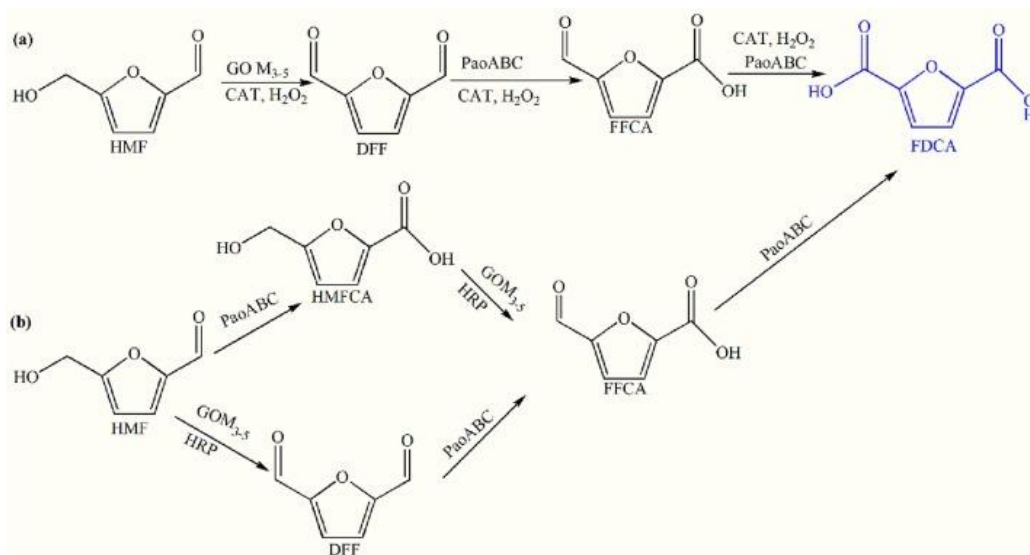
Η ενζυμική κατάλυση σε σχέση με την χημική μετατροπή γίνεται σε ήπιες συνθήκες με μικρή ενεργειακή κατανάλωση, αποτρέπονται παράπλευρες αντιδράσεις όπως η σαπωνοποίηση βελτιώνοντας έτσι την καθαρότητα του τελικού προϊόντος και διευκολύνοντας τον διαχωρισμό από τα παραπροϊόντα ενώ δεν παράγονται στερεά ή υγρά απόβλητα κάνοντας την διαδικασία περιβαλλοντικά φιλική.

Συγκεκριμένα, για την ενζυματική κατάλυση της HMF, περιγράφονται τρεις βασικοί τρόποι, με τον καθένα από αυτούς να περιλαμβάνουν διαφορετικό καταλυτικό μονοπάτι, οδηγώντας σε αρκετούς μηχανισμούς. Για παράδειγμα, οι Yuan et al. ανέφεραν τρία διαδοχικά βήματα οξείδωσης για την παραγωγή FDCA. Οι συγγραφείς σημείωσαν ότι η παραγωγή FDCA μέσω του προτεινόμενου μηχανισμού θα μπορούσε να ακολουθήσει περαιτέρω δύο οδούς. Στο πρώτο στάδιο γίνεται παραγωγή FDCA μέσω του ενδιάμεσου HMFCa που σχηματίζεται λόγω οξείδωσης της αλδεϋδομάδας της HMF. Ακολούθως η αλκοολομάδα οξειδώνεται προς FFCA το οποίο οξειδώνεται επιπλέον προς FDCA. Αντιθέτως, η τελευταία προχωρά με οξείδωση της αλκοολομάδας σε DFF που έχει δυο αλδεϋδομάδες, ακολουθούμενη από διπλή οξείδωση για την παραλαβή FDCA (Yuan, et al., 2020).

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα περισσότερα ένζυμα μπορούν να καταλύσουν είτε την αλδεϋδομάδα ή την αλκοολομάδα, αλλά όχι ταυτόχρονα κάτι που απαιτείται για την επιτυχή μετατροπή της HMF, για αυτό και πολλαπλά ένζυμα χρησιμοποιούνται για την καταλυτική αλυσιδωτή αντίδραση (Rudroff, et al., 2018).

Οι Krystof et al. χρησιμοποίησαν 2,2,6,6-τετραμεθυλοπιπεριδινό-1-οξυλίσιο- λιπάση με *Candida antarctica* για απόδοση σε HMF 93% (Krystof, Pérez-Sánchez, & Domínguez de María, 2013), οι McKenna et al. αξιοποιώντας την οξειδάση γαλακτόζης και την περιπλασματική αλδεϋδική οξειδάση, πέτυχαν απόδοση σε HMF πάνω από 99% στους 37° C για 10 h (McKenna, et al., 2017).

Οι Karich et al. χρησιμοποιώντας έναν συνδυασμό τριών μυκητιακών ενζύμων: την άγριου τύπου αρυλ-αλκοόλη, την άγριου τύπου υπεροξυγενάση από *Agrocybe* και την οξειδάση γαλακτόζης με απόδοση σε FDCA 80% στους 25 °C για 24 h.



Εικόνα 23 Σχηματικό διάγραμμα μετατροπής της HMF σε FDCA με ενζυματική κατάλυση (McKenna, et al., 2017)

6. Εμπορική παραγωγή βιοπλαστικών

Τα βιοπλαστικά αποτελούν την εναλλακτική λύση σχεδόν για κάθε συμβατικό πλαστικό υλικό και οι παγκόσμιες παραγωγικές δυνατότητες αναμένεται να συνεχίσουν να αυξάνονται σημαντικά τα επόμενα πέντε χρόνια φτάνοντας τα 5,73 εκ τόνους μέχρι το 2029 με την Ασία και τον Ειρηνικό να κατέχουν το 42,4% της αγοράς και να ακολουθεί η Ευρώπη με 27,2% (Bioplastics Market).

Η παραγωγή τους σε εμπορική κλίμακα, θα περιορίσει την παραγωγή μη βιοαποικοδομήσιμων πλαστικών και ταυτόχρονα θα συμβάλλει στην κατανάλωση γεωργικών αποβλήτων και αποβλήτων από την βιομηχανία τροφίμων, με στόχο την εκχύλιση πρώτων υλών όπως η κυτταρίνη, η πηκτίνη και το άμυλο, για την σύνθεση βιοπλαστικών, συνεισφέροντας έτσι στην διαχείριση των αποβλήτων.

Ωστόσο, η εμπορική παραγωγή και η αξιοποίηση των βιοπλαστικών παρουσιάζουν προκλήσεις, με μία από τις μεγαλύτερες να είναι τα μεγάλα έξοδα παραγωγής σε σχέση με τα συμβατικά πλαστικά. Αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί, με βάση μελέτες που έχουν γίνει, με την αξιοποίηση φθηνότερων ανανεώσιμων υποστρωμάτων όπως τα οργανικά λύματα ως πρώτη ύλη που μπορεί να μειώσει ως και 50% το συνολικό κόστος παραγωγής (Asunis, et al., 2022; Vrije, Nagtegaal, Veloo, Kappen, & Wolf, 2023).

Επιπλέον, η αξιοποίηση της αγροτικής παραγωγής με σκοπό την παραγωγή βιοκαυσίμων και βιοπλαστικών θα αυξήσει δραματικά την τιμή των τροφίμων και θα επιφέρει αρνητική οικονομική επίδραση στην κοινωνία (Escobar & Britz, 2021).

Η διαθεσιμότητα των κατάλληλων πρώτων υλών και τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του βιοπλαστικού, όπως η ανθεκτικότητα αποτελούν επίσης μια από τις προκλήσεις που έχει να αντιμετωπίσει η παραγωγή σε βιομηχανική κλίμακα (Choudhary, Pathak, Kumar, S, & Sharma, 2024). Όπως και οι συμβιβασμοί μεταξύ της βιοδιασπαισιμότητας και της ανακυκλωσιμότητας αλλά και την ανάγκη για προσεκτική μελέτη στον σχεδιασμό και τη σύνθεση του βιοπλαστικού όπως τα συμβατικά πλαστικά (Rosenboom, Langer, & Traverso, 2022).

Η παραγωγή βιοπλαστικών οδηγεί στην δημιουργία περισσότερων ρύπων λόγω της χρήσης φυτοφαρμάκων και χημικών λιπασμάτων κατά την διάρκεια καλλιέργειας ενώ είναι

απαραίτητη και η χημική επεξεργασία για την μετατροπή των βιο-υλικών σε βιοπλαστικά (Walker & Rothman, 2020).

Στον πίνακα 8 παρατίθενται οι βασικές εταιρείες παραγωγής βιοπλαστικών, τα προϊόντα και οι εφαρμογές τους.

Πίνακας 8 Κύριες εταιρείες παραγωγής βιοπλαστικών (Thomas, Kasa, Dubey, Sen, & Sarmah, 2023)

Επιχείρηση	Προϊόντα	Εφαρμογές
BASF (Germany)	Polybutylene Adipate Terephthalate (PBAT)	Plastic Mulch
	Polylactic acid (PLA)	Waste Carrier Bags Injection Moulding Paper Coatings Food Packaging
Eastman (USA)	Tritan Copolyester	Appliances Electronics Infant Care Medical Devices Smart Cards Water Bottles Water Purifiers
	Treva cellulose-based biopolymer	Personal Care & Cosmetics Packaging
Futamura (Japan)	Cellulosic films	Packaging Sector
Mitsubishi Chemical (Japan)	Polybutylene succinate (BioPBS)	Disposable Tablewares Paper Cups Gas Barrier Packaging
	Bio Poly (tetramethylene ether) glycol (BioPTMG)	Polyurethane elastomers Thermoset elastomers (TSU) Thermoplastic elastomers (TPU) Paints and coatings Polyurethane elastic fibers (Spandex) Adhesives and sealants Artificial suede and synthetic leather
Total Energies Corbion (The Netherlands)	PLA	Rigid Food Packaging Flexible Packaging Food Service Ware

		Durable Goods Non-Woven 3D-Printing
--	--	---

7. Συμπεράσματα και προτάσεις

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την προστασία του περιβάλλοντος και την αντιμετώπιση της ρύπανσης που προκαλούν τα πλαστικά και πετροχημικά προϊόντα, έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια στην ανάπτυξη εναλλακτικών λύσεων που περιλαμβάνουν την αξιοποίηση των βιοπλαστικών.

Η παραγωγή βιοπλαστικών από βιομάζα συνιστά μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική για τη μετάβαση προς την κυκλική οικονομία και την αειφορία. Εντούτοις, η βιωσιμότητα του εγχειρήματος τελεί υπό την αίρεση των μεθόδων επεξεργασίας, της προέλευσης των υποστρωμάτων και των πρακτικών τελικής διάθεσης των προϊόντων. Παρά το γεγονός ότι η υφιστάμενη αγορά κυριαρχείται από πρώτες ύλες βιομάζας πρώτης γενιάς (όπως καλαμπόκι και ζαχαροκάλαμο), η χρήση τους αμφισβητείται έντονα λόγω των κοινωνικοοικονομικών πιέσεων που ασκεί στην αλυσίδα τροφίμων και στους έγγειους πόρους. Κατά συνέπεια, η ερευνητική δραστηριότητα προσανατολίζεται πλέον στην τροχιά των υποστρωμάτων δεύτερης και τρίτης γενιάς (λιγνοκυτταρινούχα υλικά, απόβλητα, μικροφύκη και αέρια θερμοκηπίου όπως CO₂ και CH₄), τα οποία εγγυώνται ένα αυθεντικά βιώσιμο και περιβαλλοντικά ουδέτερο μέλλον για τα βιοπολυμερή.

Η ανάγκη για περαιτέρω έρευνα που αφορά τόσο την αξιοποίηση τρίτης γενιάς πηγών βιομάζας όσο και τις μεθόδους μετασχηματισμού της αλλά και τις τεχνικές απόρριψης των βιοπλαστικών κρίνεται αναγκαία, για την ολοκληρωμένη αξιοποίηση των δυνατοτήτων των βιοπλαστικών σε βιομηχανική κλίμακα και την συμβολή τους ως πράσινα υλικά.

Ακόμη, προκειμένου να προκριθεί η παραγωγή βιοπλαστικών σε βιομηχανική κλίμακα, σε οικονομικά αποδεκτό βαθμό, είναι απαραίτητη η σύνθεση καταλυτών που θα συνδυάζουν το χαμηλό κόστος παραγωγής τους με την υψηλή απόδοση σε βιοπλαστικά, γεγονός που απαιτεί εκτενέστερη μελέτη στον τομέα της καταλυτικής μετατροπής των πρώτων υλών βιομάζας που αξιοποιούνται για την παραγωγή βιοπλαστικών.

Βιβλιογραφία

- Abdelhameed, R. M., Abdel-Gawad, H., & Emam, H. E. (2021, April). Macroporous Cu-MOF@cellulose acetate membrane serviceable in selective removal of dimethoate pesticide from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- Abdel-Rahman, M. A., Tashiro, Y., & Sonomoto, K. (2011, December 20). Lactic acid production from lignocellulose-derived sugars using lactic acid bacteria: Overview and limits. *Journal of Biotechnology*, σσ. 286-301.
- Abdul Mukheem, Syed , S., Aleem , A., & Hossa, M. (2021). Bio-plastic Polyhydroxyalkanoate (PHA): Applications in Modern Medicine. Στο K. M. Roohi, *Bioplastics for Sustainable Development* (σσ. 231-257). Singapore: Springer Singapor.
- Acharjee, T. C., & Lee, Y. Y. (2018, January 01). Production of levulinic acid from glucose by dual solid-acid catalysts. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, σσ. 471-480.
- Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., & Levin, D. B. (2011, November 01). Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, σσ. 675-685.
- Ahmad, A., Setapar, M., Hamidah, S., & Chuong, C. S. (2015, March 12). Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *SC Advances*, σσ. 30801-30818.
- Akhileswari, M., Lakshini, S., Parkavi, S., Vinothini, T., & Gowri, J. (2025). Revolutionizing healthcare with bioplastics: Eco-frinedly innovations in medicine. Στο M. M. Isai, B. Satyannarayana, & S. K. Mahalaxmi, *Innovations in Biomedicine: A Multidisciplinary* (σσ. 24-34). Bhumi Publishing, India.
- Ali, S. S., Abdelkarim, E. A., Elsamahy, T., Al-Tohamy, R., Li, F., Kornaros, M., . . . Sun, J. (2023, July 01). Bioplastic production in terms of life cycle assessment: A state-of-the-art review. *Environmental Science and Ecotechnology*, σ. 100254.
- Al-Jammal, N., Al-Hamamre, Z., & Alnaief, M. (2016, August 01). Manufacturing of zeolite based catalyst from zeolite tuft for biodiesel production from waste sunflower oil. *Renewable Energy*, σσ. 449-459.
- AlSharifi, M., & Znad, H. (2020, May 01). Transesterification of waste canola oil by lithium/zinc composite supported on waste chicken bone as an effective catalyst. *Renewable Energy*, σσ. 740-749.
- Amarasekara, A. S., & Razzaq, A. (2014, March 11). Mechanism of 1-(1-propylsulfonic)-3-methylimidazolium chloride catalyzed transformation of d-glucose to 5-hydroxymethylfurfural in DMSO: an NMR study. *Carbohydrate Research*, σσ. 86-91.
- Ashrafi, S. S., & Maleki, B. (2024, December 28). Catalytic conversion of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid using novel cobalt-based MOF in the presence of deep eutectic solvents. *Scientific Reports*, σ. 31384.
- Asunis, F., Carucci, A., Gioannis}, G. {., Farru, G., Muntoni, A., Polettini, A., . . . Spiga, D. (2022, November 15). Combined biohydrogen and polyhydroxyalkanoates production from sheep cheese whey by a mixed microbial culture. *Journal of Environmental Management*, σ. 116149.
- Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S. E., & Tsuji, H. (2010). *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. John Wiley & Sons.

- Babu, R. P., O'Connor, K., & Seeram, R. (2013). Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in Biomaterials*.
- Barletta, M., Aversa, C., Ayyoob, M., Gisario, A., Hamad, K., Mehrpouya, M., & Vahabi, H. (2022). Poly(butylene succinate) (PBS): Materials, processing, and industrial applications. *Progress in Polymer Science*.
- Baumann, A., Burns, D., Liu, B., & Thoi, V. (2019, July 01). Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices. *Communications Chemistry*, σ. 86.
- Benjamin Antwi Peprah, J. A. (2018, March). Stabilization and characterization of carboxylated medium-chain-length poly(3-hydroxyalkanoate) nanosuspensions. *International Journal of Biological Macromolecules*, σσ. 902-908.
- Besson, M., Gallezot, P., & Pinel, C. (2014, February 12). Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts. *Chemical Reviews*, σσ. 1827-1870.
- Bhagabati, P., Cahill, L., Ndagano, U. N., Reid, G., Kennedy, M., Tobin, C., . . . Kelleher, S. M. (2026). Poly(ethylene furanoate) (PEF): Advances in Synthesis, Properties, Recycling, Applications, and Future Challenges. *ACS Polymers Au*, 535-564.
- Bioplastics Market*. (χ.χ.). Ανάκτηση από Market Growth Reports: <https://www.marketgrowthreports.com/market-reports/bioplastics-market-116033>
- Bozell, J. J., Moens, L., Elliott, D., Wang, Y., Neuenschwander, G., Fitzpatrick, S., . . . Jarnefeld, J. (2000, February 01). Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, Conservation and Recycling*, σσ. 227-239.
- Bretz, K., & Kabasci, S. (2012). Feed-control development for succinic acid production with *Anaerobiospirillum succiniciproducens*. *Biotechnology and Bioengineering*, σσ. 1187-1192.
- Briand, L. E., Baronetti, G. T., & Thomas, H. J. (2003, December 30). The state of the art on Wells–Dawson heteropoly-compounds: A review of their properties and applications. *Applied Catalysis A: General*, σσ. 37-50.
- Cai, J., Li, K., & Wu, S. (2022, March 01). Recent advances in catalytic conversion of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid. *Biomass and Bioenergy*, σ. 106358.
- Carmona-Cabello, M., Garcia, I. L., Leiva-Candia, D., & Dorado, P. M. (2018, December). Valorization of food waste based on its composition through the concept of biorefinery. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, σσ. 67-79.
- Casanova, O., Iborra, S., & Corma, A. (2009). Biomass into Chemicals: Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid with Gold Nanoparticle Catalysts. *ChemSusChem*, σσ. 1138-1144.
- Castro-Muñoz, R. (2020, December 15). Breakthroughs on tailoring pervaporation membranes for water desalination: A review. *Water Research*, σ. 116428.
- Cellatoglu, N., & Ilkan, M. (2016). Effects of torrefaction on carbonization characteristics of solid olive mill residue. *BioResources*, σσ. 6286-6298.
- Chamberlain, T., Degirmenci, V., & Walton, R. (2022, March 09). Oxidation of 5-Hydroxymethyl Furfural to 2,5-Furan Dicarboxylic Acid Under Mild Aqueous Conditions Catalysed by MIL-100(Fe) Metal-Organic Framework. *ChemCatChem*.
- Chan, S., Kanchanatawee, S., & Jantama, K. (2012). Production of succinic acid from sucrose and sugarcane molasses by metabolically engineered *Escherichia coli*. *Bioresource Technology*, σσ. 329-336.

- Chellasamy, G., Kiriyanthan, R. M., Maharajan, T., Radha, A., & Yun, K. (2022, May 15). Remediation of microplastics using bionanomaterials: A review. *Environmental Research*.
- Chen, L., Liu, T., Zhang, W., Chen, X., & Wang, J. (2012, May 01). Biodiesel production from algae oil high in free fatty acids by two-step catalytic conversion. *Bioresource Technology*, σσ. 208-214.
- Chen, L., Zhuang, W., Lan, J., Liu, X., Jiang, S., Wang, L., . . . Wang, J. (2021, April 25). Base-free atmospheric O₂-mediated oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic acid triggered by Mg-bearing MTW zeolite supported Au nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, σ. 118106.
- Cheng, K.-K., Xue-Bing, Z., Zeng, J., & Zhang, J.-A. (2012). Biotechnological production of succinic acid: current state and perspectives. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, σσ. 302-318.
- Cheng, X., Li, S., Liu, S., Xin, Y., Yang, J., Chen, B., & Liu, H. (2022). Highly efficient catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid using bimetallic Pt–Cu alloy nanoparticles as catalysts. *Chemical Communications*, σσ. 1183-1186.
- Cheng, X., Li, S., Liu, S., Xin, Y., Yang, J., Chen, B., & Liu, H. (2022). Highly efficient catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid using bimetallic Pt–Cu alloy nanoparticles as catalysts. *Chemical Communications*, σσ. 1183-1186.
- Choi, J.-i., & Lee, S. Y. (2000, March 26). Efficient and economical recovery of poly(3-hydroxybutyrate) from recombinant *Escherichia coli* by simple digestion with chemicals. *Biotechnology and Bioengineering*, σσ. 546-553.
- Choi, S., Song, H., Lim, S., Kim, T., Ahn, J., Lee, J., . . . Lee, S. (2016). Highly selective production of succinic acid by metabolically engineered *Mannheimia succiniciproducens* and its efficient purification. *Biotechnology and Bioengineering*, σσ. 2168-2177.
- Choudhary, P., Pathak, A., Kumar, P., S, C., & Sharma, N. (2024, May 01). Commercial production of bioplastic from organic waste-derived biopolymers viz-a-viz waste treatment: A minireview. *Biomass Conversion and Biorefinery*, pp. 10817-10827.
- Chouhan, A., & Tiwari, A. (2025). Production of polyhydroxyalkanoate (PHA) biopolymer from crop residue using bacteria as an alternative to plastics: a review. *RSC Advances*, σσ. 11845-11862.
- Chung, N. H., Oanh, V. T., Thoa, L. K., & Hoang, P. H. (2020). Catalytic Conversion of Glucose into 5-Hydroxymethyl Furfural Over Cu–Cr/ZSM-5 Zeolite. *Catalysis Letters*, σσ. 170-177.
- Cinelli, P., Coltelli, M. B., Signori, F., Morganti, P., & Lazzeri, A. (2019, April 15). Cosmetic Packaging to Save the Environment: Future Perspectives. *Cosmetics*.
- Cinelli, P., Coltelli, M., Mallegni, N., Morganti, P., & Lazzeri, A. (2017, September). Degradability and Sustainability of Nanocomposites Based on Polylactic Acid and Chitin Nano Fibrils. *Chemical Engineering Transactions*.
- Collias, D. I., Harris, A. M., Nagpal, V., Cottrell, I. W., & Schultheis, M. W. (2014, April 01). Biobased Terephthalic Acid Technologies: A Literature Review. *Industrial Biotechnology*, σσ. 91-105.
- Cukalovic, A., & Stevens, C. V. (2008). Feasibility of production methods for succinic acid derivatives: a marriage of renewable resources and chemical technology. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, σσ. 505-529.

- Dassanayake, R. S., Acharya, S., & Abidi, N. (2021, August 3). Recent Advances in Biopolymer-Based Dye Removal Technologies. *Molecules*.
- Datta, R., & Henry, M. (2006). Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies — a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, σσ. 1119-1129.
- Davis, S. E., Houk, L. R., Tamargo, E. C., Datye, A. K., & Davis, R. J. (2011, February 02). Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts. *Catalysis Today*, σσ. 55-60.
- Delphine Notta-Cuvier, M. M.-M. (2015). Tailoring Polylactide Properties for Automotive Applications: Effects of Co-Addition of Halloysite Nanotubes and Selected Plasticizer. *Macromolecular Materials and engineering*, σσ. 684-698.
- Deng, Y., & Zhao, R. (2015, September 1). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, σσ. 167-176.
- Dieu-Phuong Phan, M. H. (2023, October). Metal-organic framework-based materials as heterogeneous catalysts for biomass upgrading into renewable plastic precursors. *Materials Today Chemistry*.
- Dilshad, E., Waheed, H., Ali, U., Amin, A., & Ahmed, I. (2021). General Structure and Classification of Bioplastics and Biodegradable Plastics. Στο M. Kuddus, *Bioplastics for Sustainable Development* (σσ. 61-82). Singapore: Springer.
- Drumright, R., Gruber, P., & Henton, D. (2000). Polylactic Acid Technology. *Advanced Materials*, σσ. 1841-1846.
- Ehsanul, K., Rajnish, K., Jechan, L., Ki-Hyun, K., & Kwon, E. E. (2020, June 10). Prospects of biopolymer technology as an alternative option for non-degradable plastics and sustainable management of plastic wastes. *Journal of Cleaner Production*.
- El-Aassar, M. R., Mohamed, F. M., Alsohaimi, I. H., & Khalifa, R. E. (2021, June 01). Fabrication of novel valorized ecofriendly olive seed residue/anthracite/chitosan composite for removal of Cr (VI): kinetics, isotherms and thermodynamics modeling. *Cellulose*, σσ. 7165-7183.
- Elgarahy, A. M., Eloffy, M., Guibal, E., Alghamdi, H. M., & Elwakeel, K. Z. (2023, December). Use of biopolymers in wastewater treatment: A brief review of current trends and prospects. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, σσ. 292-320.
- Eric J. Falde, S. T. (2016, October). Superhydrophobic materials for biomedical applications. *Biomaterials*, σσ. 87-103.
- Escobar, N., & Britz, W. (2021, April 01). Metrics on the sustainability of region-specific bioplastics production, considering global land use change effects. *Resources, Conservation and Recycling*, σ. 105345.
- European Bioplastics. (2025). Ανάκτηση από What are bioplastics: https://docs.european-bioplastics.org/publications/fs/EuBP_FS_What_are_bioplastics.pdf
- European Bioplastics. (2025). Ανάκτηση 2025, από market-drivers: <https://www.european-bioplastics.org/market/market-drivers/>
- European Bioplastics. (2025). Ανάκτηση από Bioplastis market development: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics-market-development-update-2024/#>
- European Bioplastics. (2025). Ανάκτηση από <https://www.european-bioplastics.org/market/applications-sectors/>
- Fahad, S., Khan, A., Mubarak, N. M., Khalid, M., Walvekar, R., Abdullah, E. C., . . . Karri, R. R. (2020, April 18). Magnetic nanoadsorbents' potential route for heavy metals removal—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, σσ. 24342-24356.

- Fernandes, A., Cruz-Lopes, L., Esteves, B., & Evtuguin, D. V. (2023). Microwaves and Ultrasound as Emerging Techniques for Lignocellulosic Materials. *Materials*.
- Fia, A., & Amorim, J. (2023). Microwave pretreatment of biomass for conversion of lignocellulosic materials into renewable biofuels. *Journal of the Energy Institute*.
- Foroughi, F. R. (2021, February 21). A Review on the Life Cycle Assessment of Cellulose: From Properties to the Potential of Making It a Low Carbon Material. *Materials*.
- Galia, A., Schiavo, B., Antonetti, C., Galletti, A. M., Interrante, L., Lessi, M., . . . Valenti, M. G. (2015, December 21). Autohydrolysis pretreatment of *Arundo donax*: a comparison between microwave-assisted batch and fast heating rate flow-through reaction systems. *Biotechnology for Biofuels*, σ. 218.
- Gandini, A., Silvestre, A. J., Neto, C. P., Sousa, A. F., & Gomes, M. (2009). The furan counterpart of poly(ethylene terephthalate): An alternative material based on renewable resources. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, σσ. 295-298.
- Garlotta, D. (2001). A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, σσ. 63-84.
- Geyer, R., Jambeck, R. J., & Lavender Law, K. (2017, July 19). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*.
- Gezae Daful, A., & Görgens, J. F. (2017, April 27). Techno-economic analysis and environmental impact assessment of lignocellulosic lactic acid production. *Chemical Engineering Science*, σσ. 53-65.
- Gezae Daful, A., Chandraratne, M. R., & Loridon, M. (2023). Lactic Acid Production from Lignocellulosic Biomass. Στο E. Jacob-Lopes, L. Queiroz Zepka, & R. R. Dias, *From Biomass to Biobased Products*. London: IntechOpen.
- Ghasemlou, M., Barrow, C. J., & Adhikar, B. (2024, June). The future of bioplastics in food packaging: An industrial perspective. *Food Packaging and Shelf Life*, σ. 101279.
- Hameed, S., Lin, L., Wang, A., & Luo, W. (2020, January 15). Recent Developments in Metal-Based Catalysts for the Catalytic Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-Furfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Catalysts*, σ. 120.
- Hameed, S., Lin, L., Wang, A., & Luo, W. (2020, January 15). Recent Developments in Metal-Based Catalysts for the Catalytic Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-Furfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Catalysts*, σ. 120.
- Hameed, S., Lin, L., Wang, A., & Luo, W. (2020). Recent Developments in Metal-Based Catalysts for the Catalytic Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-Furfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Catalysts*, σ. 120.
- Hamideh Parhiz, M. K. (2018, May 18). Unintended effects of drug carriers: Big issues of small particles. *Advanced Drug Delivery Reviews*, σσ. 90-112.
- Han, B., Zhao, P., He, R., Wu, T., & Wu, Y. (2018, November 01). Catalytic Conversion of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural Over B₂O₃ Supported Solid Acids Catalysts. *Waste and Biomass Valorization*, pp. 2181-2190.
- Han, J., Cho, Y. H., Kong, H., Han, S., & Park, H. B. (2013, February 1). Preparation and characterization of novel acetylated cellulose ether (ACE) membranes for desalination applications. *Journal of Membrane Science*, σσ. 533-545.
- Han, X., Geng, L., Guo, Y., Jia, R., Liu, X., Zhang, Y., & Wang, Y. (2016). Base-free aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over a Pt/C–O–Mg catalyst. *Green Chemistry*, σσ. 1597-1604.
- Han, X., Li, C., Liu, X., Xia, Q., & Wang, Y. (2017). Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over MnO_x–CeO₂ composite catalysts. *Green Chemistry*, σσ. 996-1004.

- Hao, J., Song, X., Jia, S., Mao, W., Yan, Y., & Zhou, J. (2021, May 28). Catalytic Conversion of Starch to 5-Hydroxymethylfurfural by Tin Phosphotungstate. *Frontiers in Energy Research*.
- Hara, M. (2010, March 01). Biomass conversion by a solid acid catalyst. *Energy & Environmental Science*, σσ. 601-607.
- Hara, M., Nakajima, K., & Kamata, K. (2015, June 20). Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals. *Science and Technology of Advanced Materials*, σ. 034903.
- Hayashi, E., Yamaguchi, Y., Kamata, K., Tsunoda, N., Kumagai, Y., Oba, F., & Hara, M. (2019, January 16). Effect of MnO₂ Crystal Structure on Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid. *Journal of the American Chemical Society*, σσ. 890-900.
- Hayes, D. J., Fitzpatrick, S., Hayes, M. H., & Ross, J. R. (2006). The biofine process-production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks. *Biorefineries-Industrial Processes and Product*, σσ. 139-164.
- He, R., Huang, X., Zhao, P., Han, B., Wu, T., & Wu, Y. (2018, April 01). The Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose in Biphasic System by Phosphotungstic Acidified Titanium–Zirconium Dioxide. *Waste and Biomass Valorization*, pp. 657-668.
- Hoang, T.-D., Van Anh, N., Yusuf, M., Ali, M. S., Subramanian, Y., Hoang, N. N., . . . Azad, A. K. (2024). Valorization of Agriculture Residues into Value-Added Products: A Comprehensive Review of Recent Studies. *The Chemical Record*, σ. e202300333.
- Horáček, J., Akhmetzyanova, U., Skuhrovcová, L., Tišler, Z., & de Paz Carmona, H. (2020, April 01). Alumina-supported MoNx, MoCx and MoPx catalysts for the hydrotreatment of rapeseed oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, σ. 118328.
- Hu, D., Cao, G., Du, M., Huang, J., Zhao, J., Li, C., & Fang, Y. (2023, June 01). Insight into the biomass pyrolysis volatiles reaction with an iron-based oxygen carrier in a two-stage fixed-bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, σ. 142860.
- Huber, G., & Corma, A. (2007, September 24). Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass. *Angewandte Chemie International Edition*, σσ. 7184-7201.
- Ibrahim, N. I., Shahar, F., Sultan, M., Shah, A., Safri, S., & Mat Yazik, M. (2021, November 22). Overview of Bioplastic Introduction and Its Applications in Product Packaging. *Coatings*.
- Ioannidou, S. M., Ladakis, D., Moutousidi, E., Dheskali, E., Kookos, I. K., Câmara-Salim, I., . . . Koutinas, A. (2022). Techno-economic risk assessment, life cycle analysis and life cycle costing for poly(butylene succinate) and poly(lactic acid) production using renewable resources. *Science of The Total Environment*.
- Isikgor, F. H., & Becer, C. R. (2015, May 5). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, σσ. 4497-4559.
- Jadhav, H., Taarning, E., Pedersen, C. M., & Bols, M. (2012, February 22). Conversion of d-glucose into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) using zeolite in [Bmim]Cl or tetrabutylammonium chloride (TBAC)/CrCl₂. *Tetrahedron Letters*, σσ. 983-985.
- James D. Bryers, C. M. (2012, May 12). Engineering biomaterials to integrate and heal: The biocompatibility paradigm shifts. *Biotechnology and Bioengineering*, σσ. 1898-1911.

- Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M., & Desobry, S. (2010, August 26). Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, σσ. 552-571.
- Jamshidian, M., Tehrany, E., Imran, M., Jacquot, M., & Desobry, S. (2010). Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, σσ. 552-571.
- Jiang, G., Hill, D. J., Kowalczyk, M., Johnston, B., Adamus, G., Irorere, V., & Radecka, I. (2016, July 19). Carbon Sources for Polyhydroxyalkanoates and an Integrated Biorefinery. *International Journal of Molecular Sciences*.
- Jiang, L., Wu, N., Zheng, A., Zhao, Z., He, F., & Li, H. (2016, September 13). The integration of dilute acid hydrolysis of xylan and fast pyrolysis of glucan to obtain fermentable sugars. *Biotechnology for Biofuels*, p. 196.
- Jin, M., Yu, L., Chen, H., Ma, X., Cui, K., Wen, Z., . . . Li, Y. (2021, May 01). Base-free selective conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over a CoOx-CeO₂ catalyst. *Catalysis Today*, pp. 2-8.
- Juan, J. C., Kartika, D. A., Wu, T. Y., & Hin, T.-Y. Y. (2011). Biodiesel production from jatropha oil by catalytic and non-catalytic approaches: An overview. *Bioresource Technology*, σσ. 452-460.
- Kang, Y.-S., Lu, Y., Chen, K., Zhao, Y., Wang, P., & Sun, W.-Y. (2019, January 01). Metal-organic frameworks with catalytic centers: From synthesis to catalytic application. *Coordination Chemistry Reviews*, σσ. 262-280.
- Kanmani, P., Jaravind, ., Kamaraj, M., Sureshbabu, P., & Karthikeyan, S. (2017, October). Environmental applications of chitosan and cellulosic biopolymers: A comprehensive outlook. *Bioresource Technology*, σσ. 295-303.
- Kestur G. Satyanarayana, G. G. (2009, September). Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. *Progress in Polymer Science*, σσ. 982-1021.
- Khan, I. U. (2022, November). Next-Generation Biodegradable Polymers: From Synthesis to Industrial Applications. *New Environmentally-Friendly Materials*, σσ. 42-64.
- Kirtikumar, B. C., & Bhanage, B. M. (2018). Dedicated and Waste Feedstocks for Biorefinery: An Approach to Develop a Sustainable Society. Στο T. Bhaskar, A. Pandey, S. V. Mohan, D.-J. Lee, & S. K. Khanal, *Waste Biorefinery* (σσ. 3-38). Elsevier.
- Kougioumtzis, M. A., Marianou, A., Atsonios, K., Michailof, C., Nikolopoulos, N., Koukouzas, N., . . . Kakaras, E. (2018, December 01). Production of 5-HMF from Cellulosic Biomass: Experimental Results and Integrated Process Simulation. *Waste and Biomass Valorization*, pp. 2433-2445.
- Koutinas, A. A., Vlysidis, A., Pleissner, D., Kopsahelis, N., Lopez Garcia, I., Kookos, I. K., . . . Sze Ki Lin, C. (2016). Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers. *Chemical Society Reviews*, σσ. 2587-2627.
- Krystof, M., Pérez-Sánchez, M., & Domínguez de María, P. (2013, April 10). Lipase-Mediated Selective Oxidation of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem*, σσ. 826-830.
- Kumar, S., & Thakur, K. (2017, June). Bioplastics-classification, production and their potential food applications. *Journal of Hill Agriculture*, σσ. 118-129.
- Kunamalla, A., Mailaram, S., Shrirame, B. S., Kumar, P., & Maity, S. K. (2022). Chapter 1 - Hydrocarbon biorefinery: A sustainable approach. Στο S. K. Maity, K. Gayen, & T. Bhowmic, *Hydrocarbon Biorefinery* (σσ. 1-44). Elsevier.

- Kyziol, A., & Kyziol, K. (2018). Chapter 4 - Surface Functionalization With Biopolymers via Plasma-Assisted Surface Grafting and Plasma-Induced Graft Polymerization—Materials for Biomedical Applications. Στο V. K. Thakur, *Biopolymer Grafting* (σσ. 115-151). Elsevier.
- Lei, D., Baobin, W., Xingye, A., Liqiang, Z., Avik, K., & Yonghao, N. (2017, August 1). Oil/water interfaces of guar gum-based biopolymer hydrogels and application to their separation. *Carbohydrate Polymers*, σσ. 9-15.
- Li, F., Srivatsa, S. C., & Bhattacharya, S. (2019). A review on catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality bio-oil with low oxygenous and nitrogenous compounds. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, σσ. 481-497.
- Li, Y., Bhagwat, S. S., Cortés-Peña, Y. R., Ki, D., Rao, C. V., Jin, Y.-S., & Guest, J. S. (2021, January 25). Sustainable Lactic Acid Production from Lignocellulosic Biomass. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, σσ. 1341-1351.
- Liao, Y.-T., Nguyen, V. C., Ishiguro, N., Young, A. P., Tsung, C.-K., & Wu, K. C.-W. (2020, August 05). Engineering a homogeneous alloy-oxide interface derived from metal-organic frameworks for selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, σ. 118805.
- Lim, L. T., Auras, R., & Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, σσ. 820-852.
- Liu, Y., Zhang, P., Fan, M., & Jiang, P. (2016, Januray 15). Biodiesel production from soybean oil catalyzed by magnetic nanoparticle MgFe₂O₄@CaO. *Fuel*, σσ. 314-321.
- Long, F., Zhang, X., Cao, X., Zhai, Q., Song, Y., Wang, F., . . . Xu, J. (2020, April 01). Mechanism investigation on the formation of olefins and paraffin from the thermochemical catalytic conversion of triglycerides catalyzed by alkali metal catalysts. *Fuel Processing Technology*, σ. 106312.
- Loos, K., Zhang, R., Pereira, I., Agostinho, B., Hu, H., Maniar, D., . . . Sousa, A. F. (2020, July 31). A Perspective on PEF Synthesis, Properties, and End-Life. *Frontiers in Chemistry*.
- Lopez-Silva, L. T., Leach, G. D., Azares, A., Li, I.-C., Woodside, G. D., & Hartgerink, D. J. (2020, February). Chemical functionality of multidomain peptide hydrogels governs early host immune response. *Biomaterials*.
- Lorini, L., Munarin, G., Salvatori, G., Alfano, S., Pavan, P., Majone, M., & Valentino, F. (2022). Sewage sludge as carbon source for polyhydroxyalkanoates: a holistic approach at pilot scale level. *Journal of Cleaner Production*, σ. 131728.
- Luyt, A. S., & Malik, S. S. (2019). 16 - Can Biodegradable Plastics Solve Plastic Solid Waste Accumulation? Στο S. Al-Salem, *Plastics to Energy* (σσ. 403-423). William Andrew Publishing.
- Machado, G., Leon, S., Santos, F., Lourega, R., Dullius, J., Mollmann, M., & Eichler, P. (2016, March 21). Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. *Natural Resources*, pp. 115-129.
- Machado, G., Santos, F., Lourega, R., Mattia, J., Douglas, F., Eichler, P., & Auler, A. (2020). Biopolymers from Lignocellulosic Biomass. In A. P. Ingle, A. K. Chandel, & S. Silvério da Silva, *Lignocellulosic Biorefining Technologies* (pp. 125-158). John Wiley & Sons Ltd.
- Madison, L. L., & Huisman, G. W. (1999). Metabolic Engineering of Poly(3-Hydroxyalkanoates): From DNA to Plastic. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, σσ. 21-53.

- Mangaraj, S., Yadav, A., Bal, L. M., Dash, S. K., & Mahanti, N. K. (2019, March 1). Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review. *Journal of Packaging Technology and Research*, σσ. 77-96.
- Manyepedza, T., & Makuve, N. (2024, July 26). Catalysts for Biomass Upgrading: Transforming 5-Hydroxymethyl Furfural into 2,5-Furan Dicarboxylic Acid for Fine Chemicals, Featuring Mil-100(Fe) Mof as a Novel Catalyst. *ChemistrySelect*.
- Margellou, A., Koutsouki, A., Petrakis, D., Vaimakis, T., Manos, G., Kontominas, M., & Pomonis, P. (2018, April 01). Enhanced production of biodiesel over MgO catalysts synthesized in the presence of Poly-Vinyl-Alcohol (PVA). *Industrial Crops and Products*, pp. 146-153.
- Marshall, A., Jiang, B., Gauvin, R. M., & Thomas, C. M. (2022, June 24). 2,5-Furandicarboxylic Acid: An Intriguing Precursor for Monomer and Polymer Synthesis. *Molecules*, σ. 4071.
- McKenna, S. M., Leimkühler, S., Herter, S., Turner, N. J., & Carnell, A. J. (2015). Enzyme cascade reactions: synthesis of furandicarboxylic acid (FDCA) and carboxylic acids using oxidases in tandem. *Green Chemistry*, σσ. 3271-3275.
- McKenna, S. M., Mines, P., Law, P., Kovacs-Schreiner, K., Birmingham, W. R., Turner, N. J., . . . Carnell, A. J. (2017). The continuous oxidation of HMF to FDCA and the immobilisation and stabilisation of periplasmic aldehyde oxidase (PaoABC). *Green Chemistry*, pp. 4660-4665.
- Mingyuan He, Y. S. (2013, July 26). Green Carbon Science: Scientific Basis for Integrating Carbon Resource Processing, Utilization, and Recycling. *Angewandte Chemie International Edition*, σσ. 9620-9633.
- Moazeni, F., Chen, Y.-C., & Zhang, G. (2019, April 10). Enzymatic transesterification for biodiesel production from used cooking oil, a review. *Journal of Cleaner Production*, σσ. 117-128.
- Mohanrasu, K., Manivannan, A., Rengarajan, H., Kandaiah, R., Ravindran, A., Panneerselvan, L., . . . Sathish, C. (2025, May 17). Eco-friendly biopolymers and composites: a sustainable development of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater. *npj Materials Sustainability*.
- Mohanty, C. B. (2018, April 23). Improving the Impact Strength and Heat Resistance of 3D Printed Models: Structure, Property, and Processing Correlations during Fused Deposition Modeling (FDM) of Poly(Lactic Acid). *ACS Omega*.
- Mosquera, M. E.-V.-E.-L. (2021, August 12). Terpenes and Terpenoids: Building Blocks to Produce Biopolymers. *Sustainable chemistry*, σσ. 467-492.
- Mozejko-Ciesielska, J. S. (2019, June 15). Pseudomonas Species as Producers of Eco-friendly Polyhydroxyalkanoates. *Journal of Polymers and the Environment*, σσ. 1151-1166.
- Muhammadi, S., Muhammad, A., & Shafqat, H. (2015, November 17). Bacterial polyhydroxyalkanoates-eco-friendly next generation plastic: Production, biocompatibility, biodegradation, physical properties and applications. *Green Chemistry Letters and Reviews*, σσ. 56-77.
- Mukherjee, A., Dumont, M.-J., & Raghavan, V. (2015, January 01). Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, σσ. 143-183.
- Nakajima H, D. P. (2017, October 18). The Recent Developments in Biobased Polymers toward General and Engineering Applications: Polymers that are Upgraded from

- Biodegradable Polymers, Analogous to Petroleum-Derived Polymers, and Newly Developed. *Polymers*.
- Narancic, T. C. (2020, April 15). Recent Advances in Bioplastics: Application and Biodegradation. *Polymers*.
- Narayanan, N., Gajbhiye, V., Gupta, S., & Manjaiah, K. (2016, July 07). Novel Biopolymer-Nanoorganoclay Composites for the Decontamination of Pesticides from Water. *Pesticide Research Journal*, σσ. 25-34.
- Nasirudeen, M. B., Hailes, H. C., & R.G. Evans, J. (2017). Preparation of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose and Fructose in Ionic Liquids by Reactive Vacuum Distillation Over a Solid Catalyst. *Current Organic Synthesis*, σσ. 596-603.
- Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Iravani, S., & Varma, R. S. (2021, January 1). Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano)materials for sustainable water treatment: A review. *Carbohydrate Polymers*.
- Niu, W., Wang, D., Yang, G., Sun, J., Wu, M., Yoneyama, Y., & Tsubaki, N. (2014, October 15). Pt Nanoparticles Loaded on Reduced Graphene Oxide as an Effective Catalyst for the Direct Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) to Produce 2,5-Furandicarboxylic Acid (FDCA) under Mild Conditions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, σσ. 1124-1129.
- Nongbe, M. C., Ekou, T., Ekou, L., Yao, K. B., Le Grogne, E., & Felpin, F.-X. (2017, June 01). Biodiesel production from palm oil using sulfonated graphene catalyst. *Renewable Energy*, σσ. 135-141.
- Ogundare, S., & van Zyl, W. (2019, June 24). A review of cellulose-based substrates for SERS: fundamentals, design principles, applications. *Cellulose*, σσ. 6489-6528.
- Pahola Thathiana Benavides, U. L.-M. (2020, December 20). Life cycle greenhouse gas emissions and energy use of polylactic acid, bio-derived polyethylene, and fossil-derived polyethylene. *Journal of Cleaner Production*.
- Pal, P., & Saravanamurugan, S. (2019, January 10). Recent Advances in the Development of 5-Hydroxymethylfurfural Oxidation with Base (Nonprecious)-Metal-Containing Catalysts. *ChemSusChem*, σσ. 145-163.
- Palanikumar, L. A.-H. (2020, March 3). pH-responsive high stability polymeric nanoparticles for targeted delivery of anticancer therapeutics. *Communication Biology*.
- Pandey, S., Dumont, M.-J., Orsat, V., & Rodrigue, D. (2021, November 05). Biobased 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) and its emerging copolyesters' properties for packaging applications. *European Polymer Journal*, σ. 110778.
- Papanikolaou, G., Chillè, D., Perathoner, S., Centi, G., Migliori, M., Giordano, G., & Lanzafame, P. (2023, August 01). Use of zeolites in green chemicals and bio-fuel production via HMF valorisation. *Microporous and Mesoporous Materials*, σ. 112330.
- Parker, R., & Ring, S. (2001). Aspects of the Physical Chemistry of Starch. *Journal of Cereal Science*, σσ. 1-17.
- Pasini, T., Piccinini, M., Blosi, M., Bonelli, R., Albonetti, S., Dimitratos, N., . . . Cavani, F. (2011). Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold-copper nanoparticles. *Green Chemistry*, σσ. 2091-2099.
- Peng, P., & She, D. (2014). Isolation, structural characterization, and potential applications of hemicelluloses from bamboo: A review. *Carbohydrate Polymers*, σσ. 701-720.
- Perego, C., Bosetti, A., Ricci, M., & Millini, R. (2017, August 17). Zeolite Materials for Biomass Conversion to Biofuel. *Energy & Fuels*, σσ. 7721-7733.

- Phan, D.-P., Tran, M. H., & Lee, E. Y. (2023). Metal-organic framework-based materials as heterogeneous catalysts for biomass upgrading into renewable plastic precursors. *Materials Today Chemistry*.
- Pileidis, F. D., & Titirici, M.-M. (2016, March 21). Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass. *ChemSusChem*, σσ. 562-582.
- Piyawane, J., Pattarin, L., & Nathdanai, H. (2020). Advances in research and development of bioplastic for food packaging. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, σσ. 5032-5045.
- Platnieks, O., Gaidukovs, S., Kumar Thakur, V., Barkane, A., & Beluns, S. (2021). Bio-based poly (butylene succinate): Recent progress, challenges and future opportunities. *European Polymer Journal*.
- Platnieks, O., Gaidukovs, S., Kumar Thakur, V., Barkane, A., & Beluns, S. (2021). Bio-based poly (butylene succinate): Recent progress, challenges and future opportunities. *European Polymer Journal*.
- Pradhan, S., Khan, M. T., & Moholkar, V. S. (2024). Polyhydroxyalkanoates (PHAs): Mechanistic Insights and Contributions to Sustainable Practices. *Encyclopedia*, σσ. 1933-1947.
- Prasad, S., Khalid, A. J., Narishetty, V., Kumar, V., Dutta, S., & Ahmad, E. (2023). Recent advances in the production of 2,5-furandicarboxylic acid from biorenewable resources. *Materials Science for Energy Technologies*, pp. 502-521.
- Qiu, X. &. (2013, February 28). “Smart” Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications. *Materials*, σσ. 738-781.
- Rabaev, M., Landau, M. V., Vidruk-Nehemya, R., Koukouliev, V., Zarchin, R., & Herskowitz, M. (2015, December 01). Conversion of vegetable oils on Pt/Al₂O₃/SAPO-11 to diesel and jet fuels containing aromatics. *Fuel*, σσ. 287-294.
- Rai, R., Keshavarz, T., Roether, J., Boccaccini, A., & Roy, I. (2011, April 22). Medium chain length polyhydroxyalkanoates, promising new biomedical materials for the future. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, σσ. 29-47.
- Ramsay, B. A., Saracovan, I. R., Marchessault, J. A., & Robert, H. (1994). A method for the isolation of microorganisms producing extracellular long-side-chain poly (β-hydroxyalkanoate) depolymerase. *Journal of environmental polymer degradation*, σσ. 1-7.
- Rasaq, W. A., Okpala, C. O., Igwegbe, C. A., & Białowiec, A. (2024). Navigating Pyrolysis Implementation—A Tutorial Review on Consideration Factors and Thermochemical Operating Methods for Biomass Conversion. *Materials*.
- Ren, Y., Wang, X., Li, Y., Li, Y.-Y., & Wang, Q. (2022). Lactic Acid Production by Fermentation of Biomass: Recent Achievements and Perspectives. *Sustainability*.
- Rofice, D., Mancini, E., Nipun, G., Woodley, J. M., Gernaey, K. V., Pinelo, M., . . . Mansouri, S. (2021). Sustainable bio-succinic acid production: superstructure optimization, techno-economic, and lifecycle assessment. *Energy & Environmental Science*, σσ. 3542-3558.
- Rosca, I., Petrovici, A. R., Peptanariu, D., Nicolescu, A., Dodi, G., Avadanei, M., . . . Ciolacu, D. (2018, February). Biosynthesis of dextran by *Weissella confusa* and its In vitro functional characteristics. *International Journal of Biological Macromolecules*, σσ. 1765-1772.
- Rosenboom, J.-G., Hohl, D. K., Fleckenstein, P., Storti, G., & Morbidelli, M. (2018, July 24). Bottle-grade polyethylene furanoate from ring-opening polymerisation of cyclic oligomers. *Nature Communications*, σ. 2701.

- Rosenboom, J.-G., Langer, R., & Traverso, G. (2022, February 01). Bioplastics for a circular economy. *Nature Reviews Materials*, σσ. 117-137.
- Rudnik, E. (2013). 13 - Compostable Polymer Properties and Packaging Applications. Στο S. Ebnesajjad, *Plastic Films in Food Packaging* (σσ. 217-248). Oxford: William Andrew Publishing.
- Rudroff, F., Mihovilovic, M. D., Gröger, H., Snajdrova, R., Iding, H., & Bornscheuer, U. T. (2018). Opportunities and challenges for combining chemo- and biocatalysis. *Nature Catalysis*, pp. 12-22.
- S. Mangaraj, A. Y. (2019, March 3). Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review. *Journal of Packaging Technology and Research*, σσ. 77-96.
- Saha, B., & Abu-Omar, M. M. (2014). Advances in 5-hydroxymethylfurfural production from biomass in biphasic solvents. *Green Chemistry*, σσ. 24-38.
- Saha, B., Gupta, D., Abu-Omar, M. M., Modak, A., & Bhaumik, A. (2013, March 01). Porphyrin-based porous organic polymer-supported iron(III) catalyst for efficient aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-furfural into 2,5-furandicarboxylic acid. *Journal of Catalysis*, σσ. 316-320.
- Saha, T., Hoque, M. E., & Mahbub, T. (2020). Chapter 13 - Biopolymers for Sustainable Packaging in Food, Cosmetics, and Pharmaceuticals,. Στο M. A.-O. Faris, & S. Sapuan, *Advanced Processing, Properties, and Applications of Starch and Other Bio-Based Polymer* (σσ. 197-214). Elsevier.
- Sahu, R., & Dhepe, P. L. (2014, June 01). Synthesis of 2,5-furandicarboxylic acid by the aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl furfural over supported metal catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, σσ. 173-187.
- Salah F. Abdellah Ali, L. A. (2020, November 2). Correction to: Cellulose acetate, cellulose acetate propionate and cellulose acetate butyrate membranes for water desalination applications. *Cellulose*, σ. 9545.
- Sansaniwal S.K., R. M. (2017, December). Global challenges in the sustainable development of biomass gasification: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, σσ. 23-43.
- Sayed, M., Pyo, S.-H., Rehnberg, N., & Hatti-Kaul, R. (2019, February 18). Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 5-Hydroxymethyl-2-furancarboxylic Acid Using *Gluconobacter oxydans*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, σσ. 4406-4413.
- Selina Hube, M. E. (2020, March 25). Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: A review. *Science of The Total Environment*.
- Seung, D. (2020). Amylose in starch: towards an understanding of biosynthesis, structure and function. *New Phytologist*, σσ. 1490-1504.
- Shaba, E. Y., Jiya, M. J., Andrew, A., Salihu, A. M., Mamma, E., Anyanwu, S. K., . . . Rafatullah, M. (2024). Biomass Valorisation: A Sustainable Approach Towards Carbon Neutrality and Circular Economy. In R. Kapoor, M. Sillanpää, J. Zdarta, & M. Rafatullah, *Biomass Valorization: A Sustainable Approach towards Carbon Neutrality and Circular Econom* (pp. 99-122). Singapore: Springer Nature Singapore.
- Shaghaleh, H., Xu, X., & Wang, S. (2018). Current progress in production of biopolymeric materials based on cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose derivatives. *RSC Advances*, σσ. 825-842.
- Sheldon, R. A. (2016, October). Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, σσ. 3-12.

- Shokri, J., & Adibkia, K. (2013). Application of Cellulose and Cellulose Derivatives in Pharmaceutical Industries. Στο T. v. Godbout, *Cellulose - Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*. London: IntechOpen.
- Signoretto, M., Taghavi, S., Ghedini, E., & Menegazzo, F. (2019, July 30). Catalytic Production of Levulinic Acid (LA) from Actual Biomass. *Molecules*, σ. 2760.
- Silahu-Pavón, A. A., Espinosa-González, C. G., Ortiz-Chi, F., Pacheco-Sosa, J. G., Pérez-Vidal, H., Arévalo-Pérez, J. C., . . . Torres-Torres, J. (2019, September 01). Production of 5-HMF from glucose using TiO₂-ZrO₂ catalysts: Effect of the sol-gel synthesis additive. *Catalysis Communications*, σ. 105723.
- Singh, P., Sharma, A., Rathee, A., Puri, V., Chopra, H., Nagpal, M., . . . Tabarak, M. (2024, November 29). Revolutionizing packaging: Bioplastics for superior food and pharmaceutical solutions. *Polymers and Polymer Composites*.
- Singha, A., & Guleria, A. (2014, June). Chemical modification of cellulosic biopolymer and its use in removal of heavy metal ions from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, σσ. 409-417.
- Siqueira, G. B. (2010, December 13). Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers*, σσ. 728-765.
- Siracusa, V. a. (2020, July 23). Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications. *Polymers*.
- Siyo, B., Schneider, M., Radnik, J., Pohl, M.-M., Langer, P., & Steinfeldt, N. (2014, May 20). Influence of support on the aerobic oxidation of HMF into FDCA over preformed Pd nanoparticle based materials. *Applied Catalysis A: General*, σσ. 107-116.
- Sousa, A. F., Patrício, R., Terzopoulou, Z., Bikiaris, D. N., Stern, T., Wenger, J., . . . Guigo, N. (2021). Recommendations for replacing PET on packaging, fiber, and film materials with biobased counterparts". *Green Chemistry*, pp. 8795-8820.
- SpecialChem The material selection platform. (2021, February 19). Ανάκτηση από Polyethylene Furanoate (PEF) as a Renewable Bioplastic: <https://www.specialchem.com/plastics/guide/polyethylene-furanoate-pef-bioplastic>
- Sreenath, H. K., Moldes, A. B., Koegel, R. G., & Straub, R. J. (2001, January 01). Lactic acid production by simultaneous saccharification and fermentation of alfalfa fiber. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, σσ. 518-523.
- Srivastava Neha, S. A. (2021, January 29). Advances in the Structural Composition of Biomass: Fundamental and Bioenergy Applications. *Journal of Renewable Materials*, σσ. 615-636.
- Subsadsana, M., Miyake, K., Ono, K., Ota, M., Hirota, Y., Nishiyama, N., & Sansuk, S. (2019, May 25). Bifunctional ZSM-5/hydrotalcite composite for enhanced production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose. *New Journal of Chemistry*, σσ. 9483-9490.
- Sugiarto, S., Pong, R., Tan, Y., Leow, Y., Sathasivam, Q., Zhu, X., & Kai, L. D. (2022, December). Advances in sustainable polymeric materials from lignocellulosic biomass. *Materials Today Chemistry*,.
- Sun, H., Ding, Y., Duan, J., Zhang, Q., Wang, Z., Lou, H., & Zheng, X. (2010, February 01). Transesterification of sunflower oil to biodiesel on ZrO₂ supported La₂O₃ catalyst. *Bioresource Technology*, σσ. 953-958.
- Sunil K. Maity. (2015, March). Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, σσ. 1427-1445.

- Szacherska, K., Oleskowicz-Popiel, P., Ciesielski, S., & Mozejko-Ciesielska, J. (2021). Volatile Fatty Acids as Carbon Sources for Polyhydroxyalkanoates Production. *Polymers*, σ. 321.
- Tareq, S. a. (2023). Biomedical Applications of Bioplastics}. Στο I. a. Altalhi, *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications* (σσ. 175-197). John Wiley & Sons, Ltd.
- Tarrah Roshanak, F. Z. (2020). Polyhydroxyalkanoates (PHA): From production to nanoarchitecture. *International Journal of Biological Macromolecules*, σσ. 596-619.
- Terzopoulou, Z., Karakatsianopoulou, E., Kasmi, N., Tsanaktsis, V., Nikolaidis, N., Kostoglou, M., . . . Bikiaris, D. N. (2017). Effect of catalyst type on molecular weight increase and coloration of poly(ethylene furanoate) biobased polyester during melt polycondensation. *Polymer Chemistry*, 6895-6908.
- Thapelo Manyepedza, N. M. (2024, July 21). Catalysts for Biomass Upgrading: Transforming 5-Hydroxymethyl Furfural into 2,5-Furan Dicarboxylic Acid for Fine Chemicals, Featuring Mil-100(Fe) Mof as a Novel Catalyst. *ChemistrySelect*.
- Thayumanavan S, B. L. (2017). Importance of Evaluating Dynamic Encapsulation Stability of Amphiphilic Assemblies in Serum. *Biomacromolecules*, σσ. 4163-4170.
- Thomas, A. P., Kasa, V. P., Dubey, B. K., Sen, R., & Sarmah, A. K. (2023, December 15). Synthesis and commercialization of bioplastics: Organic waste as a sustainable feedstock. *Science of The Total Environment*, σ. 167243.
- Tong, X., Ma, Y., & Li, Y. (2019, September 15). Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. *Applied Catalysis A: General*, σσ. 1-13.
- Tserki, V., Matzinos, P., Pavlidou, E., & Panayiotou, C. (2006). Biodegradable aliphatic polyesters. Part II. Synthesis and characterization of chain extended poly(butylene succinate-co-butylene adipate). *Polymer Degradation and Stability*, σσ. 377-384.
- Tserki, V., Matzinos, P., Pavlidou, E., Vachliotis, D., & Panayiotou, C. (2006). Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate). *Polymer Degradation and Stability*, σσ. 367-376.
- Tsuji, H. (2005). Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications. *Macromolecular Bioscience*, σσ. 569-597.
- Tursi, A. (2019). A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, σσ. 962-979.
- Ugozor, A. O. (2025, April 9). Production of bioplastic from waste agricultural biomass. *European Journal of Sustainable Development Research*.
- Vasić, K. K. (2021). Bioethanol Production by Enzymatic Hydrolysis from Different Lignocellulosic Sources. *Molecules*.
- Ventura, M., Aresta, M., & Dibenedetto, A. (2016, May 23). Selective Aerobic Oxidation of 5-(Hydroxymethyl)furfural to 5-Formyl-2-furancarboxylic Acid in Water. *ChemSusChem*, σσ. 1096-1100.
- Veronika Bátori, D. Á. (2018, October). Anaerobic degradation of bioplastics: A review. *Waste Management*, σσ. 406-413.
- Vrije, T. d., Nagtegaal, R. M., Veloo, R. M., Kappen, F. H., & Wolf, F. A. (2023, May). Medium chain length polyhydroxyalkanoate produced from ethanol by *Pseudomonas putida* grown in liquid obtained from acidogenic digestion of organic municipal solid waste. *Bioresource Technology*, σ. 128825.
- Walker, S., & Rothman, R. (2020, July 10). Life cycle assessment of bio-based and fossil-based plastic: A review. *Journal of Cleaner Production*, σ. 121158.

- Wan, X., Zhou, C., Chen, J., Deng, W., Zhang, Q., Yang, Y., & Wang, Y. (2014, July 03). Base-Free Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-furfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid in Water Catalyzed by Functionalized Carbon Nanotube-Supported Au-Pd Alloy Nanoparticles. *ACS Catalysis*, σσ. 2175-2185.
- Wanfen Pu, C. S. (2018, May 25). A comprehensive review of polysaccharide biopolymers for enhanced oil recovery (EOR) from flask to field. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, σσ. 1-11.
- Wang, F., Pan, Y., Cai, P., Guo, T., & Xiao, H. (2017, October). Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent. *Bioresource Technology*, σσ. 482-490.
- Wang, Y., Liu, Y., Yang, L., Ruan, R., Wen, P., & Wan, Y. (2016, ay 01). Syntheses of 5-Hydroxymethylfurfural Through Glucose Dehydration in Diphasic Solvent System on ZrO₂ and SO₄²⁻/TiO₂-SiO₂ Catalyst. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, σσ. 177-184.
- Weng, R., Chen, L., Xiao, H., Huang, F., Lin, S., Cao, S., & Huang, L. (2017, August 2). Preparation and characterization of cellulose nanofiltration membrane through hydrolysis followed by carboxymethylation. *Fibers and Polymers*, σσ. 1235-1242.
- Werkelin Johan, S. B.-J. (2005). Ash-forming elements in four Scandinavian wood species. Part 1: Summer harvest. *Biomass and Bioenergy*, σσ. 451-466.
- Werpy, T., Holladay, J., & White, J. (2004). *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*. US Department of Energy. Richland, WA: Pacific Northwest National Laboratory.
- Wiesfeld, J. J., Gaquere, R., & Hensen, E. J. (2019, April 15). Mesoporous Doped Tungsten Oxide for Glucose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, σσ. 7552-7562.
- Wiesfeld, J., Asakawa, M., Aoshima, T., Fukuoka, A., Hensen, E., & Nakajima, K. (2022). A Catalytic Strategy for Selective Production of 5-Formylfuran-2-carboxylic Acid and Furan-2,5-dicarboxylic Acid. *ChemCatChem*.
- Winger, M. a. (2009, June 14). On the Conformational Properties of Amylose and Cellulose Oligomers in Solution. *International Journal of Carbohydrate Chemistry*.
- Wu, K., Du, C., Ma, F., Shen, Y., Liang, D., & Zhou, J. (2019). Degradation of Metal-Organic Framework Materials as Controlled-Release Fertilizers in Crop Fields. *Polymers*, p. 947.
- Xiang, L., Tao, W., Kaiqi, S., Mingxuan, S. '., & Yusen, R. (2018). Biomass Gasification: An Overview of Technological Barriers and Socio-Environmental Impact. Στο Y. Yun, *Gasification for Low-grade Feedstock*. London: IntechOpen.
- Xiao, Y., & Song, Y.-F. (2014, August 22). Efficient catalytic conversion of the fructose into 5-hydroxymethylfurfural by heteropolyacids in the ionic liquid of 1-butyl-3-methyl imidazolium chloride. *Applied Catalysis A: General*, σσ. 74-78.
- Xiuju Wang, X. B. (2019, November 15). Preparation, characterisation, and desalination performance study of cellulose acetate membranes with MIL-53(Fe) additive. *Journal of Membrane Science*, σ. 117057.
- Xu, J., & Guo, B.-H. (2010). Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. *Biotechnology Journal*, σσ. 1149-1163.
- Ya'aini, N., Amin, N. A., & Asmadi, M. (2012, July 01). Optimization of levulinic acid from lignocellulosic biomass using a new hybrid catalyst. *Bioresource Technology*, σσ. 58-65.

- Yang, J., Feng, Y., Zeng, T., Guo, X., Li, L., Hong, R., & Qiu, T. (2017). Synthesis of biodiesel via transesterification of tung oil catalyzed by new Brönsted acidic ionic liquid. *Chemical Engineering Research and Design*, pp. 584-592.
- Yang, Q., Wu, M., Dai, Z., Xin, F., Zhou, J., Dong, W., . . . Zhang, W. (2020). Comprehensive investigation of succinic acid production by *Actinobacillus succinogenes*: a promising native succinic acid producer. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, σσ. 950-964.
- Yang, S.-T. Y. (2013). Integrated Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers. Στο H. A.-E. Shang-Tian Yang, *Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers* (σσ. 1-26). New Jersey: John Wiley & Sons.
- Yilmaz, B. Ş. (2019). Biomass-Based Production Systems. Στο B. Ş. Yilmaz, *Decision-Making for Biomass-Based Production Chains* (σσ. 25-54). Academic Press.
- Yin, B. J., Keong, L. C., & Seng, T. G. (2022, September 7). Factors Affecting Mechanical Properties of Reinforced Bioplastics: A Review. *Polymers*.
- Yu, J. (2013). Production of Polyhydroxyalkanoates in Biomass Refining. Στο H. A.-E. Shang-Tian Yang, *Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers* (σσ. 415-426). John Wiley & Sons, Ltd.
- Yuan, H., Liu, H., Du, J., Liu, K., Wang, T., & Liu, L. (2020). Biocatalytic production of 2,5-furandicarboxylic acid: recent advances and future perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, pp. 527-543.
- Yuan, Y., & Macquarrie, D. J. (2015, July 06). Microwave Assisted Acid Hydrolysis of Brown Seaweed *Ascophyllum nodosum* for Bioethanol Production and Characterization of Alga Residue. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, σσ. 1359-1365.
- Yue, D., Fengqi, Y. F., & Snyder, S. W. (2014). Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: Overview, key issues and challenges. *Computers & Chemical Engineering*, σσ. 36-56.
- Zaidi, S. (2021). Rice Crop Residue burning and alternative measures by India: A Review. *Journal of Scientific Research*, σσ. 132-137.
- Zhang, H., Nai, J., Yu, L., & Lou, X. W. (2017, September 06). Metal-Organic-Framework-Based Materials as Platforms for Renewable Energy and Environmental Applications. *Joule*, σσ. 77-107.
- Zhao Leizhen, S. G. (2025). Biorefinery of sugarcane molasses for poly(3-hydroxybutyrate) fermentation and genomic elucidation of metabolic mechanism using *Paracoccus* sp. P2. *International Journal of Biological Macromolecules*.
- Zhao, J., Xu, L., Wang, Y., Zhao, X., Wang, J., Garza, E., . . . Zhou, S. (2013, June 07). Homofermentative production of optically pure L-lactic acid from xylose by genetically engineered *Escherichia coli* B. *Microbial Cell Factories*.
- Zia Ullah Arif, M. Y. (2022, August 4). Biopolymeric sustainable materials and their emerging applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, σ. 108159.
- Zope, B. N., Davis, S. E., & Davis, R. J. (2012). Influence of Reaction Conditions on Diacid Formation During Au-Catalyzed Oxidation of Glycerol and Hydroxymethylfurfural. *Topics in Catalysis*, σσ. 24-32.

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

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