

Πράσινη Χημεία: Εκμετάλλευση αποβλήτων της εφοδιαστικής αλυσίδας των τροφίμων κατά τρόπο Βιώσιμο.

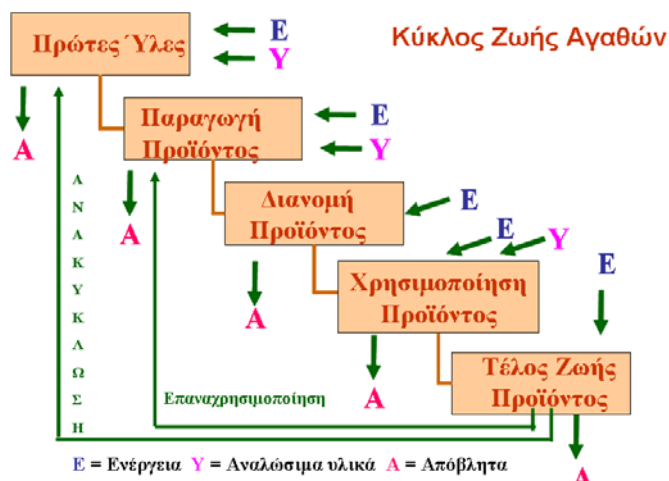
Κωνσταντίνος Πούλος

Συντονιστής Ελληνικού Δικτύου Πράσινης Χημείας

Email: C.Poulos@chemistry.upatras.gr

Ιστοσελίδα: www.chemistry.upatras.gr/hgcn

Το μοντέλο της Ποιότητας Ζωής, όπως πέρασε στην κοινωνία μας, βασίζεται στην «αφθονία των αγαθών». Το μοντέλο αυτό της Κοινωνίας της Αφθονίας, λόγω της μη ορθής διαχείρισης των επιτευγμάτων της επιστήμης της Χημείας και της Χημικής Τεχνολογίας, απέτυχε και δημιουργήθηκαν τεράστια προβλήματα στο περιβάλλον, την υγεία του ανθρώπου και την κοινωνία.



Σχήμα 1. Κύκλος Ζωής Αγαθών

Η αφθονία αγαθών προϋποθέτει κατανάλωση πρώτων υλών, ενέργειας και αναλώσιμων (σχήμα 1) ενώ ταυτόχρονα παράγονται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων τα οποία διατίθενται κυρίως στο περιβάλλον. Το μοντέλο αυτό εφαρμόζεται για πολλά χρόνια και θα μπορούσαμε να το χαρακτηρίσουμε «ανόητο» διότι α) Τα αγαθά, για τα οποία εμείς έχουμε πληρώσει, χάνονται εν μέρει μέχρι να φθάσουν στον καταναλωτή και εμείς στο τέλος τα πετάμε ως άχρηστα και β) το μοντέλο αυτό δεν μπορεί να είναι Βιώσιμο από την στιγμή που τα απόβλητα δεν επιστρέφουν στις πρώτες ύλες σε μία χρήσιμη μορφή.

Για να χαρακτηρίσουμε το μοντέλο «έξυπνο» η κοινωνία πρέπει να αλλάξει πολιτιστικά και οικονομικά και το μεν πρώτο σημαίνει να καταναλώνει όσα έχει ανάγκη το δε δεύτερο την υιοθέτηση μιας κυκλικής οικονομίας που σημαίνει, ότι περισσεύει επιστρέφει σε μία κατάλληλη μορφή στις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται αποδοτικά από οποιαδήποτε βιομηχανία. Αυτά εφαρμόζονται σε όλα τα αγαθά συμπεριλαμβανομένης της τροφής.



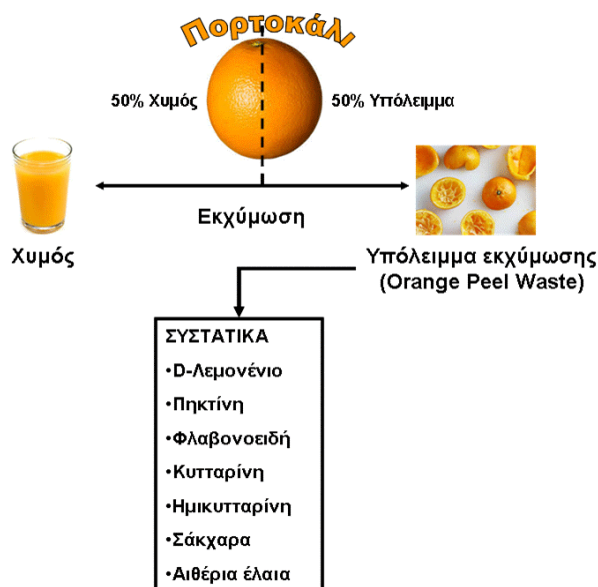
Σχήμα 2. Εφοδιαστική Αλυσίδα τροφής

Ένα από τα σοβαρά προβλήματα της κοινωνίας μας είναι οι ανεπαρκείς πηγές για να θρέψει ένα συνεχώς αυξανόμενο πληθυσμό. Από την άλλη πλευρά παρατηρώντας την εφοδιαστική αλυσίδα της τροφής βλέπουμε ότι σχηματίζονται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων που περιέχουν πληθώρα χρήσιμων χημικών τα οποία μπορούμε να τα εκμεταλλευτούμε αποδοτικά εφαρμόζοντας τις Αρχές της Πράσινης Χημείας και τις Καθαρές τεχνολογίες που έχει εισάγει.

Για τα Απόβλητα που δημιουργούνται στην Εφοδιαστική Αλυσίδα των Τροφίμων (ΑΕΑΤ) (σχήμα 2) χαρακτηριστικό

παράδειγμα είναι τα απόβλητα που προκύπτουν από την εκχύμωση των εσπεριδοειδών.

Στα εσπεριδοειδή ανήκουν τα πορτοκάλια, τα μανταρίνια, τα λεμόνια και το γрейπφρουτ. Η παγκόσμια παραγωγή εσπεριδοειδών είναι περίπου 90.000.000 τόνοι/έτος με κυριότερες χώρες που συμμετέχουν στην παραγωγή αυτή να είναι η Βραζιλία, η Κίνα, η Ινδία, οι Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, Η Ευρωπαϊκή Ένωση των 27, το Μεξικό, η Αίγυπτος, η Τουρκία, το Βιετνάμ, η Αργεντινή, η Αυστραλία, η Κόστα Ρίκα, το Ισραήλ, η Γουατεμάλα, η Ιαπωνία, η Κορέα, η Νότιος Αφρική, οι Φιλιππίνες και η Κύπρος.



Σχήμα 3. Απόβλητα από την εκχύμωση πορτοκαλιών

Έχει υπολογιστεί ότι από την παραγωγή αυτή το 50% κατεργάζεται για την παραγωγή χυμών παράγοντας περίπου 16 εκατ. τόνους/έτος απόβλητα τα οποία είναι τα υπολείμματα της εκχύμωσης (Waste Orange Peel, WOP).

Ο τρόπος διαχείρισης των αποβλήτων αυτών χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή ειδικά αν απορρίπτονται ή θάβονται στο έδαφος.

Τότε δημιουργείται σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα διότι:

A) Έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες οι οποίοι ζυμώνονται γρήγορα και σε μεγάλο ποσοστό παράγοντας μεθάνιο.

B) Είναι πλούσια σε διαλυτά σάκχαρα (γλυκόζη, φρουκτόζη, σουκρόζη) τα οποία λόγω του υψηλού ποσοστού υγρασίας που περιέχουν ευνοείται η γρήγορη ανάπτυξη και συσσώρευση βακτηρίων.

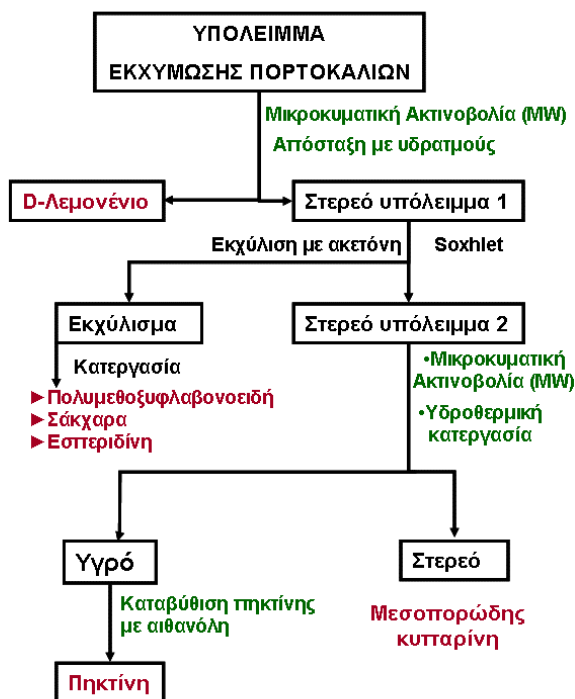
Η υπάρχουσα νομοθεσία, για τις βιομηχανίες που έχουν τέτοια απόβλητα, προβλέπει την ξήρανση και μετατροπή τους σε pellets για ζωοτροφή. Το κόστος όμως αυτής της κατεργασίας είναι υψηλό λόγω χρήσης εγκαταστάσεων ξήρανσης. Μία τέτοια διεργασία

καθίσταται αντιμετωπίσιμη οικονομικά εφόσον η βιομηχανική μονάδα παράγει τουλάχιστον 25.000 τόνους απόβλητα WOP.

Τα απόβλητα WOP χρησιμοποιούνται με βάση την σύστασή τους που αναφέρεται παραπάνω για την παραλαβή D-λεμονένιου, πηκτίνης και φλαβονοειδών με κλασσικές μεθόδους οι οποίες έχουν μειονεκτήματα:

- Τα WOP ως πρώτη ύλη φθείρεται εύκολα και γρήγορα
- Οι διαδικασίες είναι ενεργοβόρες
- Χρησιμοποιούν επικίνδυνα χημικά
- Παράγουν όξινα απόβλητα
- Απαιτείται υψηλή ασφάλεια
- Όλα αυτά πλην των περιβαλλοντικών επιπτώσεων έχουν και υψηλό κόστος.

Η Πράσινη Χημεία με τις καθαρές τεχνολογίες που εισάγει (π.χ. μικροκυματική ακτινοβολία) δημιουργεί μία ολοκληρωμένη βιοδιύλιση αποβλήτων της βιομηχανίας εκχύμωσης πορτοκαλιών τα οποία παράγονται κατά εκατομμύρια τόνους ετησίως και δημιουργούν περιβαλλοντικά προβλήματα αν δεν κατεργαστούν κατάλληλα όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Η εφαρμογή της ιδέας της παραπάνω βιοδιύλισης περιγράφεται στο σχήμα 4.



Σχήμα 4. Ολοκληρωμένη βιοδιύλιση υπολειμμάτων εκχύμωσης πορτοκαλιών

Επίσης χρησιμοποιείται ως διαλύτης για την αντικατάσταση του τολουολίου.

Η **πηκτίνη** είναι ένας πολύπλοκος υδατάνθρακας που με νερό δημιουργεί πηκτή (gel) και χρησιμοποιείται ως πηκτικό μέσον σε τρόφιμα.

Τα **σάκχαρα** χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαιθανόλης και άλλα μόρια πλατφόρμες.

Τα **φλαβονοειδή** είναι κύρια πηγή φυσικών πολυφαινόλων που χρησιμοποιούνται ως αντιοξειδωτικά.

Πλεονεκτήματα της παραπάνω μεθοδολογίας έναντι κλασσικών μεθόδων είναι:

A) Αποφεύγεται η προκατεργασία και η ξήρανση

B) Χρησιμοποιείται διαβρεγμένη βιομάζα

Γ) Δεν χρησιμοποιούνται οξέα και ειδικά πρόσθετα για την εκχύλιση της πηκτίνης

Δ) Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι μη τοξικοί

E) Η αξιοποίηση των αποβλήτων εκχύμωσης επιτυγχάνεται in situ.

Κύρια συστατικά των αποβλήτων αυτών (WOP) είναι: D-λεμονένιο, πηκτίνη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, υδατοδιαλυτά σάκχαρα, φλοβονοειδή, λιγνίνη και αιθέρια έλαια.

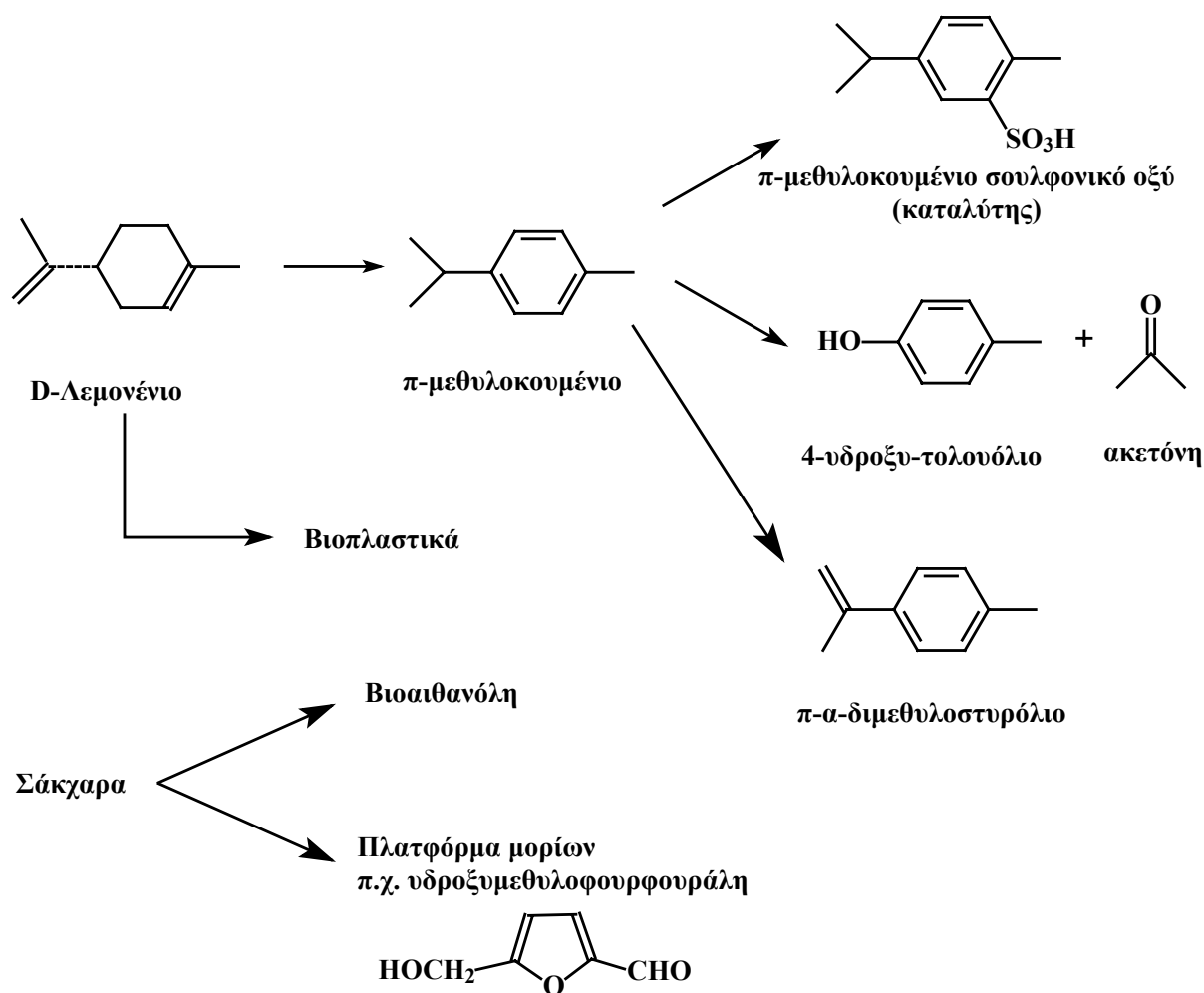
Το **D-λεμονένιο** είναι βασική πρώτη ύλη στην βιομηχανία προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας και αρωματικών ενώσεων.

Η **κυτταρίνη** μετατρέπεται σε μεσοπορώδη κυτταρίνη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή καταλυτών και υλικών προσρόφησης για το καθαρισμό του νερού.

Για την εκμετάλλευση των αποβλήτων από την εκχύμωση των πορτοκαλιών πρέπει να γίνει χαρτογράφηση (τόπος παραγωγής – είδος αποβλήτου – ποσότητα) ώστε να είμαστε σε θέση να αποφασίσουμε την αποδοτική εκμετάλλευσή τους χρησιμοποιώντας της Αρχές της Πράσινης Χημείας και τις καθαρές τεχνολογίες που έχει εισάγει.

Η παραπάνω μεθοδολογία βιοδιύλισης είναι εφαρμόσιμη σε όλα τα εσπεριδοειδή, τα λαχανικά και όλα τα φρούτα.

Τα απόβλητα αυτά περιέχουν μία μεγάλη ποικιλία χημικών τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως έχουν ή να μετατραπούν σε «πλατφόρμες μορίων» (σχήμα 5) τα οποία μέχρι σήμερα παραλαμβάνονται από το πετρέλαιο.



Σχήμα 5. Προϊόντα που παράγονται με πρώτες ύλες D-λεμονένιο και σάκχαρα που προέρχονται από την κατεργασία υπολειμμάτων εκχύμωσης πορτοκαλιών

Η μικροκυματική ακτινοβολία έχει ευρύτερη εφαρμογή σε απόβλητα της εφοδιαστικής αλυσίδας τροφίμων (άχυρα, σπόρους) που παράγονται σε μεγάλες ποσότητες σε ορισμένες περιοχές και σε συνδυασμό και με άλλες καθαρές τεχνολογίες μετατρέπουν την πηγή αυτή ανανεώσιμου άνθρακα σε χημικά και καύσιμα που μπορούν να αντικαταστήσουν επικίνδυνα χημικά όπως απαιτεί η νομοθεσία REACH.

Βιβλιογραφία

Nadia Mirabella*, Valentina Castellani, Serenella Sala, **Current options for the valorization of food manufacturing waste: a review**, *Journal of Cleaner Production*, 6, 28-41(2014).

Charis M. Galanakis, **Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications**, *Trends in Food Science & Technology* 26, 68-87(2012).

A. Schieber,* F.C. Stintzing and R. Carle, **By-products of plant food processing as a source of functional compounds —recent developments**, *Trends in Food Science & Technology* 12, 401–413(2001).

Vitaliy L. Budarina, Peter S. Shuttleworthb, Mario De bruyna, Thomas J. Farmera,Mark J. Gronnowc, Lucie Pfaltzgraffa, Duncan J. Macquarriea, James H. Clark, **The potential of microwave technology for the recovery, synthesis and manufacturing of chemicals from bio-wastes**, *Catalysis Today* 239, 80–89(2015).

Alina Mariana Balu, Vitaliy Budarin, Peter S. Shuttleworth, Lucie A. Pfaltzgraff, Keith Waldron, Rafael Luque, and James H. Clark, **Valorisation of Orange Peel Residues: Waste to Biochemicals and Nanoporous Materials**, *ChemSusChem*. 5, 1–4(2012).

James H. Clark, Lucie A. Pfaltzgraff, Vitaliy L. Budarin, Andrew J. Hunt, Mark Gronnow, Avtar S. Matharu, Duncan J. Macquarrie, and James R. Sherwood, **From waste to wealth using green chemistry**, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 85, No. 8, pp. 1625–1631(2013).

Mehdi Lohrasbi, Mohammad Pourbafrani, Claes Niklasson, Mohammad J. Taherzadeh, **Process design and economic analysis of a citrus waste biorefinery with biofuels and limonene as products**, *Bioresource Technology* 101, 7382–7388(2010).

Mohammad Pourbafrani, Gergely Forgacs, Ilona Sárvari Horvath, Claes Niklasson, Mohammad J. Taherzadeh, **Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes**, *Bioresource Technology* 101, 4246–4250(2010).

Meryem Boukroufa, Chahrazed Boutekedjiret, Loic Petigny, Njara Rakotomanomana, Farid Chemat, **Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin**, *Ultrasonics Sonochemistry* 24, 72–79(2015).