



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ Μ/Υ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΔΙΑΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΤΕΧΝΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ»



ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΤΕΧΝΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ»

**«Καινοτόμες μέθοδοι παραγωγής μικροκρυσταλλικής
κυτταρίνης από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κωνσταντίνος Δ. Τζουρμανάς

Επιβλέπων : Δημήτριος Κ. Σιδηράς, Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Πειραιώς

Αθήνα, Φεβρουάριος 2025



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ Μ/Υ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ
ΣΧΟΛΗ ΝΑΥΤΙΛΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΤΕΧΝΟ-ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ»

**«Καινοτόμες μέθοδοι παραγωγής μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης
από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κωνσταντίνος Δ. Τζουρμανάς

Επιβλέπων : Δημήτριος Κ. Σιδηράς
Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Πειραιώς

Συνεπιβλέπων : Δρ Γεώργιος Ε. Γιακουμάκης

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 13/02/2025

Δημήτριος Σιδηράς,
Καθηγητής ΠΑΠΕΙ

Δημήτριος Ασκούνης
Καθηγητής ΕΜΠ

Χριστίνα Σιοντόρου
Καθηγήτρια ΠΑΠΕΙ

Αθήνα, Φεβρουάριος 2025

Κωνσταντίνος Δ. Τζουρμανάς

Διπλωματούχος του μεταπτυχιακού προγράμματος «Τεχνο-οικονομικά συστήματα» της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

Copyright © Κωνσταντίνος Δ. Τζουρμανάς , 2025

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Η μικροκρυσταλλική κυτταρίνη(MCC) αποτελεί ένα φυσικό βιοπολυμερές με ένα πολύ μεγάλο πλήθος εφαρμογών από την βιομηχανία τροφίμων έως και αυτή των φαρμάκων με διαρκώς αυξανόμενη τάση της ζήτησής της . Ως βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή της αποτελεί η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα διαφόρων ειδών. Τυπικά, η διεργασία παραγωγής μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης περιλαμβάνει την χρήση ισχυρών οξέων με σκοπό τον αποπολυμερισμό ορισμένης ποσότητας κυτταρίνης. Η κυτταρίνη αυτή προκύπτει από την χημική και μηχανική προεπεξεργασία της βιομάζας. Βέβαια, έχουν προταθεί και άλλες μεθοδολογίες, οι οποίες επιτρέπουν σε βιομηχανικό επίπεδο να ελαττώσουν τα μειονεκτήματα της συμβατικής μεθόδου. Σε αυτήν την κατηγορία μπορούν να τοποθετηθούν μέθοδοι, όπως αυτές της έκρηξης ατμού, της ενζυμικής υδρόλυσης και της αντιδραστικής εξώθησης. Στα πλαίσια της διερεύνησης των μεθόδων για την παραγωγή της MCC, έχουν εντοπιστεί και ένα σύνολο καινοτόμων μεθόδων, οι οποίες όμως είναι κυρίως σε εργαστηριακό ή σε πιλοτικό στάδιο. Σε αυτή την προσπάθεια, αξιοποιούνται οι υπέρηχοι, τα μικροκύματα, η υδροθερμική επεξεργασία, το παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο (PEF), η ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων (EBI) και οι πράσινοι διαλύτες. Κατόπιν, ακολουθήθηκαν δύο διαφορετικές μεθοδολογίες για την σύγκριση μεταξύ των μεθόδων. Από την μια πλευρά, με βάση την ανάλυση του θεωρητικού μέρους αντιπαρατίθενται οι μέθοδοι με βάση τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους(π.χ. συνθήκες, πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα) για χρήση ως μια σύνοψη του θεωρητικού μέρους δίνοντας ένα απλό εισαγωγικό πλαίσιο για κάποιον που ενδιαφέρεται να ασχοληθεί με το θέμα. Από την άλλη πλευρά, με βάση ορισμένων ποσοτικών χαρακτηριστικών από άρθρα της βιβλιογραφίας επιχειρείται η σύγκριση διαφορετικών μεθοδολογιών παραγωγής μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει υπόψιν περιβαλλοντικά, τεχνικά και οικονομικά κριτήρια με την υποβοήθηση μεθόδων πολυκριτηριακής ανάλυσης (TOPSIS, behavioral TOPSIS) για την απεικόνιση διαφορετικών σεναρίων για την λήψη της βέλτιστης απόφασης για διαφορετικά επίπεδα ρίσκου και για διαφορετικής σημασίας στην πλειοψηφία των κριτηρίων. Ουσιαστικά, απεικονίζουν τις προσδοκίες και τις δυνατότητες του λήπτη της απόφασης, οι οποίες διαφέρουν αναλόγως.

Λέξεις-φράσεις

Μικροκρυσταλλική κυτταρίνη, Βιομάζα, Πολυκριτηριακή ανάλυση, Συμβατική μέθοδος, Καινοτόμες μέθοδοι, Παραγωγή, Βιο-οικονομία

Abstract

Microcrystalline cellulose (MCC) is a natural biopolymer with a wide range of applications, spanning from the food industry to pharmaceuticals, with its demand continuously increasing. The primary raw material for its production is lignocellulosic biomass of various types. Typically, the production process of microcrystalline cellulose involves the use of strong acids to depolymerize a portion of the cellulose. This cellulose is derived from the chemical and mechanical pretreatment of biomass. Of course, other methodologies have also been proposed, which allow for the reduction of the drawbacks of the conventional method at an industrial scale. These include techniques such as steam explosion, enzymatic hydrolysis, and reactive extrusion. In the context of exploring MCC production methods, a set of innovative approaches has also been identified, though they are mostly at the laboratory or pilot stage. These novel methods involve the use of ultrasound, microwaves, hydrothermal treatment, pulsed electric field (PEF), electron beam irradiation (EBI), and green solvents. To compare the different methods, two distinct approaches were followed. On the one hand, the methods were contrasted based on their qualitative characteristics (e.g., conditions, advantages, disadvantages) to provide a summary of the theoretical background, offering a simple introductory framework for those interested in the subject. On the other hand, a comparison of different MCC production methodologies was conducted based on specific quantitative characteristics extracted from literature. This process considers environmental, technical, and economic criteria, utilizing multi-criteria analysis methods (TOPSIS, behavioral TOPSIS) to visualize different scenarios for selecting the optimal decision. These scenarios consider varying levels of risk and differing priorities among most criteria. Essentially, they reflect the expectations and capabilities of the decision-maker, which vary accordingly.

Keywords

Microcrystalline cellulose, Biomass, Multicriteria analysis, Conventional method, Innovative methods, Production, Bioeconomy

Ευχαριστίες

Η αυτή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Διαπανεπιστημιακού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΔΠΜΣ) "Τεχνο-Οικονομικά Συστήματα" με τη συνεργασία της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών (ΗΜΜΥ) του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ) και του Τμήματος Βιομηχανικής Διοίκησης και Τεχνολογίας της Σχολής Ναυτιλίας & Βιομηχανίας του Πανεπιστημίου Πειραιώς. Στη μεταπτυχιακή μου εργασία για την κατάληξη αυτού του μεταπτυχιακού προγράμματος εργάστηκα υπό την επίβλεψη του καθηγητή του Πανεπιστημίου Πειραιώς και την συνεπίβλεψη του Δρ. Γεωργίου Γιακουμάκη, τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω για την καθοδήγησή τους ήταν καθοριστική για την ολοκλήρωση της τρέχουσας μεταπτυχιακής εργασίας και για την ευκαιρία την οποία μου έδωσαν να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα οι εφαρμογές του οποίου διεισδύουν σε ένα μεγάλο σύνολο των δραστηριοτήτων του σύγχρονου ανθρώπου.

Πίνακας περιεχομένων

1.0 Εισαγωγή.....	19
2.0 Λιγνοκυτταρινούχα Βιομάζα: Βασικοί πρώτοι πόροι.....	20
2.1 Ορισμός & Δομικά στοιχεία.....	20
2.2 Είδη λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας	21
2.3 Σύσταση διαφόρων μορφών μάζας.....	23
2.4 Μέθοδοι μηχανικής προεπεξεργασίας της βιομάζας	25
3.0 Μικροκρυσταλλική Κυτταρίνη (MCC) : Περιγραφή και πρόταση αξίας.....	27
3.1 Ορισμός και Ιστορία	27
3.2 Νομικές προδιαγραφές.....	28
3.2 Εφαρμογές	29
3.2.1 Βιομηχανία τροφίμων.....	29
3.2.2 Φαρμακευτική βιομηχανία	30
3.2.3 Προϊόντα υγιεινής και καλλυντικά.....	31
3.2.4 Διαχείριση αποβλήτων	31
3.2.5 Κατασκευαστικός τομέας	31
3.3 Περιγραφή αγοράς	32
3.4 Ενδιαφέρουσες μελέτες περίπτωσης.....	33
4.0 Μέθοδοι παραγωγής μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης.....	35
4.1 Κοινές βιομηχανικές μέθοδοι παραγωγής MCC	35
4.1.1 Όξινη υδρόλυση (Acid hydrolysis) & Συμβατική μέθοδος παραγωγής MCC	40
4.1.2 Αλκαλική επεξεργασία (Alkanification)	42
4.1.3 Λεύκανση (Bleaching).....	43
4.1.4 Έκρηξη ατμού (Steam explosion).....	44
4.1.5 Ενζυμική υδρόλυση (Enzymatic hydrolysis).....	45
4.1.6 Αντιδραστική εξώθηση (Reactive extrusion)	46
4.2 Καινοτόμες μέθοδοι παραγωγής MCC	49
4.2.1 Επεξεργασία με υπερήχους (Ultrasonification)	55
4.2.2 Υδροθερμική επεξεργασία (Hydrothermal treatment)	56
4.2.3 Επεξεργασία υποβοηθούμενη με μικροκύματα (Microwave-assisted treatment)	58
4.2.4 Παλλόμενο ηλεκτρικό φορτίο (Pulsed Electric Field-PEF)	59
4.1.5 Δέσμη ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (Electron Beam Irradiation-EBI)	61
4.2.6 Επεξεργασία με ιοντικά υγρά (Ionic liquids-IL).....	62
4.2.7 Χρήση Βαθέως ευτήκτων διαλυτ' 12ών (Deep Eutectic Solvent).....	63
4.2.8 Μέθοδος “Organosolv”	64

5.0 Σύγκριση μεθόδων και συζήτηση για μελλοντική έρευνα.....	67
5.1 Ποιοτική σύγκριση μεθόδων	67
5.1.1 Σύγκριση με βάση την σχέση της μεθόδου με την συμβατική	68
5.1.2 Σύγκριση με βάση χαρακτηριστικά κάθε μεθόδου	68
5.1.3 Σύγκριση με βάση τα ιδιαίτερα πλεονεκτήματα της καθεμιάς	69
5.1.4 Σύγκριση με βάση τους βασικούς προβληματισμούς για την κάθε μέθοδο	70
5.1.5 Χαρακτηριστικά ασφαλείας των χημικών ενώσεων και η μέθοδος που χρησιμοποιείται το καθένα	71
5.2 Ποσοτική σύγκριση μεθόδων	73
5.2.1 Περιγραφή μεθόδων	73
5.2.2 Προσδιορισμός εναλλακτικών μεθόδων	74
5.2.3 Προσδιορισμός κριτηρίων αξιολόγησης	77
5.2.4 Αξιολόγησης κάθε εναλλακτικής ξεχωριστά για κάθε κριτήριο	80
5.2.5 Απόδοση σχετικών βαρών	82
5.2.6 Αποτελέσματα από την ανάλυση	83
5.2.7 Ανάλυση για διαφορετικά βάρη	84
5.2.8 Συμπεράσματα και προτάσεις για την ποσοτική ανάλυση	87
5.3 Συζήτηση για μελλοντική έρευνα	88
6.0 Συμπεράσματα	91
7.0 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	92
8.0 Βιβλιογραφία	94
9.0 Παράρτημα	106
9.1 Περιβαλλοντικές εκπομπές από την παραγωγή της καθεμιάς από τις εισροές των διεργασιών	106
9.2 Επεξήγηση εικονογραμμάτων χημικού κινδύνου με βάση τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό για την Ασφάλεια και την Υγεία στην Εργασία	107

Πίνακας εικόνων

Εικόνα 1: Αναπαράσταση δομής κυτταρικού τοιχώματος φυτικού κυττάρου(κυτταρίνη-πράσινο, ημικυτταρίνη-καφέ και λιγνίνη-μπλε) [88]	20
Εικόνα 2: Άμορφη και κρυσταλλική περιοχή στην κυτταρίνη	20
Εικόνα 3: Απομονωμένη λιγνίνη [11]	21
Εικόνα 4: Ροές βιομάζας (για τις αγροκαλλιέργειες και την ξυλεία) στην EE27 για τα τελευταία ανανεωμένα δεδομένα (1.000 τόνους) [78]	22
Εικόνα 5: Διάφορα είδη βιομάζας: (1) καλαμπόκι, (2) μπαμπού, (3) μπαμπού, (3) άχυρα ρυζιού και (5) ζαχαροκάλαμο	23
Εικόνα 6: Βασικές ημερομηνίες στην ιστορία της MCC [8.29]	27
Εικόνα 7: Εμπορική συσκευασία διάθεσης της MCC Avicel PH101	27
Εικόνα 8: Φυστικοβούτυρο με μηδενικές θερμίδες με την MCC ως ένα από τα βασικά συστατικά του.....	29
Εικόνα 9: Ετικέτα αντι-αλλεργικού χαπιού με την MCC καταγεγραμμένη ως ένα από τα αδρανή συστατικά	30
Εικόνα 10: Βερνίκι νυχιών με την MCC να καταγράφεται ως ένα από τα συστατικά του ...	31
Εικόνα 11: Επικρατούσες εταιρείες στην αγορά της MCC	33
Εικόνα 12: SWEETWOOS PROJECT Logo [101].....	33
Εικόνα 13 : NBG Logo [102].....	34
Εικόνα 14: Εξωτερικού της μονάδας της "SWEETWOODS" στο Ταλλίν της Εσθονίας [101]:.....	34
Εικόνα 15: Εσωτερικό της μονάδας παραγωγής MCC στην Lappeenranta της Φινλανδίας [102].....	34
Εικόνα 16: Επεξεργασία βιομάζας με έκρηξη ατμού	44
Εικόνα 17:Παραγωγή Μικροκρυσταλλικής Κυτταρίνης με χρήση διεργασίας αντιδραστικής εξώθησης [87]	47
Εικόνα 18: Σχηματική αναπαράσταση σχετικά με τα κύρια φυσικοχημικά φαινόμενα που παρατηρούνται όταν ένα υγρό μέσο κατεργάζεται άμεσα ή έμμεσα με υπερήχους. [112] ...	55
Εικόνα 19: Λέβες βρασμού για την πραγματοποίηση της υδροθερμικής επεξεργασίας.....	56
Εικόνα 20: Μικροκύματα εντός του φούρνου	58
Εικόνα 21: Μονάδα για την παραγωγή παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου (P.E.F.).....	59
Εικόνα 22: Παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου EBI σε βιομάζα και το αποτέλεσμα εφαρμογής της στην βιομάζα [109].....	61
Εικόνα 23: Τύποι Ιοντικών Υγρών [59]	62
Εικόνα 24: Βαθέως Εύτηκτοι διαλύτες.....	63
Εικόνα 25: Απόδοση σχετικών βαρών.....	82
Εικόνα 26: Γεωγραφική κατανομή των διαθέσιμων ποσοτήτων υπολειμμάτων αγροκαλλιεργειών στην Ελλάδα (EUBIONET, 2002) [60].....	89
Εικόνα 27: Πρότυπο Business Model Canvas	90

Περιεχόμενοι Πίνακες

Πίνακας 1: Είδη και Σύσταση διαφόρων μορφών βιομάζας(που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή MCC) για τα 3 συστατικά της βιομάζας	24
Πίνακας 2: Τύποι ξηραντήρων για χρήση σε βιομάζα [116]	25
Πίνακας 3: Μέθοδος μείωσης μεγέθους βιομάζας [117].....	26
Πίνακας 4: Ιδιότητες της MCC, όπως ορίζονται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή	28
Πίνακας 5: Παραδείγματα Χρήσης της Μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης για διαφορετικά διατροφικά προϊόντα [10]	30
Πίνακας 6: Βασικά χαρακτηριστικά, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κοινών μεθόδων στην βιομηχανική πρακτική	35
Πίνακας 7: Παραγωγή MCC με την χρήση όξινης υδρόλυσης και η απαιτούμενη προεπεξεργασία για την παραγωγή αυτής	41
Πίνακας 8: Βασικά χαρακτηριστικά, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα καινοτόμων μεθόδων για την παραγωγή MCC	49
Πίνακας 9: Συντομογραφίες μεθόδων παραγωγής MCC	67
Πίνακας 10: Σύγκριση με βάση την σχέση της μεθόδου με την συμβατική.....	68
Πίνακας 11: Βασικά χαρακτηριστικά των μεθόδων πλην της συμβατικής με βάση την βιβλιογραφία	69
Πίνακας 12: Συγκριτικά πλεονεκτήματα κάθε μεθόδου.....	70
Πίνακας 13: Βασικοί προβληματισμοί ως προς την εφαρμογή της κάθε μεθόδου	71
Πίνακας 14: Ενδείξεις ασφαλείας για κάθε χημική ένωση με τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται [113]	72
Πίνακας 15: Παραδείγματα που θα χρησιμοποιηθούν για σύγκριση μεταξύ των μεθόδων παραγωγής MCC	75
Πίνακας 16: Σύσταση πρώτης ύλης των λιγνοκυτταρικών μορφών βιομάζας(με παρόμοια την πλειοψηφία των χαρακτηριστικών τους για την σύγκριση)	76
Πίνακας 17: Χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται σε κάθε μέθοδο παραγωγής MCC....	76
Πίνακας 18: Αναλυτική περιγραφή των διαφορετικών μεθόδων που συγκρίνονται	77
Πίνακας 19: Επιρροή των αποτελεσμάτων της LCA στα ορισμένα περιβαλλοντικά κριτήρια[7]	78
Πίνακας 20: Κόστος αγοράς πρώτων υλών	80
Πίνακας 21: Συνολική βαθμολογία με βάση τα περιβαλλοντικά κριτήρια	81
Πίνακας 22: Καθορισμός αριθμού βημάτων της κάθε διεργασίας.....	81
Πίνακας 23:Συνολική βαθμολογία με βάση τα τεχνικά κριτήρια	82
Πίνακας 24:Συνολική βαθμολογία με βάση τα οικονομικά κριτήρια	82
Πίνακας 25: Σχετική εγγύτητα για την περιβαλλοντική και τεχνική κατηγορία, καθώς και το οικονομικό κόστος ανά 1kg	83
Πίνακας 26: Περιβαλλοντικές εκπομπές από την παραγωγή της καθεμιάς από τις εισροές των διεργασιών (I)	106
Πίνακας 27:Περιβαλλοντικές εκπομπές από την παραγωγή της καθεμιάς από τις εισροές των διεργασιών (II).....	106
Πίνακας 28: Επεξήγηση εικονογραμμάτων χημικού κινδύνου με βάση τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό για την Ασφάλεια και την Υγεία στην εργασία [114]	107

Περιεχόμενα Διαγράμματα

Διάγραμμα 1: Ανάλυση επιπτώσεων της αγοράς της MCC σε αραχνοειδές διάγραμμα με το 1 να αντιπροσωπεύει το χαμηλό και το 5 το υψηλό [44].....	32
Διάγραμμα 2:Εφαρμογή της συμπεριφορικής TOPSIS για τις διαφορετικές κατηγορίες και διαφορετικά επίπεδα κινδύνου	84
Διάγραμμα 3: Απεικόνιση της προτιμότερης μεθόδου για παραγωγή MCC για διαφορετικά βάρη με την βοήθεια της γλώσσας προγραμματισμού R. Τα χρώματα αντιστοιχούν στα νούμερα των διαφορετικών μεθόδων	84
Διάγραμμα 4: Απεικόνιση του ποσοστού ανά επίπεδο κινδύνου στα διαφορετικά βάρη με βάση την εφαρμογή της συμπεριφορικής TOPSIS στο 2 ^ο επίπεδο της ανάλυσης.....	84
Διάγραμμα 5: Απεικόνιση του ποσοστού ανά επίπεδο κινδύνου στα διαφορετικά βάρη με βάση την εφαρμογή της συμπεριφορικής TOPSIS στο 1 ^ο επίπεδο της ανάλυσης από τεχνικής απόψεως.	86
Διάγραμμα 6: Απεικόνιση της προτιμότερης μεθόδου για παραγωγή MCC για διαφορετικά βάρη με την βοήθεια της γλώσσας προγραμματισμού R. Τα χρώματα αντιστοιχούν στα νούμερα των διαφορετικών μεθόδων	86

Περιεχόμενα Διαγράμματα ροής

Διάγραμμα ροής 1: Η συμβατική διαδικασία παραγωγής MCC [50]	41
Διάγραμμα ροής 2: Διαδικασία παραγωγής MCC ακολουθώντας την τυπική μέθοδο με την προσθήκη βήματος αλκαλικής επεξεργασίας υποβοηθούμενης με έκρηξη ατμού [34].	45
Διάγραμμα ροής 3: Διαδικασία παραγωγής MCC από "sweet sorghum" με συνδυασμό όξινης υδρόλυσης και ενζυμικής υδρόλυσης [45].	46
Διάγραμμα ροής 4: Σύγκριση αποτελεσμάτων απομόνωσης της κυτταρίνης με την χρήση συμβατικής επεξεργασίας και με υπερήχους στην αλκαλικής επεξεργασίας από φλοιούς φρούτων [14].	56
Διάγραμμα ροής 5: Διαδικασίες για την παραγωγή MCC με ή χωρίς μια 2 ^η αλκαλική επεξεργασία υποβοηθούμενη με υδροθερμική επεξεργασία [68]	57
Διάγραμμα ροής 6: Διαδικασία παραγωγής MCC από απόβλητα τσαγιού υποβοηθούμενη με μικροκύματα [13]	59
Διάγραμμα ροής 7: Διαδικασία παραγωγής MCC από απόβλητα από παραγωγή κρασιού από παντζάρια [52]	60
Διάγραμμα ροής 8: Διαδικασία παραγωγής MCC από ορεινή ερυθρελάτη με μια μέθοδο διπλού αποπολυμερισμού πολτού κυτταρίνης (ακτινοβολήση με EBI και ενζυμική επεξεργασία) [105].	61
Διάγραμμα ροής 9: Διαδικασία παραγωγής MCC από προεπεξεργασμένες ίνες "kenaf" με την χρήση της τυπικής διεργασίας [18]	64
Διάγραμμα ροής 10 : Παραγωγή MCC από άχυρο ρυζιού με την χρήση της μεθόδου Organosolv [86].	65
Διάγραμμα ροής 11: Διαδικασία παραγωγής MCC από ξύλο πεύκης με την χρήση μεθόδου Organosolv με καταλύτη.	65

Πίνακας εξισώσεων

Εξίσωση 1: Combination of time and technology readiness (άξονας x)	87
Εξίσωση 2: Combination of Lignin & Hemicellulose removal and Complexity (άξονας y)	87

Επεξήγηση συντομογραφιών

MCC(Microcrystalline cellulose):	PM ₁₀ : Λεπτά σωματίδια μικρότερα των
Μικροκρυσταλλική Κυτταρίνη	10μm [95]
Π.Υ. : Πρώτη Ύλη	T: Θερμοκρασία
DP(Degree of polymerization): Βαθμός	t: Χρόνος
Πολυμερισμού	v/v: Όγκος κατ' όγκο
E.E.: Ευρωπαϊκή Ένωση	w/w: Βάρος κατά βάρος
VOCs (Volatile organic compounds):	w/v: Βάρος κατ' όγκο
Πτητικές οργανικές ενώσεις	

Ονομασία χημικών ενώσεων και ιόντων

NaOH: Υδροξείδιο του νατρίου	CH ₃ COOH: οξικό οξύ
HCl: Υδροχλώριο	H ₂ O: νερό
H ₂ SO ₄ : Θεικό οξύ	NO _x : Οξείδιο του αζώτου
H ₂ O ₂ : Υπεροξείδιο του υδρογόνου	N ₂ O: Διοξείδιο του αζώτου
Cl ₂ : Χλώριο	SO _x : Οξείδιο του θείου
Cl ₂ O: Μονοξείδιο του διχλωρίου	CO ₂ : Διοξείδιο του άνθρακα
NaOCl ₂ : Υποχλωριώδες νάτριο	CO: Μονοξείδιο του άνθρακα
Na ₂ CO ₃ : Ανθρακικό νάτριο	CH ₄ : Μεθάνιο
H ⁺ :Κατιόν υδρογόνου	NaCl: Χλωριούχο νάτριο
OH ⁻ : Υδροξείδιο	CH ₃ CH ₂ OH: Αιθανόλη

1.0 Εισαγωγή

Στη σημερινή εποχή γίνεται ολοένα και πιο επίκαιρο το αίτημα για βελτιστοποίηση των παραδοσιακών διεργασιών με σκοπό την αύξηση της απόδοσής τους, αλλά και ταυτόχρονα την εξοικονόμηση πόρων από τους συμμετέχοντες στην πραγματοποίησή τους. Οι λόγοι που καθιστούν την ανάγκη αυτή είναι τόσο οικονομικοί, όσο και περιβαλλοντικοί για την μείωση των αποβλήτων και την χρήση πιο φιλικών στο περιβάλλον ουσιών. Για αυτόν τον λόγο θα ήταν ενδιαφέρον η ανάλυση των πιθανών μεθόδων παραγωγής μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης(MCC) από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα από τις πιο κοινές μεθόδους της βιομηχανίας, μέχρι και τις πιο καινοτόμες.

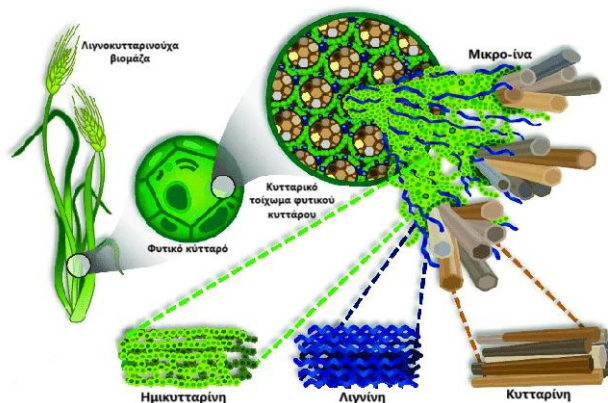
Η σύγκριση μεταξύ των μεθόδων γίνεται σε δύο επίπεδα. Σε πρώτο επίπεδο, γίνεται μια ποιοτική σύγκριση μεταξύ των μεθόδων με βάση τα χαρακτηριστικά των μεθόδων και των βασικών χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται. Σε δεύτερο επίπεδο, επιχειρείται να συγκριθούν μεταξύ προσέγγιση στο πρόβλημα της επιλογής μεταξύ μιας συμβατικής μεθόδου και δύο καινοτόμων μεθόδων παραγωγής MCC. Ο ακρογωνιαίος λίθος αυτής της μελέτης είναι η χρήση της πολυκριτήριας μεθόδου TOPSIS σε πρώτο επίπεδο για τις περιβαλλοντικές και τεχνικές κατηγορίες με τα βάρη που προέρχονται από το άρθρο των Teh et al. (7) . Σε ένα επόμενο επίπεδο, αφού κάθε μέθοδος έχει ενταχθεί από την καλύτερη προς τη χειρότερη για τις κατηγορίες, εφαρμόζεται συμπεριφορική TOPSIS στα αποτελέσματα με διαφορετικά επίπεδα διαχείρισης κινδύνου. Η συμπεριφορική TOPSIS διεξάγεται για διαφορετικά επίπεδα διαχείρισης ρίσκου, από πολύ συντηρητικό έως πολύ επικίνδυνο για τον υπεύθυνο λήψης αποφάσεων. Αυτή η ανάλυση ευαισθησίας επιτρέπει στον υπεύθυνο λήψης αποφάσεων να επιλέξει μια βέλτιστη μέθοδο για την παραγωγή MCC από λιγνοκυτταρινική βιομάζα. Τέλος, εφαρμόζεται συμπεριφορική TOPSIS στα δεδομένα ανάλυσης στο 2^ο επίπεδο της ανάλυσης και για τα δεδομένα της τεχνικής ανάλυσης από το 1^ο επίπεδο και δοκιμάζεται η δοκιμή διαφορετικών σεναρίων τοποθέτησης βαρών για κάθε περίπτωση.

2.0 Λιγνοκυτταρινούχα Βιομάζα: Βασικοί πρώτοι πόροι

2.1 Ορισμός & Δομικά στοιχεία

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα(lignocellulosic biomass)

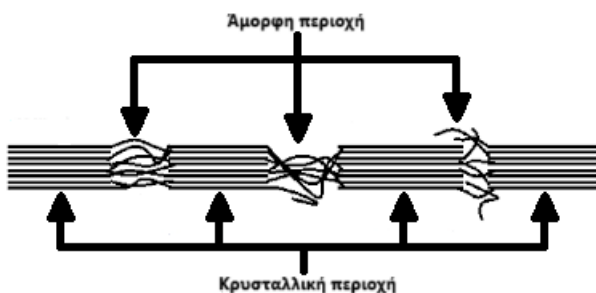
αποτελεί την πιο υποσχόμενη πηγή για την παραγωγή κυτταρίνης (και των παραγώγων της) με μια μεγάλη και σταθερή παροχή της [1]. Αναλύοντας την δομή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας μπορεί να προκύψει πως αποτελείται από 3 είδη μακρομορίων, τα οποία είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη



Εικόνα 1: Αναπαράσταση δομής κυτταρικού τοιχώματος φυτικού κυττάρου(κυτταρίνη-πράσινο, ημικυτταρίνη-καφέ και λιγνίνη-μπλε) [88]

και η λιγνίνη. Από αυτά τα 3 μακρομόρια στην τρέχουσα μεταπτυχιακή εργασία σκοπός είναι η αξιοποίηση της κυτταρίνης με την παράλληλη την βέλτιστη δυνατή απομόνωση των υπολοίπων για την παραγωγή της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης. Για την καλύτερη κατανόηση της παραγόμενου προϊόντος θα ήταν ενδιαφέρουσα η ανάλυση των δομικών λίθων της βιομάζας που προαναφέρθηκαν. Αυτές οι δομικές λίθοι της βιομάζας με βάση την σειρά εντοπισμού τους στην λιγνοκυτταρική βιομάζα είναι οι ακόλουθες :

Η κυτταρίνη(cellulose) συνιστά το πιο συχνά εντοπισμένο μακρομόριο του κυτταρικού φυτικού τοιχώματος κυττάρου με αρκετά θετικά χαρακτηριστικά, όπως η χαμηλή πυκνότητα της, φιλικό στο περιβάλλον χαρακτήρα και ενδιαφέρουσες μηχανικές ιδιότητες. Οι αλυσίδες κυτταρίνης συνενώνονται μεταξύ τους για τον



Εικόνα 2: Άμορφη και κρυσταλλική περιοχή στην κυτταρίνη

σηματισμό μικροϊνών και κατόπιν ινών κυτταρίνης. Οι αλυσίδες αυτές ,όπως οργανώνονται στο χώρο μέσα από τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου εντός της μικροϊνας και ανάλογα, αν η αλυσίδα είναι «ευθεία» και «οργανωμένη» καλείται κρυσταλλική κυτταρίνη, ενώ αν οι ίνες έχουν πιο «ανοργάνωτη» δομή καλούνται άμορφη κυτταρίνη [27, 89]. Η κρυσταλλική κυτταρίνη χαρακτηρίζεται για την υψηλότερη θερμική σταθερότητά της σε σχέση με τα άλλα

άμορφα συστατικά της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας (άμορφη κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη). Με άλλα λόγια, υψηλότερη θερμική σταθερότητα της κρυσταλλικής κυτταρίνης ισοδυναμεί με υψηλότερη θερμοκρασία αποδόμησης [13]. Τέλος, εφόσον απομονωθεί η κυτταρίνη, διακρίνεται για τον άγευστο, υδρόφοβο, άοσμο, ανανεώσιμο και βιοδιασπώμενο χαρακτήρα της [8]. Από την κυτταρίνη μπορούν να ληφθούν ορισμένα χρήσιμα προϊόντα μέσω του αποπολυμερισμού της, όπως η μικροκρυσταλλική και η νανοκρυσταλλική κυτταρίνη.

Η ημικυτταρίνη(hemicellulose) απαρτίζει το 20-50% της λιγνοκυτταρικής βιομάζας. Πρακτικά, η ημικυτταρίνη αποτελεί ένα μακρομόριο με μικρότερο μοριακό βάρος από την κυτταρίνη και με κοντές πλευρικές αλυσίδες, οι οποίες υδρολύονται πιο εύκολα. Οι ημικυτταρίνες χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με τον τύπο των μικρότερων μορίων που αποτελούν, γεγονός που οδηγεί στην ανάγκη διαφορετικής αντιμετώπισης της κάθε βιομάζας για την απομόνωση της κυτταρίνης. Για παράδειγμα, από την μια η ημικυτταρίνη γεωργικής προέλευσης εξάγεται εύκολα σε όξινο ή βασικό περιβάλλον, ενώ αυτή από τη ξυλεία απαιτεί ισχυρότερο βασικό περιβάλλον [89].

Η λιγνίνη(lignin) αποτελεί το τρίτο πιο συχνό μακρομόριο στην λιγνοκυτταρική βιομάζα λαμβάνοντας τον ρόλο της «κόλλας» μεταξύ των υπόλοιπων συστατικών της, γεγονός που την καθιστά μη διαλυτή στο νερό [89]. Από την λιγνίνη μπορούν να ληφθούν ορισμένα χρήσιμα προϊόντα, όπως η ανθρακικόνη. Η ουσία αυτή διαθέτει αντιφλεμονώδεις, αντιμηκυτιακές και αντιβακτηριακές ιδιότητες [41,115].



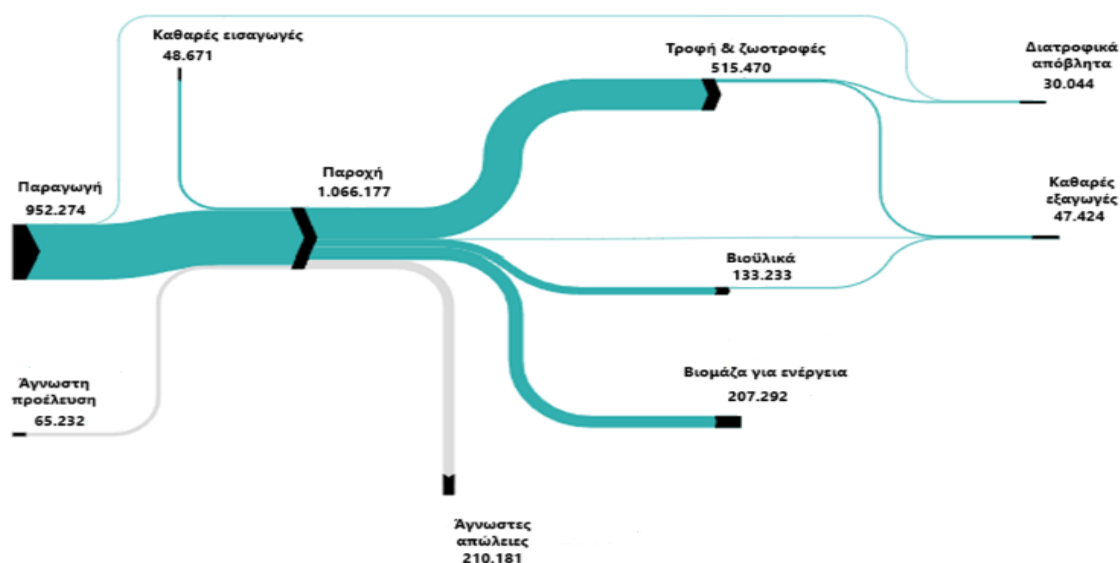
Εικόνα 3: Απομονωμένη λιγνίνη [11]

2.2 Είδη λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα μπορεί να υποδιαιρεθεί σε δύο βασικές κατηγορίες τις βιομάζες βασιζόμενες στο ξύλο («wood biomass») και μη βασιζόμενες στο ξύλο («non-wood biomass») [1, 12].

Από την μια πλευρά, οι βιομάζες βασιζόμενες στο ξύλο αποτελούσαν την κύρια πηγή κυτταρινικού πολτού τον προηγούμενο αιώνα. Η μορφή αυτή βιομάζας υποστηρίζεται ,από τον μεγάλο όγκο αυτής που παράγεται παγκοσμίως. Για παράδειγμα, στην ευρωπαϊκή ήπειρο εντοπίζονται 2,15 εκατομμύρια τετραγωνικά χιλιόμετρα δασών(30% του συνόλου) το 2000 [5]. Παρ' όλα αυτά, η χρήση της ξυλείας ως πηγή MCC δημιουργεί προβληματισμούς, όσον αφορά την αποψίλωση των δασών και την καταστροφή των οικοσυστημάτων [12].

Από την άλλη πλευρά, οι βιομάζες μη βασισόμενες στο ξύλο περιλαμβάνουν αγροδιατροφικά απόβλητα και βιομηχανικά απόβλητα [1]. Σε αντίθεση με την βιομάζα βασισμένη στην ξυλεία που απαιτεί την αποψίλωση των δασών, η αξιοποίηση της μη βασισόμενης στην ξυλεία είναι μια πιο βιώσιμη μέθοδος, μιας και χρησιμοποιούνται απόβλητα, τα οποία αλλιώς θα αποβάλλονταν. Για παράδειγμα, το 2000 υπολογιζόταν πως στην Ελλάδα παράγονταν κάθε χρόνο 3.825 τόνοι υπολειμμάτων αγροκαλλιέργειών με τις κύριες καλλιέργειες να εξυπηρετούν την παραγωγή ρυζιού, βαμβακιού, καλαμποκιού, φρούτων, σπορέλαιο και προϊόντων της ελιάς [60]. Μια πιθανή αξιοποίηση των προαναφερόμενων αποβλήτων θα μπορούσε να ενισχύσει και την οικονομία των επαρχιακών περιοχών που βασίζονται στις αγροτικές δραστηριότητες προσφέροντας μια φιλική στο περιβάλλον εναλλακτική στην αξιοποίησή τους. Έχει διαπιστωθεί πως αυτή η μορφή βιομάζας αποτελεί την κύρια πηγή για την παραγωγή μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης από έρευνα αγοράς στη σύγχρονη εποχή. Μάλιστα, το 67,1% της MCC προέρχεται από βιομάζα μη βασισμένη σε ξυλεία στην εποχή μας [44].



Εικόνα 4: Ροές βιομάζας (για τις αγροκαλλιέργειες και την ξυλεία) στην ΕΕ27 για τα τελευταία ανανεωμένα δεδομένα (1.000 τόνους) [78]

Βλέποντας το παραπάνω διάγραμμα, μπορεί να διαπιστωθεί πως η δυναμική αξιοποίησης των αγροδιατροφικών αποβλήτων και της ξυλείας με σκοπό την παραγωγή MCC είναι αρκετά σημαντική σε επίπεδο Ε.Ε. σε εναλλακτικές πέρα ως προς την πιο αποδοτική αξιοποίηση της βιομάζας. Αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί αν θεωρήσουμε την μικροκρυσταλλική κυτταρίνη ως ένα βιολικό, η τιμή της ποσότητας των οποίων

σημειώνεται πως υποτιμάται από την έρευνα και περιλαμβάνει κυρίως αυτά που προέρχονται από την ξυλεία [78].

2.3 Σύσταση διαφόρων μορφών μάζας

Αφού αναλύθηκε η δομή και τα είδη της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας στα προηγούμενα υποκεφάλαια, θα ήταν ενδιαφέρον να αναφερθούν ορισμένες μορφές βιομάζας, οι οποίες θα αποτελέσουν αντικείμενο επεξεργασίας στα παραδείγματα των κεφαλαίων που ακολουθούν με απώτερο σκοπό την παραγωγή μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης από διαφορετικές μεθόδους. Τυπικά τα απόβλητα λιγνοκυτταρινικής βιομάζας κατά 40-55% από κυτταρίνη, 25-50% ημικυτταρίνη και 10-40% λιγνίνη.



Εικόνα 5: Διάφορα είδη βιομάζας: (1) καλαμπόκι, (2) μπαμπού, (3) μπαμπού, (3) άχυρα ρυζιού και (5) ζαχαροκάλαμο

Στον πίνακα που ακολουθεί επιχειρείται να αναλυθούν ορισμένες μορφές βιομάζας, οι οποίες είτε εντοπίστηκαν στα παραδείγματα παραγωγής της MCC με βάση τις διαφορετικές μεθόδους που μελετώνται της βιβλιογραφίας, είτε αποτελούν χαρακτηριστικές μορφές βιομάζας για την ελληνική επικράτεια. Η καθεμιά μορφή βιομάζας αναλύεται ως προς τα βασικά της μακρομόρια, η κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και η λιγνίνη. Ταυτόχρονα, ορίζεται και ο τύπος της βιομάζας, είτε «Non-wood» μη βασισμένες στην ξυλεία, είτε «Wood» βασισμένες στην ξυλεία.

Πίνακας 1: Είδη και Σύσταση διαφόρων μορφών βιομάζας(που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή MCC) για τα 3 συστατικά της βιομάζας

Μορφές βιομάζας	Είδη βιομάζας	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Λιγνίνη	Πηγές
Βαμβάκι	Non-wood	93%	3%	-	[51]
Κοτσάνι βαμβακιού	Non-wood	75,5%	19,3%	0,94%	[8]
Άξονας καλαμποκιού	Non-wood	45,01%	33,12%	13,8%	[1]
Πριονίδι μπαμπού	Wood	41%	26,5%	25,3%	[42]
Πριονίδι ξύλου πεύκου	Wood	47,6%	28%	26,4%	[73]
Βιομηχανικά απόβλητα πιπεριάς	Non-wood	39,8%	12.2%	25,1%	[68]
Άχυρο από φυτό ρυζιού	Non-wood	36,5%	38%	22%	[1]
Απόβλητα από μαύρο τσάι	Non-wood	46%	24%	17,2%	[13]
Φλούδες σόγιας	Non-wood	29-51%	10-25%	1-4%	[23]
Ζαχαροκάλαμο	Non-wood	46%	24%	17,2%	[41]
Ξύλο ευκαλύπτου	Wood	41%	15%	27%	[84]
Ίνα στελέχους ελιάς	Wood	39,4%	24,2%	14%	[58]
Ίνες φυτού “kenaf”	Non-wood	56-64%	21-35%	8-14%	[18]
Γρασίδι “kans”	Non-wood	48,23%	32,01%	17,09%	[34]

2.4 Μέθοδοι μηχανικής προεπεξεργασίας της βιομάζας

Για να μπορέσει να υποστεί την μετέπειτα επεξεργασία για την παραγωγή της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης θεωρείται απαραίτητη μια προηγούμενη διαδικασία αλλαγής της μορφολογίας και της δομής της πρώτης ύλης. Πιο συγκεκριμένα, με βάση την συμβατική μέθοδο, συνήθως, οι πιο συχνές διεργασίες προεπεξεργασίας είναι η ξήρανση και η μείωση του μεγέθους της βιομάζας [50].

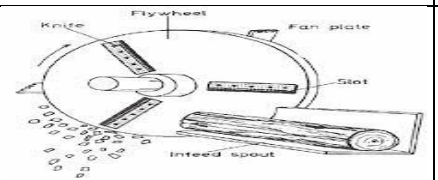
Ως ξήρανση περιγράφεται κοινώς ως η διαδικασία απομάκρυνσης υγρασίας για την παραλαβή ενός στερεού προϊόντος. Κάποιες από τις μεθόδους που εντοπίζονται είναι οι ακόλουθες.

Πίνακας 2: Τύποι ξηραντήρων για χρήση σε βιομάζα [116]

Απεικόνιση ξηραντήρα	Ονομασία μεθόδου	Χαρακτηριστικά
	Δισκοειδής ξηραντήρας (Tray Dryer)	1 Κατατάσσονται στην κατηγορία διαλείποντος έργου. 2 Μπορούν να ξηράνουν σχεδόν τα πάντα. 3 Απαιτείται φόρτωση και εκφόρτωση. 4 Υψηλό κόστος λειτουργίας
	Ξηραντήρας ξεκασμού (Spray Drying)	1. Γρήγορη ξήρανση (σε δευτερόλεπτα) με την ανάμειξη με αέρα. 2. Το αποξηραμένο προϊόν διαχωρίζεται με την χρήση κυκλώνων ή φίλτρων. 3. Κατάλληλος για θερμοευαίσθητα υλικά.
	Ηλιακός ξηραντήρας σήραγγας (Solar Tunnel Drying)	1 Συνεχόμενη μέθοδος 2 Σε θερμοκρασία δωματίου 3 Αποτελούνται από έναν επίπεδο συλλέκτη, ο οποίος είναι καλυμμένος με πλαστικό φύλλο.

Η διαδικασία της μείωσης του μεγέθους αποτελεί την πιο ενεργοβόρα και ακριβή διεργασία σε διαδικασίες επεξεργασίας βιομάζας για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων και καθορίζει το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων που θα επεξεργαστούν μετέπειτα. Ορισμένες ενδιαφέρουσες περιπτώσεις μέσων για την μείωση μεγέθους που αξίζουν να αναφερθούν.

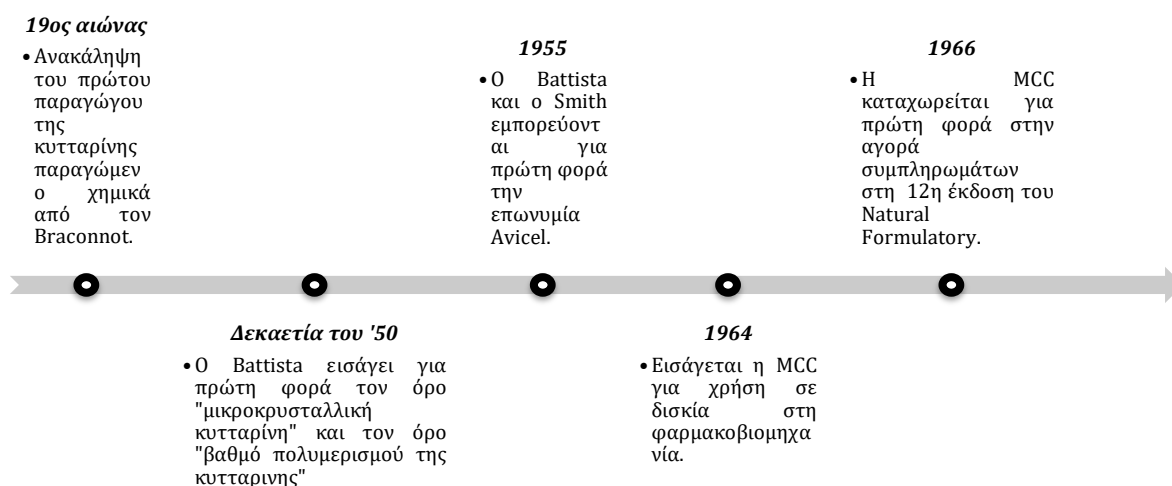
Πίνακας 3: Μέθοδος μείωσης μεγέθους βιομάζας [117]

ΑΠΕΙΚΟΝΗΣΗ	ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΜΕΘΟΔΟΥ	ΕΠΕΞΗΓΗΣΗ
	Σφαιρόμυλοι (Hammer mills)	• Η μείωση του μεγέθους γίνεται με τον θρυμματισμό της βιομάζας από κινούμενα ή σταθερά σφυριά, τα οποία είναι προσαρμοσμένα σε έναν περιστρεφόμενο άξονα. • Απαιτεί βιομάζα με υγρασία μικρότερη από 20%, γιατί η μεγαλύτερη υγρασία επηρεάζει την απόδοσή του.
	Τρίφτες κυλίνδρων (Tub grinders)	• Η μείωση του μεγέθους γίνεται με την επαφή της βιομάζας με τα σφυριά. • Παρόμοια δομή με αυτή των σφαιρόμυλων με την με μια μεγάλη κυκλική δεξαμενή.
    	Μύλοι με μαχαίρια (Knife mills)	• Η μείωση του μεγέθους γίνεται παρόμοια με τους σφαιρόμυλους με την διαφορά πως αντί για σφυριά υπάρχει ένα σύνολο μαχαίρια.
	Δίσκοι και κύλινδροι θρυμματισμού (Disk and drum chippers)	• Η μείωση του μεγέθους γίνεται με την χρήση των δίσκων και των κυλίνδρων για τον θρυμματισμό της βιομάζας.

3.0 Μικροκρυσταλλική Κυτταρίνη (MCC) : Περιγραφή και πρόταση αξίας

3.1 Ορισμός και Ιστορία

Η μικροκρυσταλλική κυτταρίνη(*Microcrystalline cellulose-MCC*) αποτελεί μια φυσικά παραγόμενη ουσία αποκτώμενη από καθαρισμένη και μερικώς αποπολυμερισμένη κυτταρίνη. Από πλευράς ιδιοτήτων, η MCC μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα λευκό, άγευστο, μη τοξικό βιοπολυμερές [11] με μέση διάμετρο 50-500μm και μέσο μήκος μεγαλύτερο από 1μm [56]. Συμβατικά, η Μικροκρυσταλλική Κυτταρίνη παράγεται με την χρήση μεγάλων ποσοτήτων ανόργανων οξέων, τα οποία υδρολύουν πιο εύκολα τις άμορφες περιοχές σε σχέση με τις κρυσταλλικές περιοχές. Αυτό οδηγεί στον υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας της με τιμές που κυμαίνονται από 55-80%.



Εικόνα 6: Βασικές ημερομηνίες στην ιστορία της MCC [8.29]



Εικόνα 7: Εμπορική συσκευασία διάθεσης της MCC Avicel PH101

Συνήθως, η MCC μπορεί να εντοπιστεί σε 2 μορφές, είτε σε μορφή σκόνης (**"Powdered MCC"**), είτε σε μορφή κολλοειδούς διαλύματος (**"Colloidal MCC"**). Ο τύπος της MCC που παράγεται εξαρτάται από την επεξεργασία που υπόκειται ο πολτός της υδρολυμένης κυτταρίνης. Από την μια πλευρά η σκόνη παράγεται με την μετέπειτα εξουδετέρωση, πλύσιμο και ξήρανση του υδρολυμένου πολτού. Από την άλλη πλευρά, το κολλοειδές παράγεται με την υποβολή του υδρολυμένου πολτού σε μηχανική επεξεργασία και με την μετέπειτα επεξεργασία τους με υδατικά ή άλλα μέσα [51].

3.2 Νομικές προδιαγραφές

Για να μπορέσει να οριστεί η τρέχουσα ουσία σε σχέση με άλλες μορφές κυτταρίνης είναι απαραίτητη η τυποποίηση των ορίων εντός των οποίων εντοπίζεται. Σε αυτήν την προσπάθεια, έχουν γίνει ορισμένες προσπάθειες από πλευράς διεθνών οργανισμών και κρατών με απώτερο σκοπό την τυποποίηση της εντός των ορίων τους για την διασφάλιση της ποιότητας της. Για αυτό το κεφάλαιο, ήταν ενδιαφέρουσα η διερεύνηση των προσπαθειών της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τον ορισμό της υπό διερεύνηση ουσία, προσπάθειες οι οποίες περνάνε και στην καθημερινότητα των πολιτών της Ελλάδας, ως ένα από τα μέλη της.

Η πρώτη αναφορά στην «Μικροκρυσταλλική κυτταρίνη» γίνεται από την Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (Ιούλιο του 1977) υπό το πινάκα «Γαλακτωματοποιητές, σταθεροποιητές, πυκνωτικά και πηκτωματοποιητές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε τρόφιμα» (Emulsifiers, stabilizers, thickeners and gelling agents which may be used in Foodstuffs) με τον κωδικό E 460 [96]. Οι πιο πρόσφατες προσπάθειες Κανονισμών της Ε.Ε. με αριθμό 231/2012 στην οποία ορίστηκαν τα βασικά χαρακτηριστικά της στο πλαίσιο προσδιορισμού των προδιαγραφών των προσθέτων τροφίμων [97], ενώ και η τελευταία αναθεώρηση των προδιαγραφών γίνεται με τον κανονισμό με αριθμό 75/2018 [98] με την αναθεώρηση των προδιαγραφών για την διαλυτότητα της. Από το σύνολο αυτής της νομοθεσίας μπορούν να προκύψουν οι προδιαγραφές του επόμενου πίνακα.

Πίνακας 4: Ιδιότητες της MCC, όπως ορίζονται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΗ
Κοκκομετρικός βαθμός	Τουλάχιστον 5 μ m (Μέγιστη αναλογία σωματιδίων >5 μ m = 10%)
Ph	5-7,5 (για το υπερκείμενο υγρό)
Μοριακό βάρος	~36.000
Βαθμός πολυμερισμού (DP)	>=400
Διαλυτότητα	Αδιάλυτη σε νερό, αιθανόλη, αιθέρα και αραιά ανόργανα οξέα. Πρακτικά αδιάλυτη ή αδιάλυτη σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (συγκέντρωση: 50 g NaOH/L).
Καρβοξύλια	1 % κατ' ανώτατο όριο
Αρσενικό (As)	3 mg/kg κατ' ανώτατο όριο
Μόλυβδος (Mo)	2 mg/kg κατ' ανώτατο όριο
Υδράργυρος (Hg)	1 mg/kg κατ' ανώτατο όριο

3.2 Εφαρμογές

Η μικροκρυσταλλική κυτταρίνη(MCC) παρουσιάζει μια πληθώρα εφαρμογών, οι οποίες μπορούν να εντοπιστούν: από τον χώρο της διατροφής, της φαρμακευτικής και γενικότερα στην βιομηχανία [9,11]. Η πιο αναλυτική καταγραφή των εφαρμογών της σε προϊόντα που επηρεάζουν την καθημερινότητα των ανθρώπων θα ήταν χρήσιμη για την υποστήριξη της ανάγκης καταγραφής των μεθόδων για την παραγωγής της.

3.2.1 Βιομηχανία τροφίμων

Στην βιομηχανία τροφίμων, η MCC μπορεί να εφαρμοστεί, είτε στην συσκευασία των τροφίμων, είτε ως πρόσθετο σε διατροφικά προϊόντα.

α. Χρήση στη συσκευασία τροφίμων

Η μικροκρυσταλλική κυτταρίνη αξιοποιείται στην ως φιλμ με βάση την μικροκρυσταλλική κυτταρίνη στην συσκευασία των τροφίμων, λόγω του χαρακτήρα της ως ένα βιοδιασπώμενο υλικό. Ταυτόχρονα, έχει μελετηθεί η ενσωμάτωση αιθέριων ελαίων στην MCC με σκοπό την αποτροπή ανάπτυξης μικροοργανισμών και την παράταση της διάρκειας ζωής των τροφίμων [10].

β. Πρόσθετο σε διατροφικά προϊόντα



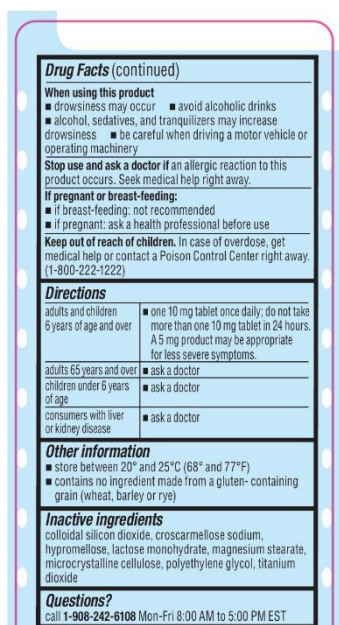
Εικόνα 8: Φυστικοβούτυρο με μηδενικές θερμίδες με την MCC ως ένα από τα βασικά συστατικά του [10].

Η εφαρμογή της ως πρόσθετο σε μια πληθώρα διατροφικών προϊόντων(π.χ. ψωμί, λουκάνικα) είναι μια ενδιαφέρουσα χρήση της ως υποκατάστατο λιπών. Η χρήση ως υποκατάστατο βελτιώνει τις μηχανικές, ρεολογικές ιδιότητες των εν λόγω προϊόντων με τη ταυτόχρονη μείωση των περιεχόμενων θερμιδικού περιεχομένου [35]. Ταυτόχρονα, αξιοποιείται για τη βελτίωση του ιξώδους και για τη σταθεροποίηση γαλακτωμάτων

Πίνακας 5: Παραδείγματα Χρήσης της Μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης για διαφορετικά διατροφικά προϊόντα [10]

Κατηγορίες προϊόντων	Παράδειγμα Χρήσης της Μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης
Είδη αρτοποιίας & ζαχαροπλαστικής	Αντικατάσταση της σε συνδυασμό με ελαιοκράμβη του φοινικέλαιου ως λίπος προσφέροντας την ίδια γεύση και υφή με βελτιωμένη ελαστικότητα.
Γαλακτοκομικά είδη	Προσθήκη MCC χαμηλού ιξώδους σε κρέμες ως σταθεροποιητές, ώστε να μην χωρίζεται το γαλάκτωμα στην αποθήκη σε υψηλές θερμοκρασίες.
Αλλαντικά	Αντικατάσταση λιπών βελτιώνοντας την υφή, την διατήρηση της υγρασίας και της γεύσης τους, ενώ μειώνεται η μαλακότητα τους.
Σάλτσες και ντρέσινγκς	Προσθήκη σε χαμηλών λιπαρών μαγιονέζα κολλοειδούς MCC μέσου ιξώδους, προσφέροντας βελτιωμένη δομή και απαλή πηχτή υφή.

3.2.2 Φαρμακευτική βιομηχανία



Εικόνα 9: Ετικέτα αντι-αλλεργικού χαπιού με την MCC καταγεγραμμένη ως ένα από τα αδρανή συστατικά

Η αξιοποίηση της MCC σε φαρμακευτικά προϊόντα είναι μια δραστηριότητα, η οποία καταλαμβάνει ένα πολύ σημαντικό ποσοστό της αγοράς αυτής φθάνοντας στο 34,7% το 2024. Η MCC έχει δείξει πως αποτελεί αρκετά αξιόλογη ουσία για την κατασκευή δισκίων φαρμάκων χάριν στην χαμηλή δραστηριότητα και την ικανότητά της για συμπίεση σε χαμηλές πιέσεις χωρίς την ανάγκη για προσθήκη συνδετικών και πληρωτικών υλικών. Συγχρόνως, εξασφαλίζεται η μακροχρόνια σταθερότητα και υψηλή ποιότητα των φαρμάκων με αποτέλεσμα την παραγωγή δισκίων με ελεγχόμενη αποδέσμευση και με βέλτιστη την απόδοση του φαρμάκου [16, 44]. Αναζητώντας και ορισμένες μελέτες περίπτωσης εντοπίζουμε από την πηγή (Nsor-Atindana et al, 2017), πως είναι δυνατόν να γίνει χρήση μήτρας MCC για ενθυλάκωση βακτηρίων για την διασφάλιση της μεταφοράς στο παχύ έντερο [35].

3.2.3 Προϊόντα υγιεινής και καλλυντικά

Η βιομηχανία των καλλυντικών(cosmetics) και προσωπικής υγιεινής ,σε μια προσπάθεια να προσεγγίσει πιο βιώσιμες εναλλακτικές σε σχέση με το παρελθόν, έχει διερευνήσει τη δυνατότητα για προσθήκη της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης σε αυτά τα προϊόντα. Πιο αναλυτικά, σε προϊόντα, όπως βερνίκια νυχιών και οδοντόκρεμες, τοποθετούνται μικροσφαιρίδια (microbeads) ως παράγοντες καθαρισμού ή απολέπισης. Τα μικροσφαιρίδια αυτά αντί να παρασκευάζεται από συμβατικά πολυμερή(π.χ. πολυεθυλένιο-



Εικόνα 10: Βερνίκια νυχιών με την MCC να καταγράφεται ως ένα από τα συστατικά του

polyethelene), τα οποία όταν απορρίπτονται στο αποχετευτικό σύστημα είναι πιθανό να διαφύγουν από τον καθαρισμό των υδάτων και να παραμείνουν τον υδροφόρο ορίζοντα ως μικροπλαστικά, παρασκευάζονται από MCC. Η MCC σε αντίθεση με τα συμβατικά πολυμερή είναι βιοσπάσιμα και άρα πιο φιλικά στο περιβάλλον κατά την απόρριψή των προϊόντων [107]. Ταυτόχρονα, εντοπίζεται πατέντα προσθήκης σκόνης MCC σε σμάλτο νυχιών (Nail enamel) για την ενίσχυση της επίστρωσης του και λειαίνοντας την επιφάνειά των νυχιών [108].

3.2.4 Διαχείριση αποβλήτων

Η MCC σε καθαρή μορφή ή σε μορφή προσροφητικών υλικών βασισμένων σε αυτήν επιτρέπει την απορρόφηση βαρειών μετάλλων και βαφών από απόβλητα με αρκετά καλή δυνατότητα προσρόφησης σε σχέση με άλλα απορροφητικά υλικά σε διάφορες μορφές αποβλήτων, όπως λαδιών και γράσων [24].

3.2.5 Κατασκευαστικός τομέας

Η εφαρμογή σε μορφή ενός υλικού βασισμένου στο τσιμέντο ως πρώτη ύλη στην τρισδιάστατη εκτύπωση(3D printing) μπορεί να εντοπίσει ενδιαφέρον στον κατασκευαστικό τομέα. Η εφαρμογή της MCC(1% w/w) στο μίγμα του τσιμέντου βελτιώνει τις μηχανολογικές και ρεολογικές ιδιότητες του, ενώ και μειώνει τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) που εκπέμπονται [61].

3.3 Περιγραφή αγοράς

Η αγορά της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης, όπως παρατηρείται από τον Yash Doshi, τείνει να εμφανίσει μια τάση για μεγένθυση. Πιο συγκεκριμένα, η αξία της αγοράς MCC έχει καταγραφεί να φτάνει τα 1,38 δισεκατομμύρια δολάρια το 2023 με τάση αύξησης. Η μελέτη αυτή προβλέπει, λοιπόν, πως η αγορά αυτή θα προσεγγίσει σε αξία τα 2,24 δισεκατομμύρια δολάρια έως το 2031.

Σε μια προσπάθεια αιτιολόγησης της αυξητικής αυτής τάσης της αγοράς εντοπίζει ο συγγραφέας τη διόγκωση στη ζήτηση των εφαρμογών της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης. Στην ουσία, από τις εφαρμογές της που αναλύθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο, μεγαλύτερο ρόλο στην διεύρυνση αυτή της ζήτησης διαδραματίζει η βιομηχανία των φαρμάκων των τροφίμων και των αναψυκτικών. Ταυτόχρονα, η παραγωγή του τρέχοντος προϊόντος ενισχύεται από το χαμηλό κόστος πρώτων υλών. Στο παρακάτω σχήμα, αναπαρίσταται σε αυτό το αραχνοειδές σχήμα η “Ανάλυση επιπτώσεων των βασικών παραγόντων” (Impact Analysis of Key Factors) για την αγορά της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης.



Διάγραμμα 1: Ανάλυση επιπτώσεων της αγοράς της MCC σε αραχνοειδές διάγραμμα με το 1 να αντιπροσωπεύει το χαμηλό και το 5 το υψηλό [44].

Διερευνώντας την αγορά της MCC ανά γεωγραφικές περιοχές είναι δυνατόν να εξαχθούν ορισμένα συμπεράσματα. Αρχικά, κυρίαρχη θέση στην αγορά της διαδραματίζει η αγορά της Βόρειας Αμερικής με ένα μεγάλο αριθμό βιομηχανικών μονάδων, οι οποίες την αξιοποιούν, φθάνοντας στο 36,7% της συνολικής αγοράς μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης. Παράλληλα, οι χώρες της περιοχής της Ασίας του Ειρηνικού αποτελούν τις ταχύτερα αναπτυσσόμενες αγορές, γεγονός που υποστηρίζεται από την εσωτερική ζήτηση και την

εξαγωγική δραστηριότητα της περιοχής. Ουσιαστικά, οι δραστηριότητες αυτές ενισχύονται από το χαμηλό κόστος των πρώτων υλών και της εργασίας[44].



Παγκοσμίως, μπορούν να εντοπιστεί ένα μεγάλο σύνολο εταιριών, οι οποίες ασχολούνται με την παραγωγή μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης. Στην διπλανή εικόνα παρουσιάζονται οι πιο μεγάλες εταιρείες παραγωγής MCC.

Εικόνα 11: Επικρατούσες εταιρείες στην αγορά της MCC

3.4 Ενδιαφέρουσες μελέτες περίπτωσης

Στη σημερινή εποχή, όπου η έμφαση δίνεται συνεχώς στην μείωση του περιβαλλοντικού αντικτύπου των βιομηχανικών μονάδων, εντοπίζονται ορισμένες προσπάθειες ενίσχυσης της παραγωγής της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης εντός αυτού του πλαισίου. Η περιγραφή ορισμένων καινούργιων εγχειρημάτων σε αυτόν τον τομέα μπορεί να αξιοποιηθεί ως ένα ακόμη επιχείρημα της ανάγκης για περαιτέρω μελέτη του συγκεκριμένου προϊόντος αναδεικνύοντας την ζήτηση για αυτό και την ανάγκη για κατεύθυνση της ανθρωπότητας προς ένα πιο βιώσιμο μέλλον. Κάποια από αυτά τα παραδείγματα είναι τα εξής:

- **SWEETWOODS PROJECT**: Αποτελεί μια σύμπραξη μεταξύ 9 ευρωπαϊκών εταιριών, οι οποίες σε συγχρηματοδότηση με την Ε.Ε. έχουν για αρχή κατασκευάσει μια μονάδα διαχείρισης υπολειμμάτων ξυλείας στο Τάλλιν της Εσθονίας, στην οποία



Εικόνα 12: SWEETWOOS PROJECT Logo [101]

υποστηρίζουν πως γίνεται αξιοποίηση με σκοπό την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων του 90% της μάζας της ξυλείας που διαθέτουν ως τροφοδοσία. Ταυτόχρονα, διαθέτουν ενσωματωμένες νέες τεχνολογίες για βέλτιστη χρήση των

χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών με το μικρότερο δυνατό περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Ένα από τα προϊόντα που λαμβάνονται από την μονάδα είναι και η μικροκρυσταλλική κυτταρίνη υπό την κατηγορία «Ειδικές κυτταρίνες»(Specialty celluloses) [101].

- **Nordic Bioproducts Group (NBG):**

Αποτελεί μια φιλανδική start-up εταιρεία που ειδικεύεται στην παραγωγή της κυτταρίνης με ιδιαίτερη έμφση στην μικροκρυσταλλική κυτταρίνη. Πιο



Εικόνα 13 : NBG Logo [102]

συγκεκριμένα, το 2024 άνοιξε προς λειτουργία μια καινούργια μονάδα παραγωγής αυτών των προϊόντων στην «Lappeenranta» της Φιλανδίας, όπου εντοπίζονται έξι μονάδες πολτοποίησης ξύλου από τις οποίες προμηθεύεται την πρώτη ύλη για την παραγωγή. Η μονάδα αποτελεί την πρώτη γραμμή παραγωγής συνεχούς λειτουργίας στον κόσμο με δυναμικότητα 10.000 τόνους MCC και με αναμενόμενα 40 εκατομμύρια € στον πρώτο χρόνο λειτουργίας. Η μονάδα ισχυρίζεται πως χρησιμοποιεί μεθόδους που συμβάλλουν στην μείωση των αερίων του θερμοκηπίου κατά 72% σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους [102].



Εικόνα 14: Εξωτερικό της μονάδας της "SWEETWOODS" στο Ταλλίν της Εσθονίας [101]:



Εικόνα 15: Εσωτερικό της μονάδας παραγωγής MCC στην Lappeenranta της Φιλανδίας [102]

4.0 Μέθοδοι παραγωγής μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης

4.1 Κοινές βιομηχανικές μέθοδοι παραγωγής MCC

Οι πιο κοινές βιομηχανικές μέθοδοι για την παραγωγή MCC είναι η όξινη υδρόλυση, η ενζυμική υδρόλυση, η έκρηξη ατμού και η εξώθηση [11]. Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται συνοπτικά τα βασικά χαρακτηριστικά, τα θετικά και τα αρνητικά των κοινών μεθόδων στην βιομηχανία, ενώ και παράλληλα σημειώνονται οι πηγές που μπορούν να αποτελέσουν ως βάση για την πιο αναλυτική διερεύνηση της κάθε μεθόδου. Ταυτόχρονα, παρουσιάζονται και οι μέθοδοι χημικής προεπεξεργασίας της βιομάζας, της αλκαλικής επεξεργασίας και της λεύκανσης που αξιοποιούνται για την απομόνωση της κυτταρίνης πριν την όξινη υδρόλυση στην συμβατική.

Πίνακας 6: Βασικά χαρακτηριστικά, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κοινών μεθόδων στην βιομηχανική πρακτική

Μέθοδος	Βασικά χαρακτηριστικά	(+)	(-)	Πηγές
Όξινη υδρόλυση (Acid hydrolysis)	- Μέθοδος αποπολυμερισμού της λιγνοκυτταρικής βιομάζας για τον σχηματισμό MCC χρησιμοποιώντας ανόργανα οξέα. - Ο τύπος του οξέος καθορίζει ορισμένες από τις ιδιότητες της παραγόμενης MCC.	- Δυνατότητα παραγωγής με συνεχή μέθοδο. - Λογική τιμή διεργασίας. - Εύκολη διεργασία στον σχεδιασμό.	- Υψηλές θερμοκρασίες. - Μεγάλες χρονικές διάρκειες. - Δημιουργία προβλημάτων διάβρωσης στον εξοπλισμό. - Αυξημένη κατανάλωσης ενέργειας και νερού(διαλύτη). - Αυξημένη περιβαλλοντική μόλυνση. - Αυξημένο κόστος παραγωγής.	[8, 11 13, 17, 20, 32-34, 45-48, 50, 56, 63, 64]

Μέθοδος	Βασικά χαρακτηριστικά	(+)	(-)	Πηγές
Αλκαλική επεξεργασία (Alkankanization)	Μέθοδος προεπεξεργασίας κομματιασμένης ή αλεσμένης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας: - απομάκρυνση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης από τη βιομάζας - συνδυασμός με λεύκανση του παραγόμενου προϊόντος[27,39,64]	- Αποτελεσματικά απομακρύνει την πλειοψηφία της λιγνίνης και ένα μέρος της ημικυτταρίνης σε λιγότερο σοβαρές συνθήκες. - Μείωση του βαθμού πολυμερισμού σπάζοντας τους δεσμούς μεταξύ της λιγνίνης και των άλλων κλασμάτων υδατανθράκων.	- Η μετατροπή των αλκαλίων σε μη ανακτήσιμα άλατα ή η ενσωμάτωσή τους στη βιομάζα. - Μεγάλη χρονική διάρκεια (2h).	[27], [33], [39], [47], [56], [64]
Λεύκανση (Bleaching)	Διαδικασία μέρος της απομόνωσης της κυτταρίνης και απόδοσης του άσπρου χρώματος της MCC. <u>Κοινές ενώσεις για την διεργασία:</u> ενώσεις βασιζόμενες στο χλώριο (όπως Cl₂, Cl₂O, and NaOCl) <u>Φιλική στο περιβάλλον εναλλακτική:</u> H₂O₂	Διαλύει περαιτέρω την περιεχόμενη λιγνίνη και ημικυτταρίνη.	- Ισχυρές συνθήκες προεπεξεργασίας. - Ενώσεις βασισμένες στο χλώριο είναι επικίνδυνες για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία.	[17], [27], [33], [34]

Μέθοδος	Βασικά χαρακτηριστικά	(+)	(-)	Πηγές
Έκρηξη ατμού (Steam explosion)	- Διεργασία υποβοηθούμενη με ατμό - Καλείται και αυτοϋδρόλυση. Επεξήγηση μεθόδου: η βιομάζα θερμαίνεται με ατμό υψηλής πίεσης και μετά η πίεση απελευθερώνεται απότομα, προκαώντας διαστολή του ατμού που διασπά τη δομή του κυτταρικού τοιχώματος και διαχωρίζει τις ίνες. - Αύξηση στην επιφάνεια για την υδρόλυση της κυτταρίνης.	Σε σχέση με άλλες μεθόδους προεπεξεργασίας; - Μειώνει τον χρόνο της αντίδρασης. - Αυξημένη αποδοτικότητα της αντίδρασης. - Χαμηλότερες δαπάνες κεφαλαίου. - Μεγαλύτερη δυνατότητα ενεργειακής αποδοτικότητας. - Λιγότερο επικίνδυνοι χημικοί παράγοντες και συνθήκες διεργασίας. - Εύκολη και αποτελεσματική απομάκρυνση της ημικυτταρίνης. - Δυνατότητα αυξημένης αυτοματοποίησης.	- Ατελής διάσπαση της μήτρας λιγνίνης-υδατάνθρακα. - Υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. - Δεν είναι εύκολη η συνεχής πραγματοποίηση σε βιομηχανική κλίμακα. - Αυξημένο αρχικό κόστος επένδυσης.	[8], [34], [40], [50], [65], [66], [79]

Μέθοδος	Βασικά χαρακτηριστικά	(+)	(-)	Πηγές
Ενζυμική υδρόλυση (Enzymatic hydrolysis)	- Χρήση ενζύμων (π.χ. κυτταρινάση) - Η διαδικασία της ενζυμικής υδρόλυσης ελέγχεται από την συγκέντρωση του ενζύμου, το pH, τη θερμοκρασία και την χρήση αναστολέων. - Με τον έλεγχο του χρόνου της υδρόλυσης μπορούν να καθοριστούν στα επιφανειακά χαρακτηριστικά της παραγόμενης MCC(π.χ. διάμετρος, το μήκος).	- Μεσαίες θερμοκρασίες (35-50°C) - Πιο φιλική στο περιβάλλον λόγω της παραγωγής λιγότερο επικίνδυνων αποβλήτων.	- Υψηλό κόστος ενζύμων. - Χαμηλή απόδοση των ενζύμων.	[3], [8], [21], [45], [50], [55], [64], [81]
Αντιδραστική Εξώθηση (Reactive Extrusion)	- Χρήση της υδρόλυσης υψηλών θερμοκρασιών. - Η πρώτη ύλη επεξεργάζεται εντός ενός εξωθητήρα σε μια διεργασία 2 βημάτων με διεργασίες εντός του σε αρκετά υψηλά επίπεδα σε σχέση με άλλες διεργασίες (80-200°C) με μια αλκαλική επεξεργασία	- Απλότητα - Αποδοτική ανάμιξη - Υψηλή ευελιξία - Γρήγορη μεταφορά θερμότητας - Μείωση αναγκών σε οξέα (όξινη εξώθηση)→ λιγότερα λύματα→ λιγότερη περιβαλλοντική	- Υψηλή κατανάλωση ενέργειας. - Υψηλό κόστος κεφαλαίου.	[9] , [23], [28], [87]

Μέθοδος	Βασικά χαρακτηριστικά	(+)	(-)	Πηγές
	ακολουθούμενη στο δεύτερο στάδιο με όξινη υδρόλυση.	μόλυνση σε σχέση με άλλες κοινές μεθόδους παραγωγής. • Μικρότερης διάρκειας διεργασία από άλλες κοινές μεθόδους, λόγω των υψηλών πιέσεων εντός του εξωθητήρα.		

4.1.1 Όξινη υδρόλυση (Acid hydrolysis) & Συμβατική μέθοδος παραγωγής MCC

4.1.1.1 Περιγραφή διεργασίας

Η μέθοδος της όξινης υδρόλυσης(“**acid hydrolysis**”) αποτελεί την πιο διαδεδομένη μέθοδο, η οποία αξιοποιείται από την βιβλιογραφία για το στάδιο της προετοιμασίας της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης. Με άλλα λόγια, η μέθοδος αυτή προτιμάται για τον αποπολυμερισμό της λιγνοκυτταρικής βιομάζας για τον σχηματισμό MCC χρησιμοποιώντας ανόργανα οξέα όπως HCl και H₂SO₄ [17] και συναντάται στην βιβλιογραφία με διάφορες παραλλαγές [45]. Σε επαφή με όξινα διαλύματα, οι άμορφες περιοχές διασπώνται κατά προτίμηση, ενώ οι κρυσταλλικοί τομείς που έχουν μεγαλύτερη αντοχή στα οξέα παραμένοντας ουσιαστικά άθικτοι [8].

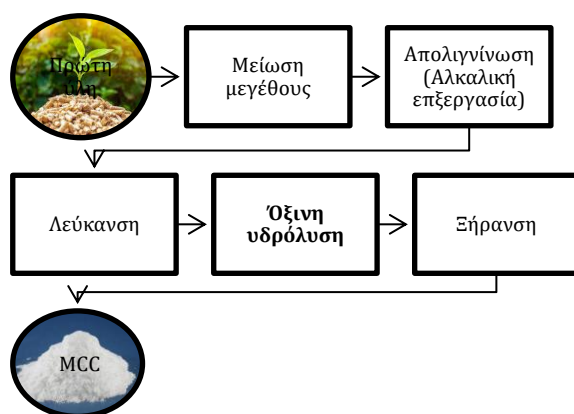
Όσον αφορά τις συνθήκες αντίδρασης της όξινης υδρόλυσης κυτταρίνης, η φόρτωση στερεού, η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης, ο τύπος και η συγκέντρωση του οξέος που χρησιμοποιείται θεωρούνται σημαντικές παράμετροι [17]. Από χημικής απόψεως, η κυτταρίνη ,που διαλύεται σε όξινο διάλυμα, υφίσταται υδρόλυση των γλυκοσιδικών δεσμών της μέσω προτονίωσης από το H⁺ [48].

Έχει παρατηρηθεί ότι ο τύπος του οξέος(HCl ή H₂SO₄ ή HNO₃) επηρεάζει τις ιδιότητες του παραγόμενου προϊόντος, όπως ο βαθμός πολυμερισμού(DP) και την θερμική σταθερότητα, ενώ είναι ανεξάρτητος της μορφολογίας, της χημικής δομής και της σταθερότητας της MCC[11,17,48]. Για παράδειγμα, για χρήση H₂SO₄ παράγεται MCC με μικρότερη θερμική σταθερότητα από αυτήν που παράγεται με HCl , λόγω της διείσδυσης των θεικών ομάδων στις αλυσίδες της κυτταρίνης.

Η τρέχουσα διεργασία παρόλη την ευρεία διάδοσή της για την παραγωγή μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης παρουσιάζει ένα σύνολο μειονεκτημάτων, τα οποία την καθιστούν μη ελκυστική. Αρχικά, η χρήση ισχυρών οξέων κατά την όξινη υδρόλυση δημιουργεί προβλήματα διάβρωσης στον εξοπλισμό στις μονάδες παραγωγής της MCC. Παράλληλα, η μέθοδος αυτή διαθέτει αυξημένες απαιτήσεις ενέργειας, ενώ και διαλυτών για την επαναφορά του pH στο ουδέτερο με αποτέλεσμα την αύξηση του περιβαλλοντικού αποτελέσματος της μεθόδου. Τέλος, όλοι αυτοί οι παραπάνω παράγοντες συμβάλλουν στην αύξηση του κόστους παραγωγής [11,13]

4.1.1.2 Συμβατική μέθοδος

Για την παραγωγή της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με την χρήση της μεθόδου της «όξινης υδρόλυσης» απαραίτητη μια προηγούμενη διαχείριση της πρώτης ύλης με κύρια ζητούμενα την απομόνωση της κυτταρίνης με την ταυτόχρονη απομάκρυνση των υπόλοιπων βασικών συστατικών της βιομάζας(ημικυτταρίνη, λιγνίνη). Η βασική διαδικασία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης ως η επικρατούσα περιλαμβάνει ένα σύνολο βημάτων. Η διαδικασία αυτή απεικονίζεται στο παρακάτω απλοποιημένο διάγραμμα ροής.



Διάγραμμα ροής 1:Η συμβατική διαδικασία παραγωγής MCC [50]

Η απλοποιημένη διαδικασία του προηγούμενου διαγράμματος μπορεί να υποστεί διαφοροποιήσεις ως προς την εκτέλεση των

διεργασιών. Ορισμένα παραδείγματα της συνολικής διαχείρισης της βιομάζας εμφανίζονται στον ακόλουθο πίνακα με παραλλαγές ως προς τις μορφές βιομάζας που επεξεργάζονται, τις συνθήκες πραγματοποίησης(χρόνος, θερμοκρασία, τύπος χημικών που αξιοποιούνται) και τις μεθόδους πρώτης επεξεργασίας της πρώτης ύλης (τεμαχισμός, κοσκίνισμα, επεξεργασία με μη ισχυρά οξέα, ξήρανση).

Πίνακας 7: Παραγωγή MCC με την χρήση όξινης υδρόλυσης και η απαιτούμενη προεπεξεργασία για την παραγωγή αυτής

α/α	Πρώτη ύλη	Προεπεξεργασία	Όξινη υδρόλυση	Κρυστ. Προϊόντος	Πηγή
1	Κοτσάνι βαμβακιού	- Τεμαχισμός, κοσκίνισμα και επεξεργασία με οξικό οξύ - Επεξεργασία σε χωνευτήριο με αλκαλικό και θειώδες διάλυμα (160°C, 3h) - Λεύκανση (ClO₂, 95-100°C, 1h)	1M HCl, 85°C, 40min	80,29%	[20]

α/α	Πρώτη ύλη	Προεπεξεργασία	Όξινη υδρόλυση	Κρυστ. Προϊόντος	Πηγή
2	Φλοιός από δέντρο <i>Ficus natalensis</i>	- Τεμαχισμός - Αλκαλική επεξεργασία (NaOH, 95°C, 3h) - Λεύκανση (NaOH/H₂O₂, 70°C, 2h)	2,5M HCl, 90 °C, 45min	75,8%	[32]
3	Καστανή άλγη <i>Posidonia oceanica</i>	- Άλεση, αποκήρωση¹ & ξήρανση - Απολιγνίνωση + Λεύκανση: (ξινισμένο NaClO₂, 70°C, 1h, x7) - Αλκαλική επεξεργασία [(θερμοκρασία δωματίου, 24h) & (70°C, 2h)]	2,5M HCl, 100°C, 30min	74,23%	[46]
4	Πριονίδι από <i>Hevea brasiliensis</i>	- Αλκαλική επεξεργασία (NaOH, 80°C, 2h) - Λεύκανση (NaClO, θερμοκρασία δωματίου, 2h, x3 επανάληψη)	1M H ₂ SO ₄ , 80°C, 2h	60%	[47]
5	Ίνες του φυτού <i>Washingtonia</i>	- Αλκαλική επεξεργασία (NaOH, 80°C, 2h) - Λεύκανση (NaClO₂, 80°C, 2h)	2,5M HCl, 80 °C, 30min	72,6%	[56]

Στο τέλος, κάθε όξινης υδρόλυσης η μικροκρυσταλλική κυτταρίνη πλένεται με απιονισμένο νερό² μέχρι pH=7, είτε με βασικό διάλυμα, είτε με κάποιον οργανικό διαλύτη, ενώ κατόπιν ξηραίνεται για να παραληφθεί η λευκή σκόνη της MCC [20. 46]

4.1.2 Αλκαλική επεξεργασία (Alkanification)

Η αλκαλική επεξεργασία έχει χρησιμοποιηθεί στην βιβλιογραφία ως μέθοδος προεπεξεργασίας κομματιασμένης ή και αλεσμένης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, κυρίως για την απομάκρυνση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης από τη βιομάζας στο στάδιο της απομόνωσης της κυτταρίνης σε συνδυασμό με λεύκανση του παραγόμενου προϊόντος[27,39,64]. Βέβαια, κύρια ζητούμενά της είναι η σχετικά μεγάλη χρονική διάρκεια, η οποία μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με την προσθήκη άλλων καινοτόμων μεθόδων, ενώ

¹ Αποκύρωση: Απομάκρυνση ελαίων με την χρήση εκχύλισης Soxhlet με την χρήση οργανικών διαλυτών***

² Απιονισμένο νερό: Το νερό, το οποίο έχει υποστεί επεξεργασία και δεν εμπεριέχει διαλυμένα άλατα εντός του, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα κατά τη χρήση του [103].

εντοπίζεται και ο κίνδυνος σχηματισμού μη ανακτήσιμων αλάτων ή η ενσωμάτωση των αλκαλίων στην βιομάζα [47].

Το υδροξείδιο του νατρίου (NaOH) αποτελεί μία από τις πιο συνηθισμένες βάσεις που χρησιμοποιείται στην βιβλιογραφία για την αλκαλική προεπεξεργασία. Ένα παράδειγμα αλκαλικής προεπεξεργασίας πριονιδιού γίνεται για 0,5M NaOH σε αναλογία 1:10 αναλογίας στερεού-υγρού στους 80°C για 2h [47].

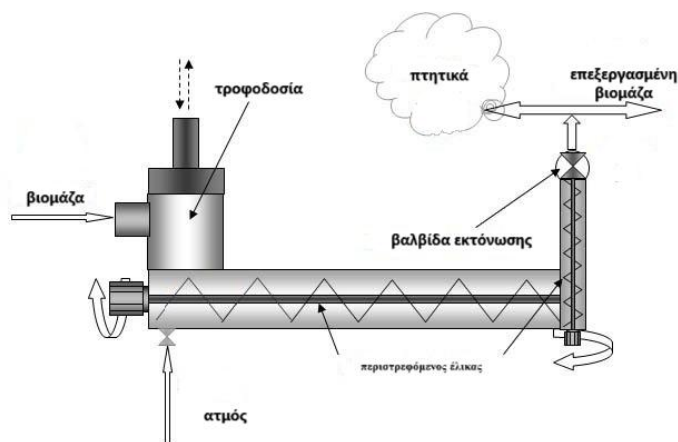
4.1.3 Λεύκανση (Bleaching)

Η διαδικασία της λεύκανσης αποτελεί μια από τις βασικές μεθόδους που αξιοποιούνται στην παραγωγή της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης στο στάδιο της απομόνωσης της κυτταρίνης και στην απόδοση στην MCC του λευκού της χρώματος.

Ο κοινός τρόπος για την πραγματοποίηση της λεύκανσης ,συνήθως, περιλαμβάνουν ενώσεις βασιζόμενες στο χλώριο (όπως Cl₂, Cl₂O, NaOCl και NaOCl₂). Η χρήση των ενώσεων βασιζόμενες στο χλώριο έχουν ένα αρνητικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα και την ανθρώπινη υγεία, λόγω της παραγωγής τοξικών εκπομπών και χλωριωμένων παραγώγων, τα οποία είναι ισχυροί ρύποι και καρκινογόνα [34]. Για αυτό τον λόγο έχει χρησιμοποιηθεί το H₂O₂ ως μια φιλική στο περιβάλλον εναλλακτική. Κάποια παραδείγματα εφαρμογής λεύκανσης είναι τα εξής:

- Με τη χρήση 10% w/v NaClO σε εύρος θερμοκρασιών από 70-80°C για 1h [17].
- Με τη χρήση 2% w/v NaClO₂ , οξινισμένο με την χρήση οξικού οξέους (CH₃COOH), μαζί στους 80°C για 2h [33].
- Με τη χρήση 30% w/v H₂O₂ σε αλκαλικό διάλυμα 0,25M NaOH στους 70°C για 2h [32].

4.1.4 Έκρηξη ατμού (Steam explosion)



Μία υποσχόμενη μηχανική μέθοδος πολτοποίησης, στην οποία η επεξεργασία της βιομάζας γίνεται υποβοηθούμενη με ατμό [8]. Η διαδικασία αυτή καλείται και αυτοϋδρόλυση. Η μέθοδος αυτή είναι αποτέλεσμα μηχανικών δυνάμεων και

χημικών δράσεων που οδηγούν σε υδρόλυση [40]. Ουσιαστικά, η βιομάζα θερμαίνεται με ατμό υψηλής πίεσης η πίεση απελευθερώνεται απότομα, προκαλώντας διαστολή του ατμού που διασπά τη δομή του κυτταρικού τοιχώματος και διαχωρίζει τις ίνες [64]. Η μέθοδος αυτή

Εικόνα 16: Επεξεργασία βιομάζας με έκρηξη ατμού

ευνοείται από την ικανότητα

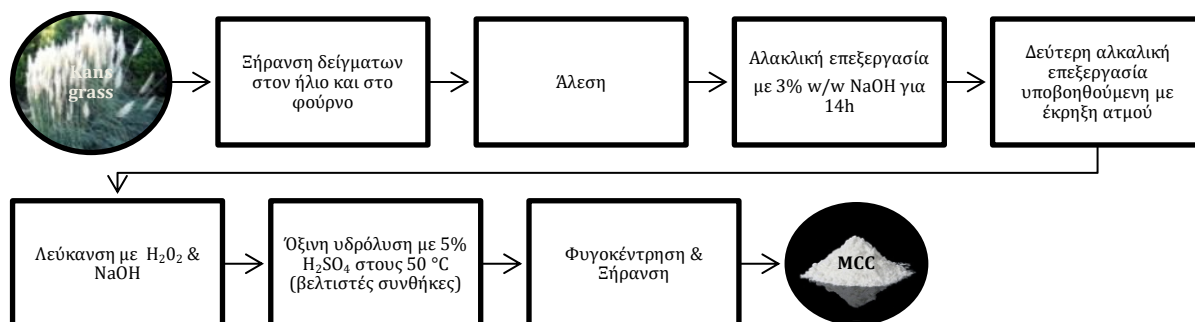
της να αυξάνει την αποδοτικότητα της αντίδρασης, το χαμηλό κόστος λειτουργίας καθώς και τη δυνατότητα αυξημένης αυτοματοποίησης. Τα εμπόδια που συναντά η εφαρμογή της διαδικασίας αυτής είναι η δυσκολία της βιομηχανικής εφαρμογής σε συνεχή διεργασία και το αυξημένο αρχικό κόστος επένδυσης [40,79].

Εντοπίζεται πατέντα για την παραγωγή για την παραγωγή MCC από τον Mason το 1927 για χρήση λιγνοκυτταρινούχου υλικού ως πρώτη ύλη. Πιο συγκεκριμένα, η διαδικασία αυτή ήταν 2 βημάτων με έκρηξη ατμού για την ανάκτηση κυτταρίνης χαμηλού βαθμού πολυμερισμού, ενώ το λιγνοκυτταρινούχο υλικό από την έκρηξη ατμού εκχυλίζεται με θερμό υδατικό μέσο, όπως νερό ή αραιό διάλυμα NaOH, σε θερμοκρασία 50-100°C. Τέλος, τοποθετείται διαδικασία λεύκανσης για την επίτευξη του επιθυμητού λευκού χρώματος και όξινης υδρόλυσης [66].

Μεταβαίνοντας σε συγκεκριμένα παραδείγματα διαχείρισης βιομάζας, έχει δοκιμαστεί από την (Baruah et al, 2020) η χρήση της έκρηξης ατμού σε συνδυασμό με την αλκαλική προεπεξεργασία με NaOH αλεσμένου ξηρού “Kans grass³”. Η διεργασία αυτή τοποθετείται αμέσως μετά την αλκαλική επεξεργασία με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η χρήση πιο αραιού οξέος μείωση των παραγόμενων λυμάτων σε πιο ήπιες συνθήκες με παρόμοια αποτελέσματα. Το βήμα της έκρηξης ατμού πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες

³ Είδος ποώδους φυτού που μεγαλώνει δίπλα σε δρόμους, κανάλια και των όχθες ποταμών με μηδενική εμπορική αξία σε περιοχές της Ασίας, Μεσογείου και της Αφρικής.

πίεσης 1,38bar και θερμοκρασίας $210 \pm 5^\circ\text{C}$ για 45min. Η επεξεργασία αυτή ακολουθούμενη από λεύκανση αύξησε την περιεκτικότητα σε κυτταρίνη(από 48,23% σε 61,14%) και μείωσε σημαντικά την ημικυτταρίνη(από 32,01% σε 8,40%) και τη λιγνίνη(από 17,09% σε 12,64%) [34]. Οι συνθέσεις αυτές της απομονωμένης κυτταρίνης δείχνουν πως η εφαρμογή της μεθόδου αυτής σε αυτές τις συνθήκες οδηγεί σε ατελή διάσπαση της μήτρας λιγνίνης-κυτταρίνης [64].



Διάγραμμα ροής 2: Διαδικασία παραγωγής MCC ακολουθώντας την τυπική μέθοδο με την προσθήκη βήματος αλκαλικής επεξεργασίας υποβοηθούμενης με έκρηξη ατμού [34].

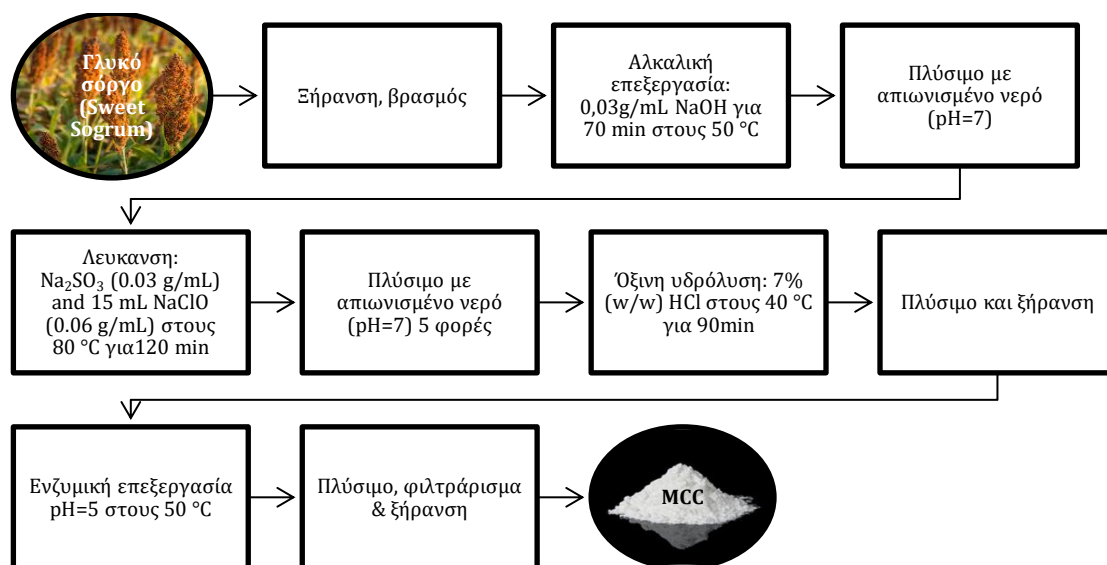
4.1.5 Ενζυμική υδρόλυση (Enzymatic hydrolysis)

Η ενζυμική υδρόλυση αποτελεί μια ακόμη από τις κοινές μεθόδους διαχείρισης της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, η οποία χρησιμοποιεί ένζυμα, όπως η κυτταρινάση. Με βάση την πατέντα για την παραγωγή της MCC με ενζυμική υδρόλυση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 50°C , pH 4-5 και διάρκεια της διεργασίας τουλάχιστον 5h [81]. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την πτώση της θερμοκρασίας της αντίδρασης από αυτές της όξινης υδρόλυσης ($80-90^\circ\text{C}$) στους 50°C και ταυτόχρονα είναι πιο φιλική στο περιβάλλον από την μείωσης χρήσης χημικών, τα οποία θα μπορούσαν να παράγουν επικίνδυνα απόβλητα [3]. Από την άλλη πλευρά, η ενζυμική υδρόλυση εντοπίζει τους περιορισμούς του υψηλού κόστους και της χαμηλής απόδοσης των ενζύμων [45].

Εντοπίζεται παράδειγμα άμεσης χρήσης ενζύμων σε βαμβάκι για την παραγωγή MCC ακολουθώντας την προαναφερόμενη πατέντα με αποτέλεσμα το προϊόν να διαθέτει κρυσταλλικότητα 67% και βαθμό πολυμερισμού 1006 σε 24h. Βέβαια, όπως φαίνεται στο υποκεφάλαιο 2.3 το βαμβάκι αποτελείται κατά βάση από κυτταρίνη και ελάχιστες ποσότητες ημικυτταρίνης με μηδενική λιγνίνη, οπότε δεν απαιτεί την τόσο ισχυρή προεπεξεργασία για την πραγματοποίηση της απολιγνίνωσης. Φυσικά, με βάση την πατέντα χρησιμοποιούνται και άλλες μορφές βιομάζας για την παραγωγή MCC, όπως χρήση πολτού

ξύλου, που έχει υποστεί έκρηξη ατμού και χημική προεπεξεργασία, ακολουθώντας η ενζυμική επεξεργασία στους 50°C, με pH 4,8 και για 6h δίνει προϊόν με κρυσταλλικότητα 66% (από 50% στον πολτό), απόδοση που σε σύγκριση με άλλες μεθόδους είναι αρκετά πιο χαμηλή [81].

Μια ενδιαφέρουσα μελέτη περίπτωσης γίνεται διακριτή στην (Ren et al, 2019), στην οποία ερευνήθηκε η περίπτωση συνδυασμού της ενζυμικής και της όξινης υδρόλυσης με σκοπό την περαιτέρω απομάκρυνση των ακαθαρσιών βελτιώνοντας την καθαρότητα του προϊόντος της διεργασίας και τον έλεγχο της μορφολογίας της MCC από γλυκό σόργο («sweet sorghum»). Στην ουσία, έπειτα από την προεπεξεργασία(αλκαλική, λεύκανση) για την απομόνωση της κυτταρίνης και την όξινη υδρόλυση σε πιο ήπιες συνθήκες (7% HCl, αναλογία υγρού-στερεού 17,3:1, 90min, 40°C) επεξεργάστηκε η παραγόμενη ροή με ινολυτικό ένζυμο (κυτταρινάσης, ξυλανάσης) στους 50°C για 2h (αφού απομακρυνθεί με πλύση το οξύ) με αποτέλεσμα την βελτίωση των χαρακτηριστικών της MCC (αύξηση καθαρότητας σε κυτταρίνη) [45].



Διάγραμμα ροής 3: Διαδικασία παραγωγής MCC από "sweet sorghum" με συνδυασμό όξινης υδρόλυσης και ενζυμικής υδρόλυσης [45].

4.1.6 Αντιδραστική εξώθηση (Reactive extrusion)

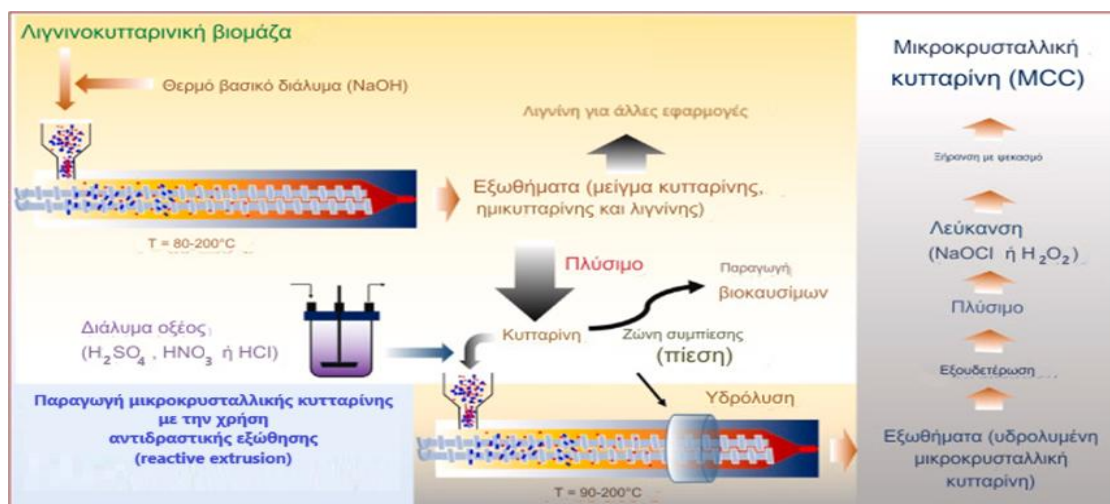
Η βασική πατέντα για την παραγωγή MCC με αντιδραστική εξώθηση προέκυψε από (Hanna et al. , 2001) στο πανεπιστήμιο της Nebraska [28]. Η αντιδραστική εξώθηση είναι μια νέα σχετικά μέθοδος για την παραγωγή μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης, η

οποία χρησιμοποιεί την υδρόλυση υψηλών θερμοκρασιών. Η διαδικασία πραγματοποιείται εντός ενός εξωθητήρα.

Το πρώτο βήμα που συστήνεται από την πατέντα αποτελεί η χρήση υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) για την πραγματοποίηση αλκαλικής επεξεργασίας, όπου διαχωρίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά της βιομάζας, ενώ και απομακρύνονται η λιγνίνη και η ημικυτταρίνη σε εύρος θερμοκρασιών 90-200°C (140-170°C κατά προτίμηση) εντός του βαρελιού του εξωθητήρα. Διερευνώντας το στάδιο της αλκαλικής εξώθησης, η μέθοδος αυτή ευνοείται από το χαμηλό της κόστος, ενώ παρατηρείται ο κίνδυνος διάβρωσης των μηχανημάτων.

Μετά την ολοκλήρωση της αλκαλικής επεξεργασίας, η επεξεργασμένη βιομάζα υπόκειται σε όξινη υδρόλυση με τη χρήση οξέος σε εύρος θερμοκρασιών 80-200°C (~140°C κατά προτίμηση) εντός του βαρελιού του εξωθητήρα. Η αξιοποίηση του βήματος της όξινης υδρόλυσης υποστηρίζεται από το χαμηλό κόστος λειτουργίας της και από την μειωμένη ανάγκη σε οξέα σε σχέση με την συμβατική όξινη υδρόλυση. Ουσιαστικά, η συμβατική υδρόλυση απαιτεί αναλογία οξέος-κυτταρίνης 5:1-8:1, αναλογία η οποία βελτιώνεται σε 1:1 με την όξινη υδρόλυση εντός του εξωθητήρα. Η μείωση της ανάγκης αυτής σε χημικά ελαττώνει την παραγωγή των λυμάτων από την διεργασία καθιστώντας τη διεργασία περιβαλλοντικά πιο φιλική. Παράλληλα, εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών εντός του εξωθητήρα, η κυτταρίνη λειώνει, γεγονός που οδηγεί στην καλύτερη επαφή της με το οξύ [23, 28, 87].

Στο τέλος, το προϊόν της διεργασίας επεξεργάζεται με NaOH, ώστε να εξουδετερωθούν τυχόν υπολειπόμενα οξέα, ενώ κατόπιν πλένεται, λευκαίνεται (με NaCl ή H₂O₂) και τέλος ξηραίνεται για την παραλαβή του τελικού προϊόντος [9,23,28].



Εικόνα 17: Παραγωγή Μικροκρυσταλλικής Κυτταρίνης με χρήση διεργασίας αντιδραστικής εξώθησης [87]

Αξιολογώντας την μέθοδο, μπορεί να διακριθεί για την απλότητά της, την υψηλή ευελιξία της, την αποδοτική ανάμειξη της πρώτης ύλης εντός του εξωθητήρα με την αποδοτικότερη μεταφορά της θερμότητας, ενώ και οι υψηλές πιέσεις εντός του εξωθητήρα διασφαλίζουν υψηλές θερμοκρασίες. Οι ακραίες συνθήκες που δημιουργούνται εντός του εξωθητήρα απαιτούν αυξημένα ενεργειακά και οικονομικά.

Η εφαρμογή της μεθόδου σε φλοιούς σόγιας, παράχθηκε MCC μέσω μιας διαδικασίας εξώθησης 2 βημάτων με βάση την παραπάνω πατέντα. Το αποτέλεσμα της διεργασίας είναι μικροκρυσταλλική κυτταρίνη κρυσταλλικότητα 70% (από 33% στην πρώτη ύλη) με την και περιεχόμενη κυτταρίνη να φτάνει στο 83,79%(από 31,19% στην πρώτη ύλη) [23].

4.2 Καινοτόμες μέθοδοι παραγωγής MCC

Σε αυτό το υποκεφάλαιο, αναλύονται ορισμένες από τις καινοτόμες μεθόδους για την παραγωγή μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης. Πιο συγκεκριμένα, συμπεριλαμβάνονται μέθοδοι επεξεργασίας της βιομάζας, οι οποίες είτε δρουν υποβοηθώντας την συμβατική διεργασία, είτε υποκαθιστώντας την πλήρως. Για την αρχική περιγραφή των διεργασιών θα ήταν χρήσιμη μια συνοπτική περιγραφή της κάθε μιας διεργασίας με την ταυτόχρονη καταγραφή των θετικών και των αρνητικών τους με πηγές.

Πίνακας 8: Βασικά χαρακτηριστικά, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα καινοτόμων μεθόδων για την παραγωγή MCC

Μέθοδος	Βασικά χαρακτηριστικά	(+)	(-)	Πηγές
Επεξεργασία με υπερήχους (Ultrasonification)	• <u>Εύρος κυμάτων υπερήχων</u>: 20kHz έως 10 MHz • <u>Τρόπος παραγωγής κυμάτων</u>: από μετατροπέα μηχανικής ή ηλεκτρικής ενέργειας σε κύματα υπερήχων. • <u>Τρόπος μεταφοράς ενέργειας</u>: η ενέργεια των υπερήχων μεταφέρεται στις αλυσίδες κυτταρίνης μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται σπηλαίωση που αναφέρεται στον σχηματισμό, την ανάπτυξη και τη βίαιη κατάρρευση κοιλοτήτων στο νερό.	• Φιλική στο περιβάλλον διεργασία. • Βελτίωση της αλκαλικής επεξεργασίας λόγω της επιτάχυνσης της μεταφοράς μάζας της κυτταρίνης και του αλκαλικού διαλύματος. • Βελτίωση της διάσπασης των βασικών μακρομορίων της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, λόγω της φθοράς που προκαλούν οι υπέρηχοι στην δομή αυτών των συστατικών της βιομάζας.	• Χαμηλότερη απόδοση στην απομάκρυνση της λιγνίνης από βιομάζα σε σχέση με την χρήση μικροκυμάτων. • Διαφορετικά αποτελέσματα ανάλογα με το τύπο της βιομάζας→δύσκολη η γενικευμένη εφαρμογή της.	[14], [39], [40], [67], [76]

Μέθοδος	Βασικά χαρακτηριστικά	(+)	(-)	Πηγές
Υδροθερμική Επεξεργασία (Hydrothermal treatment)	- Μέθοδος υψηλής πίεσης που χρησιμοποιεί νερό ως σημαντικό αντιδρών και καταλύτη, επιτρέποντας τη διάσπαση της βιομάζας με χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. <u>Υδροθερμικές συνθήκες</u>: το H₂O ιονίζεται αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ιόντων H⁺ και OH⁻, λειτουργώντας ως καταλύτης οξέος και αλκαλίου. <u>Πιθανές εφαρμογές για υποβοήθηση</u>: - Αλκαλικής επεξεργασίας - Όξινης υδρόλυσης	- Φιλικό στο περιβάλλον σύστημα υψηλής πίεσης και ικανής απόδοσης χωρίς την ύπαρξη καταλύτη. - Απλή διεργασία. - Η αύξηση της επιφάνεια της βιομάζας από το σύστημα υψηλής πίεσης στην υδροθερμική διευκολύνει το «σπάσιμο» του κυτταρικού τοίχους.	- Υψηλές θερμοκρασίες (160-220°C) και πιέσεις. - Από την σύγκριση της υδροθερμικής με την συμβατική θέρμανση στην αλκαλική επεξεργασία, παρατηρείται πως προκύπτει απομονώνεται κυτταρίνη με παρόμοια σύσταση.	[14]. [19], [52], [68], [82]
Χρήση Μικροκυμάτων (Microwave)	- Χαρακτηριστικά μικροκυμάτων: <u>Συχνότητα</u>: 300 MHz-300 GHz <u>Μήκος κύματος</u>: 1 mm- 1 m. - Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ως εναλλακτική μορφή θέρμανσης. - Η χρήση μικροκυμάτων χρησιμοποιεί την άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ του θερμαινόμενου	- Γρήγορη και αποδοτική μέθοδος. - Διευκολύνει το «σπάσιμο» των φυτικών κυττάρων και των απελευθέρωση των περιεχομένων του στον διαλύτη εκχύλισης με αρκετά καλή επιτυχία.	- Απαιτήση για ηλεκτρική ενέργεια με υψηλό κόστος ενέργειας. - Κίνδυνος υπερθέρμανσης και πιθανότητα καύσης σε υψηλές θερμοκρασίες.	[1], [13]. [14], [15], [22], [45], [60]

Μέθοδος	Βασικά χαρακτηριστικά	(+)	(-)	Πηγές
	αντικειμένου και του εφαρμοζόμενου ηλεκτρομαγνητικού πεδίου για τη δημιουργία θερμότητας.	- Μείωση του απαιτούμενου χρόνου διεργασιών για την εξαγωγή της MCC πολλές φορές 10 φορές μικρότερο . - Επιτάχυνση της καταστροφής των περίπλοκων δομών της βιομάζας. - Μη παραγωγή καπνού. - Μικρότερη παραγωγή αποβλήτων	Μη ομοιόμορφη θέρμανση, λόγω τη άνισης, κατανομή της ενέργειας μικροκυμάτων.	
Παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο (Pulsed Electric Field-PEF)	- Η τεχνική λειτουργεί εφαρμόζοντας σύντομα αλλά υψηλής έντασης ηλεκτρικά πεδία για σύντομες χρονικές περιόδους. <u>Τάσεις που εφαρμόζονται:</u> 5-20 kV/cm . - Το ηλεκτρικό πεδίο που προκαλείται στην περιφέρεια της κυτταρικής μεμβράνης οδηγεί στη διάσπαση της λυγγοκυτταρινικής βιομάζας. - Η μέθοδος πεδίου ηλεκτρικών παλμών βοηθά στην έκθεση της κυτταρίνης, καθώς δημιουργεί πόρους στις μεμβράνες των φυτικών κυττάρων.	- Χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. - Δυνατότητα χρήσης της μεθόδου αυτής σε θερμοκρασία δωματίου. - Μικρός χρόνος διάρκειας - Απλός σχεδιασμός του εξοπλισμού - Βελτίωση ανάκτησης και ρευστότητας (χαμηλή ρευστότητα) της MCC από την κυτταρίνη με επεξεργασία PEF. - Δίνει αυξημένη φωτεινότητα της MCC λόγω λιγότερων	- Δεν αποβάλλονται πλήρως άμορφα συστατικά του πολτού, όπως κυτταρίνη και ημικυτταρίνη. - Ανάγκη για λήψη υπόψιν της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου και του χρόνου προεπεξεργασίας αφού σχετίζεται στενά με την ενέργεια που χρειάζεται το PEF κατά την προεπεξεργασία.	[1], [52], [69], [70], [109]

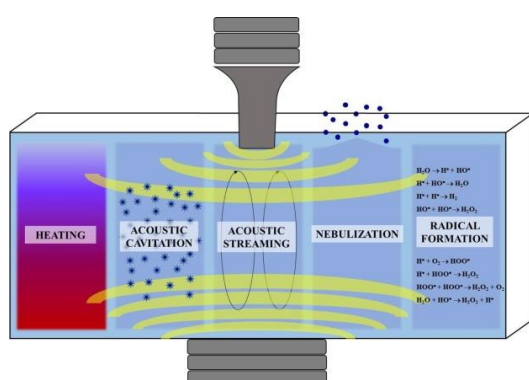
Μέθοδος	Βασικά χαρακτηριστικά	(+)	(-)	Πηγές
		υπολειμμάτων λιγνίνης ανά δείγμα.		
Δέσμη ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (Electron Beam Irradiation)	- Παραγωγή μέσω γραμμικού επιταχυντή. <u>Τρόπος αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας με βιομάζα:</u> - τον μηχανισμό διασύνδεσης(σε χαμηλότερες δόσεις για <10kGy), που συνίσταται στη δημιουργία νέων χημικών δεσμών εντός ή μεταξύ αλυσίδων - τη διάσπαση της δομής του πολυμερούς(σε υψηλότερες δόσεις). <u>Παράγοντες απόδοσης της μεθόδου :</u> - ακτινοβολία - υγρασία του υλικού . <u>Δόση για αποδοτική παραγωγή MCC:</u> 0-50 kGy.	- Ευκολία χειρισμού σε θερμοκρασία δωματίου - Μεγάλη διείσδυσης στο μήτρα της κυτταρίνης - Ταχύτητα - Δυνατότητα κλιμάκωσης - Καθαρότητα της διαδικασίας, με πολύ μικρότερη πιθανότητα μόλυνσης.	Έχει παρατηρηθεί πως με την αύξηση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων στον πολτό της κυτταρίνης μειώνεται απότομα ο βαθμός πολυμερισμού της.	[8], [30], [31], [74]

Μέθοδος	Βασικά χαρακτηριστικά	(+)	(-)	Πηγές
Επεξεργασία με Ιοντικά Υγρά (Ionic Liquids)	• Ιοντικά υγρά (IL): αποτελούν ενώσεις που ταξινομούνται ως άλατα που βρίσκονται σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασίες κάτω των 100 °C. • Δομή: Οι ενώσεις αυτές αποτελούνται από ένα μεγάλο οργανικό ανιόν και ένα μικρό οργανικό κατιόν . • Τα ιοντικά υγρά μπορούν να συνδυαστούν με καταλύτες. • Χρήση για υποβοήθηση μερικής υγροποίησης της βιομάζας.	• Πολύ αποτελεσματικοί καταλύτες στις αντιδράσεις υγροποίησης • Μικρός σχετικά χρόνος αντίδρασης • υψηλή χημική σταθερότητα, • μη ευφλεκτότητα • ηλεκτρική αγωγιμότητα	• Υψηλό κόστος ιοντικών υγρών. • Αμφισβητούμενη βιοδιασπασιμότητα IL . • Χρήση πτητικών διαλυτών. • Δυσκολία διαχωρισμού και ανάκτησης από την υγροποιημένη διαλυμένη ουσία. • Δεν είναι τόσο εύκολα ανακυκλώσιμοι λόγω των υψηλών ενεργειακών αναγκών για τη διαδικασία αυτή.	[59], [72], [80], [82], [104]
Χρήση Βαθέως ευκτικών διαλυτών (Deep Eutectic Solvent- DES)	• Βαθέως εύτηκτοι διαλύτες (DES): Αποτελούνται ,τυπικά, από ανόργανα άλατα. • Χρήση για την προεπεξεργασία βιομάζας. • Φυσικοί εύτηκτοί διαλύτες(NADES): φυσικώς απαντημένοι μεταβολίτες (π.χ.οργανικά οξέα, αμινοξέα και αμίνες).	• Φιλικό στο περιβάλλον • Χαμηλού κόστους • μη τοξικοί • Ευκολία χρησιμοποίησης, σύνθεσης και ανακύκλωσης • Απομάκρυνση λιγνίνης και της ημικυτταρίνης.	• Οι DES είναι λιγότερο χημικά αδρανείς σε σχέση με τα IL. • Οι NADES έχουν υψηλό ιξώδες σε σχέση με άλλους κοινούς διαλύτες, γεγονός που υποβαθμίζει την	[6], [18], [111]

Μέθοδος	Βασικά χαρακτηριστικά	(+)	(-)	Πηγές
			αποτελεσματικότητα της εκχύλισης.	
Μέθοδος “Organosolv”	• Η μέθοδος αυτή αξιοποιεί οργανικούς διαλύτες ή τα μείγματά τους με ή χωρίς καταλύτη. • Εντοπίζονται παραδείγματα, όπου η διαδικασία πραγματοποιείται σε ένα βήμα και όχι σε πολλαπλά, οπότε εξοικονομούνται πρώτες ύλες και ενέργεια με την χρήση καταλύτη.	• Αποτελεσματική απομάκρυνση της λιγνίνης και την ημικυτταρίνης μέσω διάλυσης. • Ευκολία ανάκτησης των συμπεριλαμβανομένων διαλυτών. • Δεν απαιτείται ιδιαίτερη μείωση μεγέθους της πρώτης ύλης για την ικανοποιητική παραλαβή της κυτταρίνης, μειώνοντας τις ενεργειακές ανάγκες της διεργασίας.	• Περιορισμός εφαρμογής σε βιομηχανική κλίμακα, η πτητικότητα των οργανικών διαλυτών. • Υψηλό κόστος χημικών και καταλυτών(συνήθως) σε σχέση με άλλες μεθόδους.	[29], [73], [75], [82], [83]

4.2.1 Επεξεργασία με υπερήχους (Ultrasonification)

Οι υπερήχοι κυμαίνονται σε ένα εύρος συχνοτήτων μεγαλύτερων από αυτές που είναι δυνατόν να γίνουν αντιληπτοί από το ανθρώπινο αυτί από 20kHz έως 10 MHz. Οι συχνότητες αυτές παράγονται από έναν μετατροπέα, ο οποίος επιτρέπει την μετατροπή της μηχανικής ή της ηλεκτρικής ενέργειας σε ενέργεια υψηλής συχνότητας ήχου [67,82]. Οι βασικοί μηχανισμοί που επιδρούν κατά την εφαρμογή των υπερήχων είναι αυτοί της αποκοπής δεσμών, του αποπολυμερισμού, της αποικοδόμησης και του επαναπολυμερισμού [76].



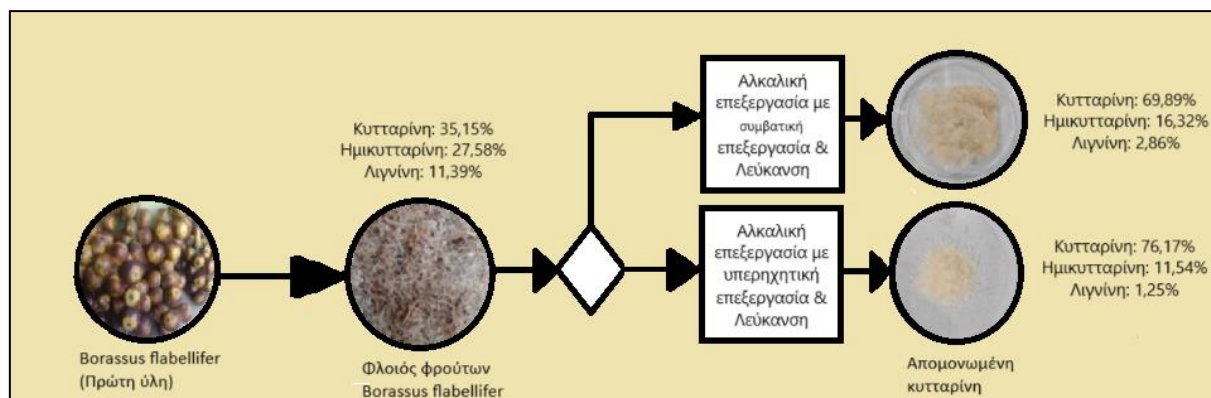
Εικόνα 18: Σχηματική αναπαράσταση σχετικά με τα κύρια φυσικοχημικά φαινόμενα που παρατηρούνται όταν ένα υγρό μέσο κατεργάζεται άμεσα ή έμμεσα με υπερήχους. [112]

Κατά τη διάρκεια της υπερηχητικής επεξεργασίας, δημιουργούνται κύματα πίεσης μέσα σε ένα υγρό διάλυμα με αποτέλεσμα την πρόκληση περιοχών υψηλής και χαμηλής πίεσης. Αυτές οι μεταβολές πίεσης οδηγούν στη δημιουργία φυσαλίδων, οι οποίες μεγαλώνουν και τελικά καταρρέουν. Η κατάρρευση των φυσαλίδων μπορεί να προκαλέσει εξαιρετικά υψηλές τοπικές θερμοκρασίες (έως 5000K) και πιέσεις (έως 1000 atm), με αποτέλεσμα την

παραγωγή ριζών, φως και μικροπίδακες υψηλής ταχύτητας, που μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τις φυσικοχημικές διεργασίες στο διάλυμα [76].

Ένα παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου της χρήσης υπερήχων για την παραγωγή μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης που αποδεικνύει ότι είναι δυνατόν να παραχθεί μικροκρυσταλλική κυτταρίνη με την χρήση αλκαλικής επεξεργασίας και υπερήχησης παρουσιάζεται στο άρθρο (DN et al, 2016). Πιο συγκεκριμένα, τα κελύφη των υπόκειται σε μείωση μεγέθους και χημική επεξεργασία, αλκαλικής επεξεργασίας και λεύκανσης. Η κυτταρίνη που προκύπτει αναμειγνύεται με αποστειρωμένο νερό, υποβάλλεται σε υπερήχηση σε κύκλους διάρκειας 60-180 δευτερολέπτων με ένταση 70%. Η MCC λαμβάνεται με την φυγοκέντρηση και ψύξη. [39].

Από τη μελέτη (Wardani et al, 2024), εξετάστηκαν δύο περιπτώσεις αλκαλικής επεξεργασίας. Η μία περιλαμβάνει το στάδιο της αλκαλικής επεξεργασία με 10% NaOH στους 90 °C για 60 min, ενώ η άλλη αλκαλική επεξεργασία γίνεται στους 90 °C για 60min σε υπερηχητικό θάλαμο με συχνότητα 40 kHz και ισχύ 100W.



Διάγραμμα ροής 4: Σύγκριση αποτελεσμάτων απομόνωσης της κυτταρίνης με την χρήση συμβατικής επεξεργασίας και με υπερήχους στην αλκαλικής επεξεργασίας από φλοιούς φρούτων [14]

Στο παραπάνω διάγραμμα ροής, αναπαρίσταται η διεργασία που ακολουθείται μέχρι την απομόνωση της κυτταρίνης με την σύσταση των αρχικών φλοιών φρούτων και των τελικών αποτελεσμάτων της σύστασης της απομονωμένης κυτταρίνης[14]. Από αυτά τα αποτελέσματα μπορεί να προκύψει πως η χρήση υπερήχων στην αλκαλική επεξεργασία βελτιώνει σε σχέση με την συμβατική μέθοδο την καθαρότητα σε κυτταρίνη.

Η μέθοδος αυτή προβληματίζει, λόγω της απαίτησής της για να πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά της ύπαρξης πολύ μικρών σωματιδίων βιομάζας, γεγονός που αυξάνει τις ενεργειακές ανάγκες της συνολικής διεργασίας.

4.2.2 Υδροθερμική επεξεργασία (Hydrothermal treatment)

Η υδροθερμική επεξεργασία αποτελεί μια μέθοδος υψηλής πίεσης, φιλική στο περιβάλλον, ικανής απόδοσης η οποία χρησιμοποιεί το νερό ως αντιδρών και καταλύτης με αποτέλεσμα να γίνεται επιτρεπτή η διάσπαση της βιομάζας. Υπό τις υδροθερμικές συνθήκες επεξεργασίας, το

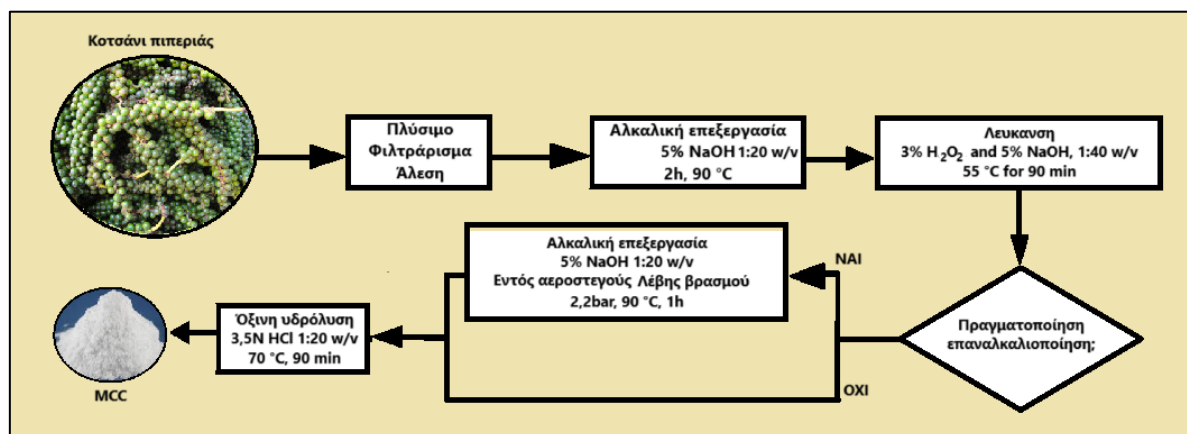


Εικόνα 19: Λέβες βρασμού για την πραγματοποίηση της υδροθερμικής επεξεργασίας

νερό ιονίζεται αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ιόντων H^+ και OH^- . Το αποτέλεσμα είναι τα ιόντα αυτά δρουν ως καταλύτες [19]. Στην πράξη, η υδροθερμική επεξεργασία, υπό την επίδραση υψηλών πιέσεων, αυξάνει την επιφάνεια της βιομάζας διευκολύνοντας το σπάσιμο του κυτταρικού τοιχώματος. Το αποτέλεσμα είναι η αποτελεσματικότερη απομάκρυνση της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης με την ταυτόχρονη αύξηση της κρυσταλλικότητας [52, 68]

Εντοπίζεται ,παράλληλα, παράδειγμα αλκαλικής επεξεργασίας(με NaOH) φλουδών φρούτων στο στάδιο της απομόνωσης της κυτταρίνης υποβοηθούμενη από υδροθερμική επεξεργασία στους 120°C για 1h. Τα αποτελέσματα από την σύσταση της βιομάζας μετά την αλκαλικής επεξεργασίας και την λεύκανση είναι παρόμοια με αυτά της συμβατικής θέρμανσης στο στάδιο της αλκαλικής επεξεργασίας, όσον αφορά την απομάκρυνση της λιγνίνης, ενώ τα αποτελέσματα για την κρυσταλλικότητα είναι πιο ευνοϊκά για την υδροθερμική από την συμβατική προσφέροντας μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα της παραγόμενης MCC [14].

Στο παράδειγμα της (Holilah, 2021), χρησιμοποιήθηκε σε ένα επιπλέον στάδιο της απομόνωσης της κυτταρίνης, όπου η υδροθερμική επεξεργασία σε συνδυασμό με την αλκαλική επεξεργασία στους 90°C, 2,2 bar για 1h εντός αεροστεγούς λέβης βρασμού. Τα OH⁻ που απελευθερώνονται με την υποβοήθηση της υδροθερμικής επεξεργασίας συμβάλλουν στην περαιτέρω αποικοδόμηση της λιγνίνης (από 12,5% στην συμβατική απομόνωσης της κυτταρίνης σε 2,10% στο τέλος του αντίστοιχου σταδίου της απομόνωσης της κυτταρίνης) με την ελάχιστη ενεργειακή κατανάλωση, ενώ ταυτόχρονα παράγεται MCC με παρόμοιες ιδιότητες με αυτές της εμπορικής, όπως η κρυσταλλικότητα (από 47,8% χωρίς το στάδιο της δεύτερης αλκαλικής επεξεργασίας σε 78,9% με αυτό στο τελικό προϊόν) [68]. Από αυτό το παράδειγμα μπορεί να σημειωθεί πως αυτό το επιπλέον στάδιο με υδροθερμική επεξεργασία παρουσιάζει ενδιαφέρον, καθώς θα μπορούσε πιθανώς να προστεθεί ως ενδιάμεσο στάδιο στην συμβατική επεξεργασία, όπως αυτή περιγράφεται σε προηγούμενο υποκεφάλαιο.

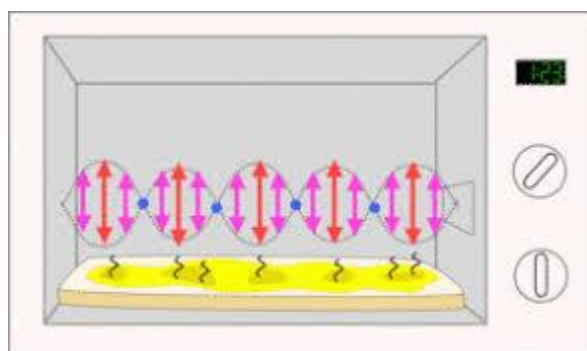


Διάγραμμα ροής 5: Διαδικασίες για την παραγωγή MCC με ή χωρίς μια 2^η αλκαλική επεξεργασία υποβοηθούμενη με υδροθερμική επεξεργασία [68]

Για την περίπτωση σε συνδυασμό με την υδροθερμική επεξεργασία με την όξινη υδρόλυση, οι συγκεντρώσεις του οξέος(αραιό οξύ), οι θερμοκρασίες και ο χαμηλότερος

χρόνος παραμονής υπό τις συνθήκες υδροθερμικής επεξεργασίας είναι πολύ ηπιότερες συνθήκες σε σχέση με την απλή όξινη υδρόλυση. Η διεργασία αυτή σε συνδυασμό με όξινη υδρόλυση πολτοποιημένης βιομάζας παράγει MCC με 85,32% κρυσταλλικότητα ιδιαίτερα πιο βελτιωμένη από την πρώτη ύλη (βαμβάκι: 58,44%) και από την εμπορική MCC [19].

4.2.3 Επεξεργασία υποβοηθούμενη με μικροκύματα (Microwave-assisted treatment)



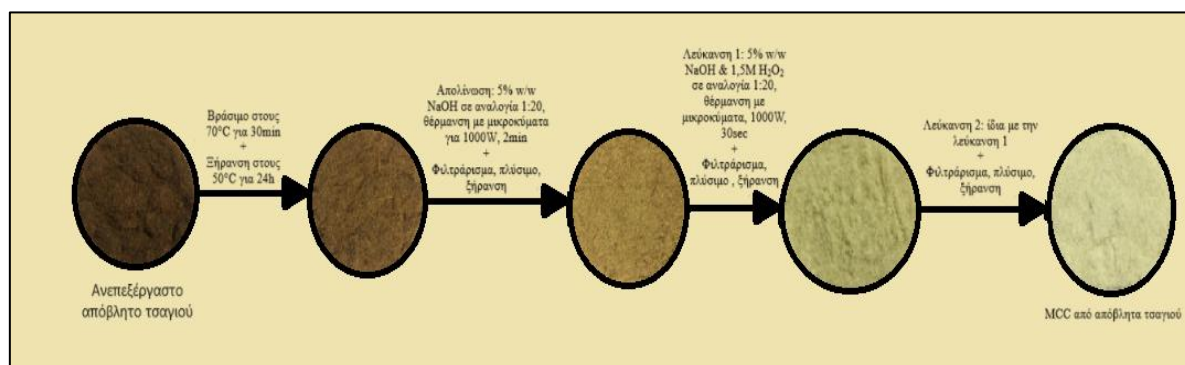
Εικόνα 20: Μικροκύματα εντός του φούρνου

Τα μικροκύματα (“**Microwave**”) έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλούς τομείς λόγω της αποτελεσματικότητάς τους και της εύκολης λειτουργίας του και θεωρείται ως εναλλακτική μέθοδος στη συμβατική θέρμανση. Τα μικροκύματα είναι ιονίζοντα κύματα με συχνότητα 300 MHz-300 GHz και μήκος κύματος 1 mm- 1 m. [1].

Η μέθοδος αυτή διαθέτει αρκετά πλεονεκτήματα, τα οποία την καθιστούν προτιμητέα σε σχέση ακόμα και με άλλες καινοτόμες μεθόδους. Αρχικά, η εφαρμογή των μικροκυμάτων για την επεξεργασία της βιομάζας επιταχύνει πολλές φορές τις διαδικασίες στις οποίες εφαρμόζεται. Παράλληλα,, η αξιοποίηση τους είναι αρκετά αποδοτική σε σχέση με την συμβατική , δεδομένου πως έχουν την δυνατότητα οι διεργασίες που τα συμπεριλαμβάνουν να παράγουν μικροκρυσταλλική κυτταρίνη με αρκετά υψηλή θερμική σταθερότητα και υψηλής καθαρότητας σε κυτταρίνη [13,14]. Ταυτόχρονα, η σημαντική απόδοση είναι δυνατή χωρίς το στάδιο της όξινης υδρόλυσης, γεγονός που επιτρέπει την μείωση των παραγόμενων λυμάτων από την μείωση ανάγκης σε διαλύτες. Από την άλλη πλευρά, η αξιοποίηση των μικροκυμάτων παρουσιάζει ορισμένα ζητήματα. Ο προβληματισμός ως προς αυτήν την μέθοδο αυτή υπάρχει ο κίνδυνος την μη ομοιόμορφη θέρμανση, εξαιτίας της άνισης κατανομής των μικροκυμάτων.

Από την (Debnath et al, 2023), εντοπίζεται η επεξεργασία απόβλητα μαύρου τσαγιού σε συνδυασμό της λεύκανσης και της αλκαλικής επεξεργασίας με την χρήση μικροκυμάτων (1000W) διευκολύνοντας το «σπάσιμο» των φυτικών κυττάρων και των απελευθέρωση των περιεχομένων του στον διαλύτη εκχύλισης με αρκετά καλή επιτυχία. Ταυτόχρονα, μειώνεται ο χρόνος απολιγνίνωσης σε 2min και ο χρόνος λεύκανσης σε 30sec

(από πάνω από 1h και για τις 2 μεθόδους επεξεργασίας) για το συγκεκριμένο παράδειγμα. Παραλείπεται τελείως η συμβατική όξινη υδρόλυση, η οποία έχει αρκετά αρνητικά χαρακτηριστικά, όπως αναφέρονται παραπάνω. Η κρυσταλλικότητα της MCC που προκύπτει φτάνει από 56,28%(για τα απόβλητα) σε 89,77%, τιμή, η οποία οδηγεί στην αυξημένη θερμική σταθερότητα(αρκετά καλύτερη σε σχέση με την εμπορική Avicel PH101®) [13].

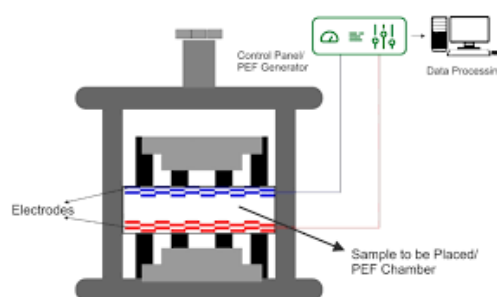


Διάγραμμα ροής 6: Διαδικασία παραγωγής MCC από απόβλητα τσαγιού υποβοηθούμενη με μικροκύματα[13]

Σε άλλο παράδειγμα, στην (Wardani, 2024), περιλαμβάνει την πραγματοποίηση της αλκαλικής επεξεργασίας φλοιών φρούτων υποβοηθούμενης με μικροκύματα στους 90°C για 4 min (σε σύγκριση με την συμβατική αλκαλικής επεξεργασίας για +1h) με 250W σε φούρνο μικροκυμάτων. Ακολουθεί λεύκανση με H_2O_2 για την απομόνωση της κυτταρίνης, η οποία έχει ιδιότητες παρόμοιες. Προσφέρει εξαιρετικά υψηλή μεταφορά θερμότητας με αποτέλεσμα τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε λιγνίνη 0,16% (2,89% για την συμβατικής αλκαλικής επεξεργασίας) , με διάμετρο σωματιδίων 51,42 μm και δείκτη κρυσταλλικότητας 92,15%, λόγω υψηλής κρυσταλλικότητας βελτιώνεται η θερμική σταθερότητα, ενώ η έλλειψη λιγνίνης λειαίνει την μορφολογία της MCC [14].

4.2.4 Παλλόμενο ηλεκτρικό φορτίο (Pulsed Electric Field-PEF)

Η επεξεργασία με παλμικό ηλεκτρικό πεδίο (“**Pulsed Electric Field-PEF**”) είναι μια μη θερμική μέθοδος λειτουργεί εφαρμόζοντας σύντομα αλλά υψηλής έντασης ηλεκτρικά πεδία για σύντομες χρονικές περιόδους [70]. Για την επεξεργασία γενικά της βιομάζας χρησιμοποιούνται με τάσεις που κυμαίνονται από 5-20 kV/cm . Πρακτικά, η μέθοδος αυτή προκαλεί διαταραχές

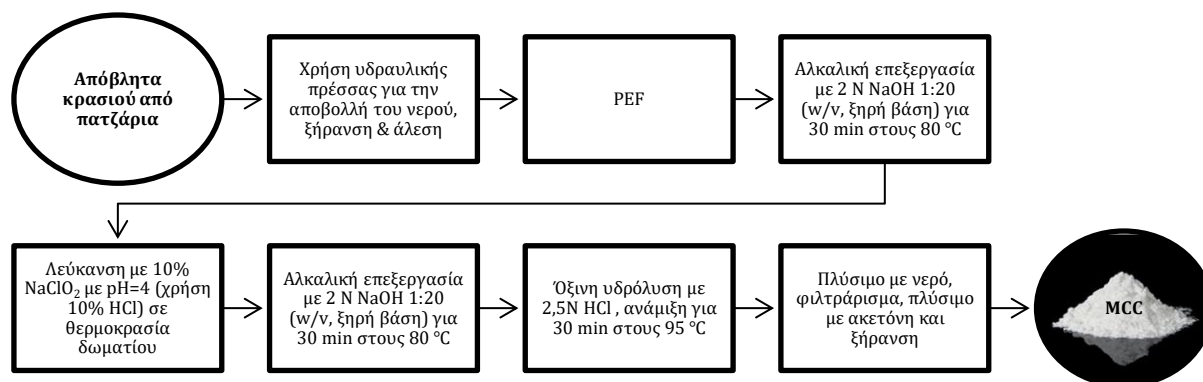


Εικόνα 21: Μονάδα για την παραγωγή παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου (P.E.F.)

στο κυτταρικό τοίχωμα και αυξάνει τη διαπερατότητα των κυττάρων, δημιουργώντας πόρους ή ρωγμές. Αυτό διευκολύνει την απολιγνίνωση και την αποδόμηση της άμορφης κυτταρίνης, βελτιώνοντας την πυκνότητα και την ικανότητα συγκράτησης νερού των επεξεργασμένων υλικών [52].

Παράδειγμα αξιοποίησης της βιομάζας καλαμποκιού που υποβλήθηκε σε προεπεξεργασία με μη θερμικό πεδίο ηλεκτρικών παλμών (PEF) και υδροξείδιο του νατρίου (NaOH), χρησιμοποιώντας μεταβαλλόμενη ένταση ηλεκτρικού πεδίου και χρόνο προεπεξεργασίας εντοπίζεται στην (Putranto et al, 2021) . Η προεπεξεργασία αυτή αύξησε την περιεκτικότητα σε κυτταρίνη της βιομάζας καλαμποκιού, με μέγιστο 63,09% κυτταρίνης υπό βέλτιστες συνθήκες ηλεκτρικής έντασης 9 kV/cm και χρόνο 60sec, λόγω της καταστροφής των δεσμών εντός της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας [69].

Από την πηγή (Harini et al, 2024), μπορεί να εντοπιστεί άλλο ένα παράδειγμα εφαρμογής της τεχνολογίας για εφαρμογή σε επεξεργασία υπολειμμάτων από κρασί με αποτελέσματα παραγωγής MCC με την χρήση PEF με την μετέπειτα όξινη υδρόλυση της επεξεργασμένης βιομάζας. Η διαδικασία που ακολουθείται για τα αλεσμένα ξεραμένα απόβλητα είναι για την μέθοδο PEF είναι πως το ξηραμένο και αλεσμένο απόβλητο υλικό προστέθηκε με νερό σε αναλογία 1:10 (w/v, βάση ξηρού βάρους) και εκτέθηκε σε ηλεκτρικό πεδίο $15,24 \text{ kV.cm}^{-1}$ με συχνότητα 12Hz για 60sec [52].



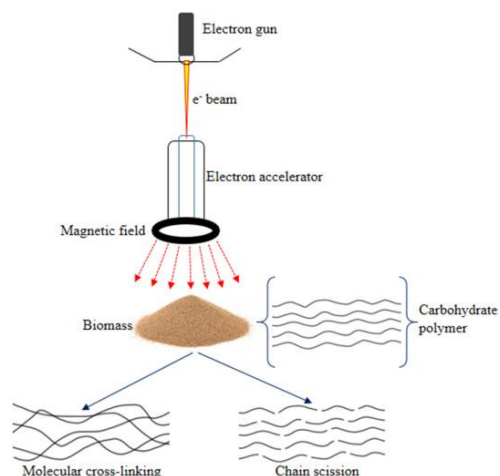
Διάγραμμα ροής 7: Διαδικασία παραγωγής MCC από απόβλητα από παραγωγή κρασιού από παντζάρια [52]

Από τα αποτελέσματα των μελετών με την χρήση PEF, προκύπτει πως παρότι η εφαρμογή της μεθόδου αυτής έχει μεγάλο ποσοστό ανάκτησης κυτταρίνης και απομόνωσης της MCC, ενώ μειώνεται η κρυσταλλικότητα. Το προϊόν αυτής της μεθόδου μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή προβιοτικών σε υλικά τροφίμων, ενεργών συστατικών στις συσκευασίες τροφίμων και ενισχυτικών υλικών σε βρώσιμα φιλμ λόγω της χαμηλής ποιότητας του σε σχέση με την εμπορική. Βέβαια, εντοπίζεται και παράδειγμα χρήσης ινών

“mendong” , στα οποία εφαρμόζεται PEF για την υποβοήθηση της της αλκαλικής επεξεργασίας, δίνοντας κρυσταλλικότητα 73%, σε αντίθεση με το τρέχον παράδειγμα.

4.1.5 Δέσμη ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (Electron Beam Irradiation-EBI)

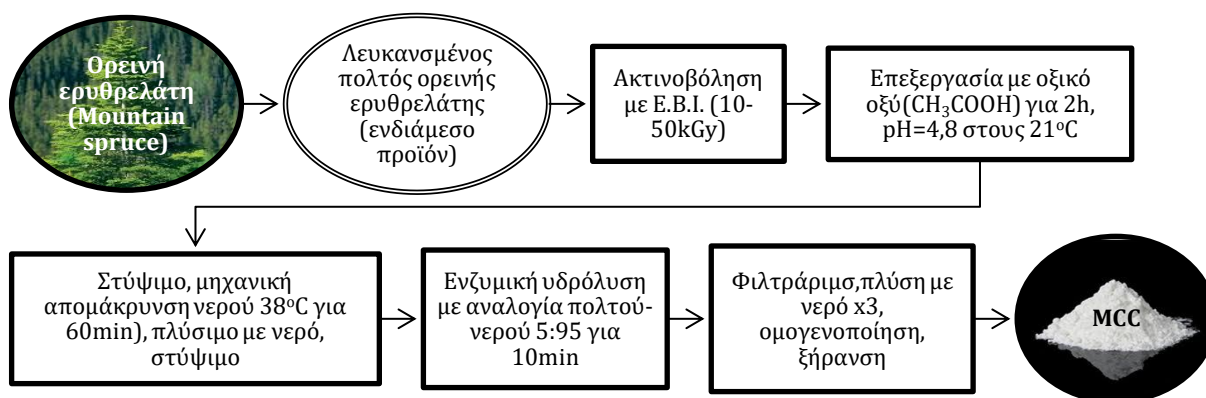
Η διάσπαση της κυτταρίνης μέσω ακτινοβολίας με δέσμη ηλεκτρονίων (“**Electron Beam Irradiation-EBI**”) κατά την παρασκευή μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης (MCC) είναι μια υποσχόμενη μέθοδος. Η χρησιμοποιούμενη ακτινοβολία παράγεται από έναν γραμμικό επιταχυντή [1]. Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας ηλεκτρονίων με τη δομή των πολυμερών περιλαμβάνει δύο ταυτόχρονες διαδικασίες: τον μηχανισμό διασύνδεσης(σε χαμηλότερες δόσεις για <10kGy), που συνίσταται



Εικόνα 22: Παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου EBI σε βιομάζα και το αποτέλεσμα εφαρμογής της στην βιομάζα [109]

στη δημιουργία νέων χημικών δεσμών εντός ή μεταξύ αλυσίδων, και τη διάσπαση της δομής του πολυμερούς(σε υψηλότερες δόσεις) [30,74].

Η απόδοση της μεθόδου εξαρτάται από την ακτινοβολία και την υγρασία του υλικού. Τα συστατικά της βιομάζας επηρεάζονται διαφορετικά από αυτήν την ακτινοβολία. Από την μία, η ημικυτταρίνη υποβαθμίζεται μόνο σε χαμηλές δόσεις ακτινοβολίας . Από την άλλη, η υποβάθμιση της κυτταρίνης συμβαίνει συνεχόμενα χωρίς την πτώση του βαθμού κρυσταλλικότητας εντός εύρους 0-50 kGy. .Σε αυτήν την περίπτωση, δεν παρατηρείται



Διάγραμμα ροής 8: Διαδικασία παραγωγής MCC από ορεινή ερυθρελάτη με μια μέθοδο διπλού αποπολυμερισμού πολτού κυτταρίνης (ακτινοβολήση με EBI και ενζυμική επεξεργασία) [105].

εμφανής πτώση της κρυσταλλικότητας για την αυξανόμενη δόση εντός του εύρους με αποτέλεσμα να συμπεραίνεται από τον συγγραφέα πως για αυτά τα εύρη δόσεων η αποικοδόμηση παρατηρείται κυρίως στην περιοχή της άμορφης κυτταρίνης [74].

Από την περίπτωση εφαρμογής της μεθόδου σε θρύμματα μπαμπού, ακτινοβολήθηκαν δείγματα της πρώτης ύλης, ακολουθώντας στην συνέχεια εκχύλιση για την απομόνωση της σκόνης μπαμπού, αλκαλική και όξινη προεπεξεργασία για την απομάκρυνση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης, μπορεί να παραχθεί αποδοτικά η MCC σε χαμηλές δόσεις ακτινοβολίας 0-50 kGy [74]. Ταυτόχρονα, εντοπίζονται παραδείγματα εφαρμογής δέσμης ηλεκτρονίων με μορφή προεπεξεργασίας σε λευκασμένος πολτός βιομάζας με σκοπό τον αποπολυμερισμό και την διάσπαση των αλυσίδων της κυτταρίνης πριν από την ενζυμική επεξεργασία με χαμηλά αποτελέσματα με τα αποτελέσματα από πλευράς του τελικού προϊόντος να είναι κατώτερα, βέβαια, ως προς την κρυσταλλικότητα του σε σχέση με άλλες μεθόδους [8,74, 105].

4.2.6 Επεξεργασία με ιοντικά υγρά (Ionic liquids-IL)

Ομογενή Ι.Υ.	Ετερογενή Ι.Υ.
• Ουδέτερα Ι.Υ. • Όξινα Ι.Υ. • Βασικά Ι.Υ. • Ι.Υ. με αμφιτερικά ανιόντα • Λειτουργικά Ι.Υ. • Πρωτικά Ι.Υ. • Χειραλικά Ι.Υ. • Βιοιοντικά υγρά • Πολυ-ιοντικά υγρά • Ενεργειακά Ι.Υ.	• Υποστηριζόμενα Ι.Υ.

Εικόνα 23: Τύποι Ιοντικών Υγρών [59]

Τα ιοντικά υγρά (“**Ionic liquids-IL**”) είναι πράσινοι διαλύτες ενώσεις που ταξινομούνται ως άλατα σε υγρή κατάσταση για θερμοκρασίες κάτω των 100 °C. Οι ενώσεις αυτές αποτελούνται από ένα μεγάλο οργανικό ανιόν και ένα μικρό ανόργανο κατίον και γενικά παρουσιάζουν υψηλή χημική σταθερότητα, μη ευφλεκτότητα και ηλεκτρική αγωγιμότητα [72,82]. Ορισμένα παραδείγματα ιονικών υγρών

είναι 1-βουτυλο-3-μεθυλοϊμιδαζολίου βρωμίδιο, 1-αιθυλο-3-μεθυλοϊμιδαζολίου χλωρίδιο, και 1-βουτυλο-3-μεθυλοϊμιδαζολίου, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμό με καταλύτες [59].

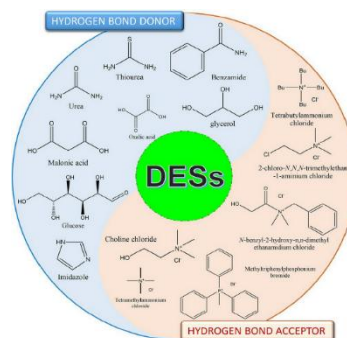
Τα ιοντικά υγρά που προαναφέρθηκαν αξιοποιούνται, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, ως καταλύτες για την υποβοήθηση της μεθόδου της υγροποίησης της βιομάζας. Πιο συγκεκριμένα, η άμεση υγροποίηση της βιομάζας χρησιμοποιείται για την μετατροπή των φυτών σε υγρά καύσιμα χωρίς την ενσωμάτωση ενός βήματος αεριοποίησης υπό αυξημένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας με την παρουσία καταλύτη [104]. Η

μικροκρυσταλλική κυτταρίνη προκύπτει από την ημιτελή υγροποίηση της βιομάζας με την παρουσία ιοντικών υγρών, ενώ η πλήρης υγροποίηση της βιομάζας μπορούν να προκύψουν βιο-έλαια (bio-oils) [59].

Στο παράδειγμα ,που ακολουθεί, εφαρμόζεται η μέθοδος της υγροποίησης της βιομάζας (“**Liquefaction of biomass**”) με την υποβοήθηση ιοντικών υγρών που δρουν ως καταλύτες . Πιο συγκεκριμένα, το πριονίδι αναμιγνύεται με αιθυλενογλυκόλη και $[\text{SO}_3\text{Hmim}][\text{HSO}_4](\text{IL})$ ως καταλύτες, και θερμαίνεται σε θερμοκρασίες $140\text{-}180^\circ\text{C}$ και χρόνους $15\text{-}90\text{min}$. Η παραγόμενη MCC λήφθηκε από την ημιτελή υγροποίηση σε ατμοσφαιρική πίεση (1atm). Μπορεί να προκύψει MCC με παρόμοιες ιδιότητες με αυτές της εμπορικής προερχόμενης από χνούδι βαμβακιού υψηλή χημική σταθερότητα λόγω της υψηλής κρυσταλλικότητας που προκύπτει 79% [59,72].

4.2.7 Χρήση Βαθέως ευτήκτων διαλυτ¹²ών (Deep Eutectic Solvent)

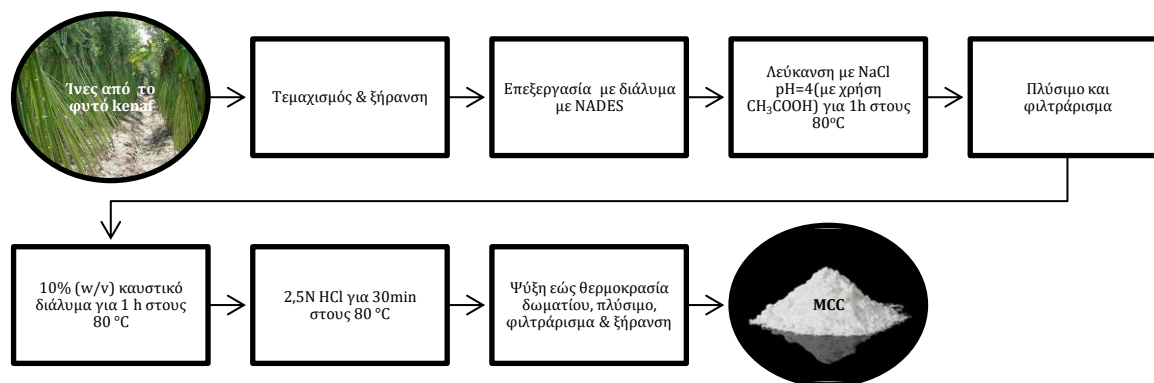
Οι βαθέως εύτηκτοι διαλύτες (“**Deep Eutectic Solvents**”) ανήκουν στην κατηγορία των πράσινων διαλυτών μαζί με τα ιοντικά υγρά που προαναφέρθηκαν και αποτελούνται ,τυπικά, από ανόργανα άλατα. Οι ενώσεις αυτές περιέχουν μεγάλα, μη συμμετρικά ιόντα. Η βασική δομή των DES μπορούν να περιγράφουν με τον τύπο $\text{Cat}^+\text{X}^-\text{zY}$, όπου Cat^+ είναι ένα κατιόν (π.χ. NH_4^+ -κατιόν αμμωνίου) , X^- είναι μια βάση κατά Lewis (π.χ. ανιόν αλογονιδίου), Y είναι άτομα που αλληλεπιδρούν με το ανιόν και z είναι ο αριθμός των Y . Σε σχέση με τα ιοντικά υγρά Παράλληλα, οι διαλύτες αυτοί είναι φιλικόι στο περιβάλλον, μη τοξικοί, με χαμηλό σημείο τήξης και χαμηλού κόστους. οι διαλύτες αυτοί μειονεκτούν σε σχέση με τα ιοντικά υγρά(που ανήκουν στην ίδια κατηγορία), λόγω της σχετικά μικρότερης αδράνειας τους.



Εικόνα 24: Βαθέως Εύτηκτοι διαλύτες

Μια υποκατηγορία αυτών των διαλυτών είναι οι φυσικοί εύτηκτοι διαλύτες(NADES), σε αυτήν περιλαμβάνονται φυσικώς απαντημένοι μεταβολίτες, όπως οργανικά οξέα, αμινοξέα και αμίνες. Οι διαλύτες αυτοί διαθέτουν φιλο-περιβαλλοντικό και μη τοξικό χαρακτήρα με εύκολο τρόπο διαχείρισης σε όλο τον κύκλο της ζωής τους (από τη σύνθεση έως την ανακύκλωση). Η εφαρμογή αυτών των «πράσινων» διαλυτών επιτρέπει την απομάκρυνση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης που είναι συνδεδεμένες με την κυτταρίνη, γεγονός που φαίνεται και από πειραματικά δεδομένα, στην πτώση του μεγέθους του σωματιδίων [18, 111].

Από την (Shi et al, 2023), μπορεί να εντοπιστεί η χρήση βαθέως ευτήκτου διαλύτη με χρήση Χλωριούχου χολίνης(CC) και γαλακτικού οξέος(LA) πριν μια βασική επεξεργασία κομματιασμένης βιομάζας (λεύκανση, αλκαλική και όξινη επεξεργασία) [18]. Η προεπεξεργασία με των ευτήκτους διαλύτες συμβάλλει στην εξάλειψη της μεγαλύτερης ποσότητας της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης

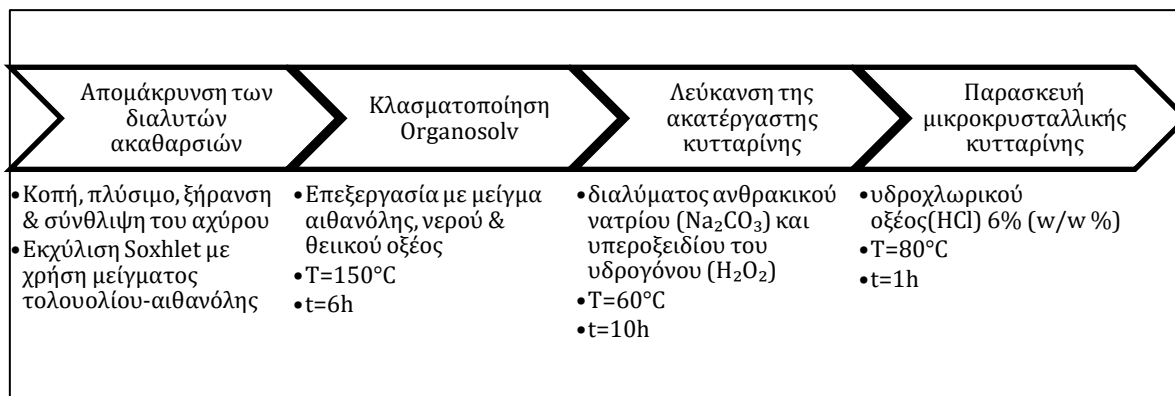


Διάγραμμα ροής 9: Διαδικασία παραγωγής MCC από προεπεξεργασμένες ίνες "kenaf" με την χρήση της τυπικής διεργασίας [18]

4.2.8 Μέθοδος “Organosolv”

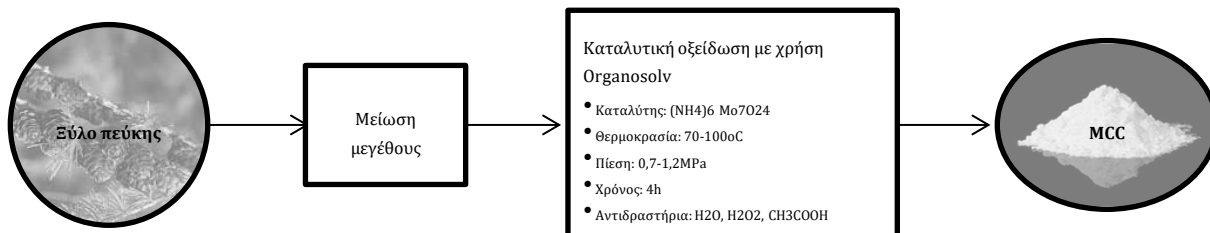
Η μέθοδος “Organosolv” περιλαμβάνει την προσθήκη ενός υδατικού μείγματος οργανικών διαλυτών στη βιομάζα υπό ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας με ή χωρίς τη χρήση καταλύτη [89].

Από το παράδειγμα από το (Luo et al, 2019), παρατηρείται πως η μέθοδος “Organosolv” χρησιμοποιείται για την απομόνωση της κυτταρίνης από άχυρο ρυζιού με τη χρήση μείγματος αιθανόλης-νερού (1:1, v/v) με την παρουσία 0,05M H₂SO₄ σε συνθήκες θερμοκρασίας 150°C και χρόνου 6h χωρίς την παρουσία καταλύτη. Ουσιαστικά, αυτή η μέθοδος ήταν πολύ αποτελεσματική στην απομάκρυνση της ημικυτταρίνης (από 23,5% από 8,5% στο τέλος του τελευταίου βήματος) και της λιγνίνης (16,1% από 3,5% στο τέλος του τελευταίου βήματος) [86].



Διάγραμμα ροής 10 : Παραγωγή MCC από άχυρο ρυζιού με την χρήση της μεθόδου Organosolv [86]

Από τον ορισμό της μεθόδου “Organosolv”, εντοπίζεται και η εναλλακτική της χρήσης καταλύτη για την παραγωγή της MCC. Κάποιοι από τους καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την καταλυτική οξείδωση για λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι τα διαλυτά $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, το εμπορικό TiO_2 , το εμπορικό KN-30 και ο ζεόλιθος C-Fe25MS [73]. Καταλύτες βασισμένοι σε μέταλλα μετάβασης, όπως οι παραπάνω, εντείνουν την διαδικασία της απομάκρυνσης της λιγνίνης [73]. Ταυτόχρονα, υπάρχει δυνατότητα της ανάκτησης των καταλυτών, γεγονός που επιτρέπει την εξοικονόμηση κεφαλαίων [73].



Διάγραμμα ροής 11: Διαδικασία παραγωγής MCC από ξύλο πεύκης με την χρήση μεθόδου Organosolv με καταλύτη

Εντοπίζεται παράδειγμα εφαρμογής της για παραγωγή MCC σε ένα βήμα με αρκετά αποτελεσματική διαδικασία με την χρήση καταλύτη εφαρμόζοντας περιβαλλοντικά ασφαλή οξειδωτικών. Πιο συγκεκριμένα, η μικροκρυσταλλική κυτταρίνη (MCC) παράγεται μέσω της απολιγνίνωσης ξύλου πεύκης με H_2O_2 , CH_3COOH (οξικό οξύ) και H_2O (νερό), σε θερμοκρασίες 70–100°C. Η διαδικασία χρησιμοποιεί τον καταλύτη $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ για την ενίσχυση της αφαίρεσης της λιγνίνης. Οι βέλτιστες συνθήκες περιλαμβάνουν θερμοκρασία 100°C, συγκέντρωση H_2O_2 5% w/w, οξικό οξύ 30% w/w, καταλύτη 1% w/w και σχέση υγρού/ξύλου 15:1 για 4h, με αποτέλεσμα κυτταρίνη που έχει χημική σύνθεση παρόμοια με τη μικροκρυσταλλική κυτταρίνη (MCC).

Από την εφαρμογή της τρέχουσας μεθόδου, μπορούν να προκύψουν αξιόλογα αποτελέσματα σε σχέση με προηγούμενες μεθόδους. Αρχικά, εντοπίζεται θερμοκρασία, όπου

η υπολειπόμενη λιγνίνη φθάνει έως 0,12% (από 28,4% στην αρχική Π.Υ.). Η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης που επιτυγχάνεται από αυτήν την διεργασία υπολογίστηκε στο 70% (κοντά στην εμπορική MCC), γεγονός που εξασφαλίζει την ικανοποιητική θερμική σταθερότητα του προϊόντος.

Στη (Kuznetsov et al, 2011) ,για μέσο χρησιμοποιείται H_2O, H_2O_2, CH_3COOH με την παρουσία καταλύτη TiO_2 για την παραγωγή MCC σε παρόμοια διαδικασία με το προηγούμενο παράδειγμα για επεξεργασία πριονιδιού ξύλου. Η κρυσταλλικότητα που επιτυγχάνεται από αυτήν την διεργασία είναι στο 67-74% (πολύ κοντά στην εμπορική MCC) [75].

5.0 Σύγκριση μεθόδων και συζήτηση για μελλοντική έρευνα

Η σύγκριση των μεθόδων που θα γίνουν στην τρέχουσα μεταπτυχιακή θα είναι με 2 τρόπους: ποιοτικό και ποσοτικό. Πιο αναλυτικά, ο ποιοτικός τρόπος θα είναι με βάση πιο περιγραφικά κριτήρια και σκοπό έχουν να γίνουν πιο εύκολα κατανοητές οι διαφορές και τα κοινά τους στοιχεία. Από την άλλη, οι ποσοτικές θα κάνει χρήση ορισμένων πολυκριτηριακών μεθόδων σε προσεγγιστικά ποσοτικά στοιχεία για την εύρεση της βέλτιστης επιλογής ανάλογα με ορισμένα κριτήρια και βάρη που ορίζονται για καθένα από αυτά.

5.1 Ποιοτική σύγκριση μεθόδων

Η ποιοτική σύγκριση γίνεται με διάφορα κριτήρια, όπως:

- η σχέση των μεθόδων με την συμβατική
- Τα βασικά χαρακτηριστικά της κάθε μεθόδου
- Τα ιδιαίτερα πλεονεκτήματα της κάθε μεθόδου
- Τους βασικούς προβληματισμούς για την κάθε μέθοδο
- Τα χαρακτηριστικά ασφαλείας ως προς την χρήση των χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται από κάθε μέθοδο

Η απεικόνιση της κάθε μεθόδου γίνεται με συντομογραφίες. Η επιλογή αυτή θεωρήθηκε χρήσιμη για την διευκόλυνση της σύγκρισης των μεθόδων, καθιστώντας πιο ευδιάκριτη την ανάγνωση της ποιοτικής σύγκρισής τους. Οι συντομογραφίες που θα χρησιμοποιηθούν είναι οι ακόλουθες:

Πίνακας 9: Συντομογραφίες μεθόδων παραγωγής MCC

E.A.	Έκρηξη ατμού	Hydr.	Υδροθερμική επεξεργασία	I.L.	Χρήση ιοντικών υγρών
E.Y.	Ενζυμική υδρόλυση	Micr.	Χρήση μικροκυμάτων	D.E.S.	Χρήση βαθέως εύτηκτων διαλυτών
A.E.	Αντιδραστική εξώθηση	P.E.F	Χρήση Παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου	Org.	Μέθοδος Organosolv
Ultr	Χρήση υπερήχων	E.B.I.	Χρήση δέσμης ακτινοβολίας ηλεκτρονίων	A.H.	Όξινη υδρόλυση
Alk.	Αλκαλική επεξεργασία	Bl.	Λεύκανση		

5.1.1 Σύγκριση με βάση την σχέση της μεθόδου με την συμβατική

Στην κατηγορία της συμβατικής μεθόδου περιλαμβάνει την αλκαλική επεξεργασία, την λεύκανση και την όξινη υδρόλυση. Σε αυτό το κριτήριο θα αξιολογηθεί κατά πόσο επηρεάζονται οι βασικές διαδικασίες της συμβατικής μεθόδου ή και αντικαθίστανται πλήρως για καθεμιά από τις διαφορετικές μεθόδους που αναλύονται στην τρέχουσα μεταπτυχιακή.

Πίνακας 10: Σύγκριση με βάση την σχέση της μεθόδου με την συμβατική

	E.A.	E.Y.	A.E.	Ultr.	Hydr.	Micr.	P.E.F.	E.B.I.	I.L.	D.E.S.	Org.
Παράλληλη υποβοήθηση των υπαρχουσών διεργασιών της συμβατικής	✓		✓	✓	✓	✓					
Παράλληλη υποβοήθηση της απομόνωσης της κυτταρίνης	✓		✓	✓	✓	✓					
Βελτίωση των προϊόντων της συμβατικής μετά την ολοκλήρωσή της συμβατικής		✓									
Αντικατάσταση υπαρχουσών βασικών διεργασιών της συμβατικής (όλων ή μέρους αυτών)		✓						✓	✓		✓
Χρήση για την βέλτιστη προεπεξεργασία της βιομάζας πριν την αλκαλική επεξεργασία							✓	✓		✓	
Βελτίωση της χρονικής διάρκειας των διεργασιών της συμβατικής με τις οποίες συνδυάστηκαν						✓					

5.1.2 Σύγκριση με βάση χαρακτηριστικά κάθε μεθόδου

Ο ορισμός των βασικών χαρακτηριστικών είναι απαραίτητο να οριστούν για κάθε μέθοδο. Κάποια από αυτά τα χαρακτηριστικά είναι το επίπεδο εφαρμογής της κάθε μεθόδου, οι χαρακτηριστικές τους πρώτες ύλες, οι χαρακτηριστικές μέθοδοι μεταφοράς ενέργειας και οι ιδιαίτερες συνθήκες.

Πίνακας 11: Βασικά χαρακτηριστικά των μεθόδων πλην της συμβατικής με βάση την βιβλιογραφία

	E.A.	E.Y.	A.E.	Ultr.	Hydr.	Micr.	P.E.F.	E.B.I.	I.L.	D.E.S.	Org.
Εφαρμοσμένες ευρέως σε βιομηχανικό επίπεδο											
Ευρέως εφαρμοσμένο σε βιομηχανικό επίπεδο	✓	✓	✓								
Κυρίως σε ημι-βιομηχανικό έως εργαστηριακό επίπεδο				✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Χαρακτηριστικές πρώτες ύλες											
Ατμός	✓				✓						
Ένζυμα		✓									
Ιοντικά υγρά									✓		
Βαθέως Εύηκτοι διαλύτες										✓	
Υδατικό μείγμα οργανικών διαλυτών											✓
Καταλύτες βασισμένοι σε βαρέα μέταλλα											✓
Χαρακτηριστικές μορφές μεταφοράς ενέργειας											
Υπέρηχοι				✓							
Μικροκύματα						✓					
Παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο							✓				
Ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων								✓			
Ιδιαίτερες συνθήκες πραγματοποίησης											
Θερμοκρασία δωματίου							✓	✓			
Μεσαίες θερμοκρασίες (35-50°C)		✓									
Πιθανές πολύ ψηλές θερμοκρασίες (T>100°C)	✓		✓		✓				✓		✓
Πιθανές υψηλές πιέσεις (P>1atm)	✓		✓		✓						✓

5.1.3 Σύγκριση με βάση τα ιδιαίτερα πλεονεκτήματα της καθεμίας

Η σύνοψη των βασικών πλεονεκτημάτων της κάθε μεθόδου είναι απαραίτητη για την καλύτερη κατανόηση της ουσίας της τρέχουσας μεταπτυχιακής.

Πίνακας 12: Συγκριτικά πλεονεκτήματα κάθε μεθόδου

	E.A.	E.Y.	A.E.	Ultr.	Hydr.	Micr.	P.E.F.	E.B.I.	I.L.	D.E.S.	Org.
Βελτίωση απομάκρυνσης της ημικυτταρίνης	✓										
Μείωση ανάγκης σε πιο επικίνδυνα χημικά	✓	✓	✓								
Φθορά στην δομή αυτών των συστατικών της βιομάζας από τους υπερήχους.				✓							
Αύξηση επιφάνειας βιομάζας για διευκόλυνση υδρόλυσης	✓				✓						
Σημαντική μείωση της χρονικής διάρκειας των βασικών διεργασιών που προστίθενται						✓					
Σημαντικής βελτίωση της ποιότητας της παραγόμενης MCC μετά από την συμβατική		✓									
Διεργασία προεπεξεργασίας βιομάζας μικρής χρονικής διάρκειας							✓	✓			
Ξεχωριστή διεργασία από την συμβατική, μικρής σχετικά χρονικής διάρκειας									✓		
Δυνατότητα ανάκτησης ή και ανακύκλωσης των βασικών χημικών										✓	✓
Δυνατότητα πραγματοποίησης σε ένα βήμα με την χρήση στερεού καταλύτη											✓

5.1.4 Σύγκριση με βάση τους βασικούς προβληματισμούς για την κάθε μέθοδο

Η εφαρμογή της κάθε μεθόδου πέρα από πλεονεκτήματα δημιουργεί ορισμένους προβληματισμούς ως προς την εφαρμογής της, για αυτό τον λόγο θα ήταν χρήσιμη η καταγραφή τους με βάση την τρέχουσα εργασία.

Πίνακας 13: Βασικοί προβληματισμοί ως προς την εφαρμογή της κάθε μεθόδου

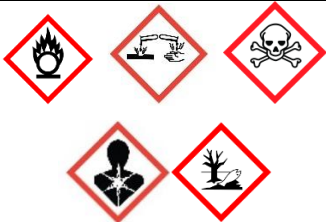
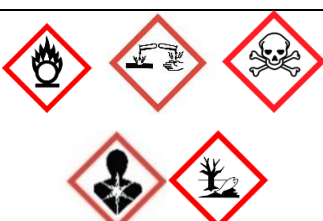
	E.A.	E.Y.	A.E.	Ultr.	Hydr.	Micr.	P.E.F.	E.B.I.	I.L.	D.E.S.	Org.
Ατελής διάσπασης της βασικής μήτρας λιγνίνης-υδατάνθρακα	✓										
Δυσκολία συνεχούς πραγματοποίησης στην βιομηχανία	✓										
Υψηλό κόστος αρχικού κεφαλαίου	✓		✓								
Υψηλό κόστος χαρακτηριστικών πρώτων υλών		✓							✓		✓
Χαμηλή απόδοση ενζύμων		✓									
Διαφορετικά αποτελέσματα ανάλογα με το τύπο της βιομάζας				✓							
Πολύ ισχυρές φυσικές συνθήκες μεθόδου (θερμοκρασίας ή και πίεσης)	✓		✓		✓				✓		✓
Κίνδυνος ανομοιομόρφης κατανομής θερμότητας						✓					
Ατελής απομάκρυνσης άμορφων συστατικών της βιομάζας							✓				
Κίνδυνος απότομης πτώσης του βαθμού πολυμερισμού με αύξηση της ακτινοβολίας αυτής								✓			
Δυσκολία ανάκτησης των βασικών διαλυτών									✓		
Δυσκολία εφαρμογής σε βιομηχανική κλίμακα από την πτητικότητα των διαλυτών											✓

5.1.5 Χαρακτηριστικά ασφαλείας των χημικών ενώσεων και η μέθοδος που χρησιμοποιείται το καθένα

Μια άλλη ενδιαφέρουσα παράμετρος σύγκρισης των μεθόδων αποτελούν τα χαρακτηριστικά των χημικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια παραγωγής

της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης(MCC) με βάση και τους ορισμούς του Ευρωπαϊκός Οργανισμός για την Ασφάλεια και την Υγεία στην Εργασία , όπως αναλύονται στο παράρτημα [\(«9.2 Επεξήγηση εικονογραμμάτων χημικού κινδύνου με βάση τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό για την Ασφάλεια και την Υγεία στην Εργασία»](#)

Πίνακας 14: Ενδείξεις ασφαλείας για κάθε χημική ένωση με τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται [113]

Χημική ουσία	Εικονίδιο (Pictograms)	Μέθ.	Χημική ουσία	Εικονίδιο (Pictograms)	Μέθ.
HCl		H.A.	NaOCl ₂		Bl.
H ₂ SO ₄		H.A.	Χλωριούχος χολίνη		D.E.S.
HNO ₃		H.A.	H ₂ O ₂		Bl., Org.
NaOH		Alk.	Na ₂ CO ₃		Bl.
KOH		Alk.	Αιθυλενο-γλυκόλη		I.L.
NaOCl		Bl.	CH ₃ COOH		Bl., Org.
CH ₃ CH ₂ OH		Org.	TiO ₂		Org.
ClO ₂		Bl.	Γαλακτικό οξύ		D.E.S.

5.2 Ποσοτική σύγκριση μεθόδων

. Παρότι ένα σύνολο ερευνητών έχει ασχοληθεί με μελέτες για την ποσοτική σύγκριση μεταξύ μεθόδων, είτε σε εργαστηριακά αποτελέσματα ανάλυσης (π.χ. Wardani, 2024 [14]), είτε σε περιβαλλοντικά αποτελέσματα από διαστασιολογημένες μονάδες παραγωγής MCC (π.χ. Husgafvel, 2016 [100]), θα ήταν ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα μια πιο πολύπλευρη διερεύνηση της βέλτιστης επιλογής μεθόδου παρασκευής της. Η προσπάθεια αυτή διάκρισης των μεθόδων για την παραγωγή της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης θα ήταν ζητούμενο να υποβοηθηθεί και από μια μέθοδο πολυκριτηριακής ανάλυσης. Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου θα ήταν χρήσιμη δεδομένου πως θα επέτρεπε την ταξινόμηση των μεθόδων αυτών ανάλογα με κριτήρια από οικονομικής, τεχνικής και περιβαλλοντικής απόψεως. Για την πραγματοποίηση της τρέχουσας αξιολόγησης θα χρησιμοποιηθούν παραδείγματα από την βιβλιογραφία με σκοπό την σύγκρισή των μεθόδων αυτών και θα ακολουθηθεί η μέθοδος πολυκριτηριακής χρησιμότητας[90]. Τέλος, η συνολική προσπάθεια που περιγράφεται στην τρέχουσα μεταπτυχιακή αποτελεί μια παραλλαγή της μεθόδου που περιγράφεται στο άρθρο (Teh, 2019) από το περιοδικό «Food and Bioproducts Processing» με την προσθήκη των πολυκριτηριακών [7] μεθόδων της TOPSIS και της συμπεριφορικής TOPSIS για να εντοπιστεί κατά πόσο είναι ευαίσθητη η απόφαση της επιλογής της κατάλληλης μεθόδου στο ρίσκο που είναι έτοιμος να αναλάβει ο λήπτης της απόφασης.

5.2.1 Περιγραφή μεθόδων

Στη τρέχουσα μεταπτυχιακή αξιοποιούνται 2 εκδοχές της μεθόδου TOPSIS η κλασική και η συμπεριφορική (behavioral TOPSIS) [93].

5.2.1.1 Κλασική TOPSIS

Η μέθοδος της κλασικής TOPSIS εφαρμόζεται σε πρώτο επίπεδο στην περιβαλλοντική και οικονομική κατηγορία. Ουσιαστικά, η μέθοδος της κλασικής TOPSIS (Technique for Preference by Similarity to Ideal Solution- Τεχνική για Προτίμηση από Ομοιότητα με την Ιδανική Λύση) διαμορφώνει δύο εναλλακτικές λύσεις, την μία την Θετικά Ιδεατή Λύση (μια προσέγγιση της βέλτιστης λύσης- D^+) και την Αρνητικά Ιδεατή Λύση (το σύνολο των χειρότερων τιμών- D^-). Ο υπολογισμός αυτών των 2 λύσεων εφαρμόζεται σε ένα πίνακα (x_{ij}) $n \times m$ για n εναλλακτικές και m κριτήρια, στα οποία εφαρμόζονται ορισμένα βάρη (w_i) με ολικό άθροισμα των βαρών να είναι μονάδα. Με βάση

,λοιπόν, αυτά τα δεδομένα υπολογιζόταν η κανονικοποιημένη αξία($v_{ij} = r_{ij} * w_j$) από το γινόμενο των βαρών με τις αντίστοιχες τιμές για κάθε κριτήριο, αφού κανονικοποιηθούν οι τιμές του πίνακα($r_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sqrt{\sum_{i=1}^m x_{ij}^2}}$. Από αυτές τιμές εντοπίζονται οι βέλτιστες (v_i^+) και οι χειρότερες (v_i^-) λύσεις της κανονικοποιημένης αξίας ανάλογα με το αν το κάθε κριτήριο προσφέρει όφελος ή κόστος. Οι προαναφερθείσες ιδεατές λύσεις για κάθε διαφορετική εναλλακτική ($D_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^m (v_{ij} - v_j^+)^2}$ και $D_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^m (v_{ij} - v_j^-)^2}$, αφού υπολογιστούν με τη χρήση των κανονικοποιημένων αξιών, υπολογίζεται η σχετική εγγύτητα ($C_i^+ = \frac{D_i^-}{D_i^+ + D_i^-}$ για κάθε εναλλακτική με την πιο προτιμητέα να αποτελεί η εναλλακτική με την μεγαλύτερη τιμή.

5.2.1.2 Συμπεριφορική TOPSIS

Η συμπεριφορική TOPSIS χρησιμοποιείται σε δεύτερο επίπεδο για την σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών κατηγοριών(περιβαλλοντική, τεχνική και οικονομική). Η εναλλακτική αυτής της μεθόδου προκύπτει από τον τύπο:

$$V_i = D_i^- - \lambda * D_i^+$$

Η μεταβλητή «λ» αυτή εκφράζει την αποστροφή προς το ρίσκο από την πλευρά του λήπτη της απόφασης. Πιο προτιμητέα είναι η εναλλακτική μεγαλύτερο V_i . Για να μπορέσει να εκφραστεί αυτή προτίμηση ή μη του αποφασίζοντα προς το ρίσκο συμπεριλαμβάνεται και μια ανάλυση ευαισθησίας για διαφορετικά λ από -2 για πολύ ριψοκίνδυνες αποφάσεις σε 1 για αποφάσεις ουδέτερες ως προς την αντίληψη του ρίσκου, έως και 4 για πολύ συντηρητικές.

5.2.2 Προσδιορισμός εναλλακτικών μεθόδων

Ο αρχικός προσδιορισμός των εναλλακτικών μεταξύ των οποίων θα γίνει η διάκριση είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Η διαδικασία επιλογής της κατάλληλης ολοκληρωμένης διαδικασίας για την παραγωγή της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης ξεκινά με την εύρεση των απαραίτητων άρθρων στα οποία περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία παραγωγής της. Ο αρχικός σχεδιασμός ήταν να μπορέσει να γίνει μια όσον το δυνατόν μια ανάλυση με τον μεγαλύτερο δυνατό αριθμό μεθόδων και με την μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια για την καθεμία. Σε αυτή την διαδικασία επιχειρήθηκε να ενσωματωθούν η πλειοψηφία των αναλυόμενων στην τρέχουσα μεταπτυχιακή εργασία. Η αρχική αυτή επιδίωξη περιορίστηκε από τα διαφορετικά δεδομένα που ενσωματώνεται από τους συγγραφείς του κάθε άρθρου.

Ξεκινώντας θα πρέπει να οριστεί πως ως οι βασικοί παράγοντες που καθόρισαν την επιλογή των μεθόδων που συγκρίνονται είναι οι εξής:

- Η δυνατότητα υπολογισμού με την βέλτιστη δυνατή ακρίβεια των εισροών και των εκροών από κάθε διαδικασία, όπως περιγράφονται από την πειραματική διαδικασία.
- Η ύπαρξη ορισμένων κοινών μεταβλητών ανάμεσα στα διάφορα άρθρα, δεδομένου πως ο κάθε αρθρογράφος επιλέγει διαφορετικές μεταβλητές να παρουσιάσει στην κάθε ανάλυσή του.
- Η δυνατότητα πρόσβασης σε δεδομένα (π.χ. βάσεις δεδομένων) για τον υπολογισμό των μεταβλητών που συγκρίνονται.
- Ο παρόμοιος αν όχι ο ίδιος τύπος βιομάζας που χρησιμοποιείται προς παραγωγή της MCC, για να είναι απαραίτητη ο παρόμοιος βαθμός επεξεργασίας της αρχικής αυτής πρώτης ύλης.

Με βάση τους προαναφερθέντες παράγοντες για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου επιλέχθηκαν ορισμένα παραδείγματα παραγωγής της από αυτά που προαναφέρονται στην συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία, αλλά και από την γενικότερη βιβλιογραφία. Βασικός άξονας σύγκρισης στην αναζήτηση της τρέχουσας μεταπτυχιακής αποτελεί η εύρεση μιας συνολικής μεθόδου είναι η εύρεση μιας μεθόδου, η οποία να μπορέσει να μειώσει αν όχι να εξαλείψει τα μειονεκτήματα της συμβατικής μεθόδου, όπως αυτά σημειώνονται στον υποκεφάλαιο 4.1 «[Κοινές βιομηχανικές μέθοδοι παραγωγής MCC](#)». Για την καλύτερη κατανόηση της κάθε μεθόδου είναι χρήσιμη η κατασκευή ενός προφίλ για την κάθε διαδικασία που πρόκειται να συμπεριληφθεί στην μετέπειτα ανάλυση.

Πίνακας 15: Παραδείγματα που θα χρησιμοποιηθούν για σύγκριση μεταξύ των μεθόδων παραγωγής MCC

Διαδικασία	Βασικές διεργασίες για παραγωγή MCC	Διαφοροποίηση σε σχέση με την συμβατική	Πηγή
1	Αλκαλική επεξεργασία, Λεύκανση & Όξινη υδρόλυση	-	[56]
2	Αλκαλική επεξεργασία, Έκρηξη ατμού, Λεύκανση, Όξινη επεξεργασία & Όξινη υδρόλυση υπό την παρουσία μικροκυμάτων	1. Χρήση μικροκυμάτων για θέρμανση 2. Βήμα όξινης επεξεργασίας με ασθενές οξύ	[92]

3	Κλασματοποίηση Organosolv, Λεύκανση & Όξινη υδρόλυση	Κλασματοποίηση με Organosolv στη θέση της συμβατικής αλκαλικής επεξεργασίας	[86]
----------	---	--	------

Πίνακας 16: Σύσταση πρώτης ύλης των λιγνοκυτταρικών μορφών βιομάζας(με παρόμοια την πλειοψηφία των χαρακτηριστικών τους για την σύγκριση)

Διαδικασία	Μορφή βιομάζας	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Λιγνίνη	Πηγή
1	Ένες Washingtonian	41,6%	20.9%	21,17%	[56]
2, 3	Άχυρο ρυζιού	36,5%	38%	22%	[86]

Πίνακας 17: Χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται σε κάθε μέθοδο παραγωγής MCC

Διαδικασία	1	2	3
H ₂ O	✓	✓	✓
NaOH	✓		
KOH		✓	
NaOCl ₂	✓		
H ₂ O ₂		✓	
CH ₃ COOH	✓	✓	✓
HCl	✓		✓
H ₂ SO ₄		✓	✓
CH ₃ CH ₂ OH			✓
Τολουόλιο			✓
Na ₂ CO ₃			✓

Πίνακας 18: Αναλυτική περιγραφή των διαφορετικών μεθόδων που συγκρίνονται

	Μέθοδος 1	Μέθοδος 2	Μέθοδος 3
Προεπεξεργασία	Μείωση μεγέθους, Ξήρανση: 60 °C για 24 h	Εκχύλιση	Μείωση μεγέθους, Πλύση με απιονισμένο νερό, εκχύλιση Soxhlet με 2:1 τολουόλιο: αιθανόλη, Ξήρανση
Απολίγνωση	2% NaOH στους 80°C για 2h, αναλογία στερεού υγρού 1:60 (w/v)	4% KOH στους 60°C για 10min, 480W	Κλασματοποίηση Organosolv: 1:1 αιθανόλη-νερό και 0.05M H ₂ SO ₄ στους 150°C για 6h, αναλογία στερεού-υγρού 1:10 (w/v)
Διαχωρισμός	Φιλτράρισμα	Ψύξη έως τη θερμοκρασία δωματίου	Φιλτράρισμα, Πλύση και Ξήρανση
Λεύκανση	2% NaClO ₂ στους 80°C για 2h, 120:1 αναλογία διαλύματος: οξικό οξύ	2.5% H ₂ O ₂ στους 45°C για 10min, 480W	10% Na ₂ CO ₃ και 2% H ₂ O ₂ στους 60°C for 10h, αναλογία στερεού: υγρού 1:50 (w/v)
Διαχωρισμός	Filter and rinse with deionized water	Ψύξη έως τη θερμοκρασία δωματίου, Φιλτράρισμα, Πλύση και Ξήρανση	Φιλτράρισμα και Ξήρανση
Όξινη υδρόλυση	2.5M HCl (υπόθεση για 1:5-1:8 αναλογία κυτταρίνης: όξινου διαλύματος) στους 80°C για 30min [7]	CH ₃ COOH, στους 60°C για 30min, μικροκύματα 480W 12% HCl στους 50°C για 20min, αναλογία στερεού: υγρού 1:20 (w/v), μικροκύματα 480W	6% w/w HCl στους 80°C για 1h, αναλογία στερεού: υγρού 1:25 (w/v)
Διαχωρισμός	Πλύση με απιονισμένο νερό (x10), Φιλτράρισμα και Ξήρανση	Πλύση με απιονισμένο νερό, Εξουδετέρωση (4% NaOH στους 60°C για 10min, μικροκύματα 480W, Φιλτράρισμα, Πλύση με αιθανόλη	Εξουδετέρωση με 5% NaOH για 10h, Φιλτράρισμα, Πλύση με 95% αιθανόλη, Ξήρανση

5.2.3 Προσδιορισμός κριτηρίων αξιολόγησης

Η ανάλυση βασίζεται στο άρθρο (Teh, 2019) από το περιοδικό «Food and Bioproducts Processing» και έχει ως σκοπό την εύρεση της βέλτιστης μεθόδου για την παραγωγή νανοκρυσταλλικής κυτταρίνης. Με βάση ,λοιπόν, το προαναφερόμενο άρθρο θέτονται 3 κατηγορίες κριτηρίων τα περιβαλλοντικά, τα τεχνικά και τα οικονομικά. Η βάση με την οποία υπολογίζονται οι περιβαλλοντικές και οι οικονομικές μεταβλητές είναι για παραγωγή 1kg

MCC. Οι ποσότητες αυτές πρώτων υλών και ενέργειας που απαιτούνται για την παραγωγή της προαναφερθείσας ποσότητας εκτιμούνται από την εφαρμογή στην πειραματική διεργασία που περιγράφεται στο άρθρο της καθεμίας με την υποβοήθηση του άρθρου (Piccinno, 2016).

5.2.3.1 Περιβαλλοντική κατηγορία κριτηρίων

Οι περιβαλλοντικές μεταβλητές μπορούν να υπολογιστούν από τους πίνακες που δίνονται στο άρθρο μέσα από το άρθρο (Teh, 2019). Ουσιαστικά, οι βασικές περιβαλλοντικές μεταβλητές, οι οποίες υπολογίζονται από τα αποτελέσματα της μελέτης περιβαλλοντικών επιπτώσεων (LCA) για κάθε μέθοδο με βάση τις ποσότητες που υπολογίζονται για παραγωγή 1kg MCC και το πρώτο υποκεφάλαιο του παραρτήματος [«8.1 Περιβαλλοντικές εκπομπές από την παραγωγή της καθεμίας από τις εισροές των διεργασιών»](#). Οι μεταβλητές αυτές είναι η δυναμικότητα αερίων του θερμοκηπίου (Global warming potential), η τοξικότητα για τον άνθρωπο (Human toxicity) και η εξάντληση των υδάτων (Water depletion) [7].

Πίνακας 19: Επιρροή των αποτελεσμάτων της LCA στα ορισμένα περιβαλλοντικά κριτήρια[7]

	Δυναμικότητα αερίων του θερμοκηπίου (kg CO ₂ eq.)	Τοξικότητα για τον άνθρωπο (m ³ air per kg)	Εξάντληση των υδάτων (m ³)
Νερό (L)	0	0	0,001
CO ₂ (g)	0,001	0	0
CO (g)	0,002	0,83	0
CH ₄ (g)	0,021	0	0
N ₂ O (g)	0,31	2	0
VOC (g)	0,003	2,50	0
NO _x (g)	0	8,60	0
SO _x (g)	0	1,30	0
PM ₁₀ (g)	0	6,67	0

5.2.3.2 Τεχνικά κριτήρια

Διαφορετικά βάρη και κριτήρια από αυτά των Teh et al. τα οποία καθορίστηκαν από ειδικούς μέσω ερωτηματολογίων, επομένως σε αυτή τη μελέτη θα εξετάσουμε την ίδια σημασία για τις μεταβλητές που καθορίστηκαν. Τα κριτήρια ορίστηκαν με σκοπό την εύκολη διάκριση σε όλα τα υπό διερεύνηση άρθρα και είναι τα εξής:

1. **Ικανότητα αφαίρεσης λινγίνης και ημικυτταρίνης (Capacity of lignin and hemicellulose removal) (%)**: Η ικανότητα απομάκρυνσης των διεργασιών απολινγίνωσης και λεύκανσης των ακαθαρσιών λινγίνης και ημικυτταρίνης με σκοπό την απομόνωση της κυτταρίνης για την μετέπειτα επεξεργασία της και την παραγωγή ενός καθαρότερου τελικού προϊόντος. Η ενσωμάτωση αυτής της μεταβλητής επιτρέπει στον λήπτη της απόφασης να διακρίνει το κατά πόσο πιο ωφέλιμη στην χρήση της, δεδομένου πως η πλειοψηφία των καινοτόμων μεθόδων εφαρμόζονται κατά βάση στο στάδιο της απομόνωσης της κυτταρίνης.
2. **Πολυπλοκότητα διαδικασίας (Complexity of processes)**: Αυτό το βήμα ανάλυσης θα καθοριστεί με βάση τον αριθμό των διαφορετικών διεργασιών που απαιτούνται για την παραγωγή μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης και συμπεριλαμβάνεται για να μπορέσει να τεθεί υπό την ανάλυση και τα διαφορετικά αυτόνομα βήματα που πρέπει να προβεί η βιομηχανία για την κάθε μέθοδο. Η μεταβλητή αυτή μπορεί να ενσωματώσει προσεγγιστικά τον όγκο του τεχνικού εξοπλισμού και πόρων που μπορεί να χρειαστεί η μονάδα για να υλοποιήσει την πλήρη διαδικασία ολοκληρωμένα.
3. **Τεχνολογική ετοιμότητα (Technological readiness)**: Ο ορισμός της τεχνική ετοιμότητας είναι με βάση την ετοιμότητα μετάβασής της σε βιομηχανική κλίμακα, οπότε θα μπορούσε να οριστεί ότι οι κοινές βιομηχανικές μέθοδοι θα μπορούσαν να βαθμολογηθούν με 1 και οι καινοτόμες μέθοδοι που αναφέρονται ότι είναι σε πιλοτική ή εργαστηριακή κλίμακα με 0. Η μεταβλητή αυτή διασφαλίζει πως πιθανά θετικά αποτελέσματα σε εργαστηριακή ή πιλοτική κλίμακα για τις καινοτόμες μεθόδους δεν επηρεάζουν υπερβολικά την απόφαση, δεδομένου πως οι πιο κοινές μέθοδοι έχουν ήδη ενσωματωθεί στην βιομηχανία και τα αποτελέσματα ορισμένων από αυτά είναι ήδη καταγεγραμμένα σε αρκετά μεγαλύτερο βαθμό για δεκαετίες.
4. **Χρόνος ολοκλήρωσης των κύριων διεργασιών (Time for the completion of the main prosses) (h)**: Ο υπολογισμός του χρόνου υπολογίζει τη συνολική διάρκεια όλων των κύριων διεργασιών κάθε μεθόδου σε ώρες, που είναι όλες οι διεργασίες εκτός από αυτές που ορίζονται στον Πίνακα «Αναλυτική περιγραφή των διαφορετικών μεθόδων που συγκρίνονται» ως «Προεπεξεργασία» και «Διαχωρισμός». Η μεταβλητή αυτή αποσκοπεί στο να αναγνωρίσει την δυνατότητα ορισμένων μεθόδων να βελτιώνουν την ταχύτητα των

διεργασιών που διατίθενται από την βιβλιογραφία, χωρίς να εμπλέκονται παράμετροι που αφορούν την προεπεξεργασία της βιομάζας και τον διαχωρισμό των ροών των διεργασιών για να οδηγηθούν στην επόμενη διεργασία, είτε για να γίνει η παραλαβή του τελικού προϊόντος.

5.2.2.3 Οικονομικά κριτήρια

Το κύριο οικονομικό κριτήριο μπορεί να θεωρηθεί το κόστος των πρώτων υλών και το κόστος της ενέργειας για την παραγωγή ενός κιλού μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης. Στον πίνακα παρακάτω, υπάρχει το κόστος προμήθειας τους ανά μονάδα υπολογισμού του καθενός και το κόστος ενέργειας από φυσικό αέριο. Βέβαια, οι τιμές, οι οποίες χρησιμοποιούνται από τον παρακάτω πίνακα είναι για τα βασικά χημικά (πλην νερού και βιομάζας) σε τιμές προμήθειας για εργαστήριο, οπότε οποιαδήποτε θεώρηση σε βιομηχανικό επίπεδο της τρέχουσας ανάλυσης μόνο εκτιμήσεις αποτελούν και σκοπό έχουν μόνο την σύγκριση μεταξύ των μεθόδων και όχι την αναπαράσταση του πραγματικού κόστους για κάθε μονάδα.

Πίνακας 20: Κόστος αγοράς πρώτων υλών

Πρώτη ύλη	Μέσο κόστος (€/μονάδα)	Μονάδα
Λιγνοκυτταρινική βιομάζα	€ 0 (Υπόθεση)	Kg
H ₂ O	€ 0,08 (Μέσο κόστος από βιομηχανία από ΕΥΔΑΠ)	m ³
NaOH	€ 34,00	Kg
KOH	€ 34,00	Kg
NaOCl ₂	€ 9,98	L (35%)
H ₂ O ₂	€ 10,00	L (30%)
CH ₃ COOH	€ 11,95	L (99%)
HCl	€ 22,00	L (35%)
H ₂ SO ₄	€ 18,50	L (95-97%)
CH ₃ CH ₂ OH	€ 34,99	L (95 %)
Τολουόλιο	€ 25,00	L (99.5%)
Na ₂ CO ₃	€ 20,00	kg (99.2%)
Θερμική ενέργεια από φυσικό αέριο	€ 0,148	kWh

5.2.4 Αξιολόγησης κάθε εναλλακτικής ξεχωριστά για κάθε κριτήριο

5.2.4.1 Περιβαλλοντικά κριτήρια

Σε αυτό το σημείο, βρίσκονται τα προσεγγιστικά αποτελέσματα για τα περιβαλλοντικά με βάση τους πίνακες που τοποθετούνται στο παράρτημα της εργασίας και από τον πίνακα «Επιρροή των αποτελεσμάτων της LCA στα ορισμένα περιβαλλοντικά κριτήρια [7]».

Πίνακας 21: Συνολική βαθμολογία με βάση τα περιβαλλοντικά κριτήρια

Διαδικασία	Δυναμικότητα αερίων του θερμοκηπίου (kg CO ₂ eq.)	Τοξικότητα για τον άνθρωπο (m ³ air per kg)	Εξάντληση των υδάτων (m ³)	Πηγή
1	82,27	1341,75	2,47	[56]
2	113,60	3398,24	7,73	[92]
3	29,92	756,74	1,16	[86]

5.2.4.2 Τεχνικά κριτήρια

A. Υπολογισμός πολυπλοκότητας

Από το εργαστηριακό πρωτόκολλο που περιγράφεται σε κάθε άρθρο, περιγράφεται ένα σύνολο βημάτων, το άθροισμα αυτών των διαφορετικών βημάτων που απαιτούνται θα μπορούσε να θεωρηθεί ως η πολυπλοκότητα της κάθε διαδικασίας παραγωγής.

Πίνακας 22: Καθορισμός αριθμού βημάτων της κάθε διεργασίας

Τύπος διεργασίας	1	2	3
Μείωση μεγέθους	1	1	1
Ξήρανση	1	1	4
Πλύση	2	3	3
Φιλτράρισμα	2	2	3
Αλκαλική επεξεργασία	1	2	0
Λεύκανση	1	1	1
Όξινη υδρόλυση	1	2	1
Εκχύλιση	0	1	1
Κλασματοποίηση Organosolv	0	0	1
Σύνολο βημάτων	9	13	15

Στην παραπάνω εικόνα απεικονίζεται η κατανομή των βαρών, όπως αυτά κατανέμονται ανά κριτήριο στο πρώτο επίπεδο. Τα βάρη είναι κατανεμημένα για την περιβαλλοντική κατηγορία και για τα βάρη του 2^{ου} επιπέδου για την σύγκριση μεταξύ των κατηγοριών για την σύγκριση μεταξύ των κατηγοριών με βάση τα βάρη που ορίζονται από το άρθρο (Teh, 2019). Τα βάρη αυτά, όπως υπολογίζονται στο άρθρο δίνονται για τα ίδια κριτήρια σε αυτές τις περιπτώσεις για την περίπτωση της νανοκρυσταλλικής κυτταρίνης (ένα άλλο παράγωγο της κυτταρίνης). Η παραλλαγή των μεταβλητών στη τεχνική κατηγορία ορίστηκαν διαφορετικές μεταβλητές, λόγω ελλείψεως των δεδομένων παρόμοιων με αυτών του παραδείγματος που ορίστηκε για την νανοκρυσταλλική κυτταρίνη, αλλά και με σκοπό να αναδειχθούν ορισμένα πλεονεκτήματα καινοτόμων μεθόδων (π.χ. η βελτίωση του χρόνου κατά την επεξεργασία με μικροκύματα) για να είναι πιο αξιόπιστη η ανάλυση μιας και δεν είναι δυνατή στα πλαίσια της εργασίας η λήψη των ερωτηματολογίων. Για αυτόν τον λόγο αποδίδονται ίσα βάρη σε κάθε τεχνικό κριτήριο.

5.2.6 Αποτελέσματα από την ανάλυση

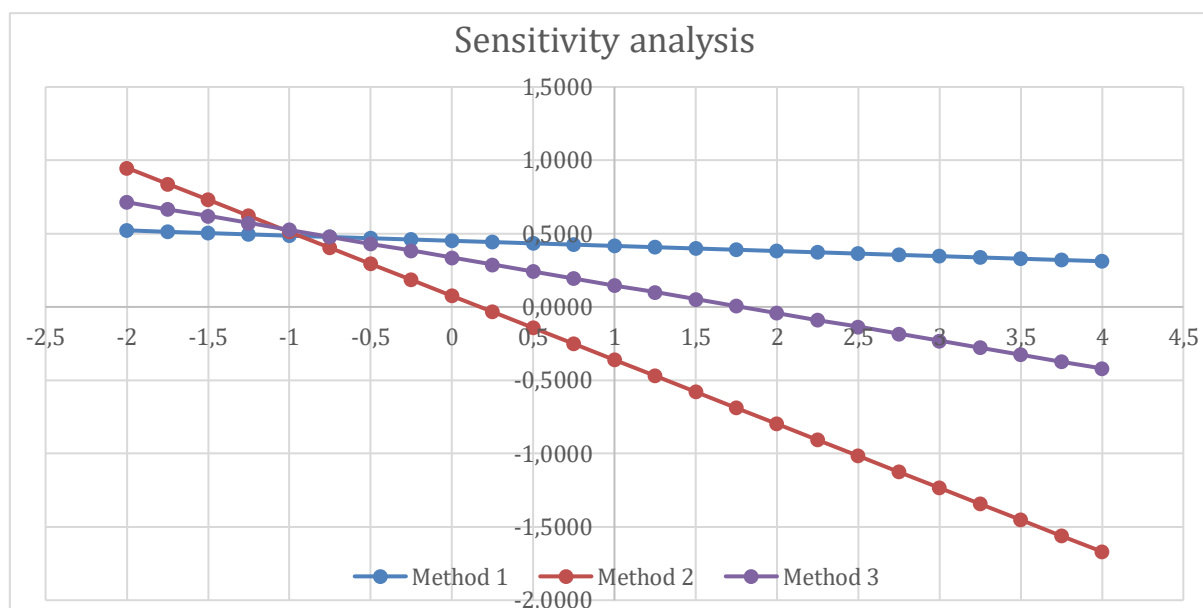
Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε από κάτω προς τα πάνω σε 2 βήματα.

Από την εφαρμογή της μεθόδου Topsis για την περιβαλλοντική και την τεχνική κατηγορία κριτηρίων προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα για την σχετική εγγύτητα για αυτές τις 2 κατηγορίες.

Πίνακας 25: Σχετική εγγύτητα για την περιβαλλοντική και τεχνική κατηγορία, καθώς και το οικονομικό κόστος ανά 1kg

Εναλλακτικές	Περιβαλλοντική κατηγορία (Σχετική εγγύτητα)	Τεχνική κατηγορία (Σχετική εγγύτητα)	Οικονομική κατηγορία (Οικονομικό κόστος ανά 1kg)
Μέθοδος 1	0,60	0,91	328,40 €
Μέθοδος 2	0,00	0,47	1.973,23 €
Μέθοδος 3	1,00	0,095	696,03 €

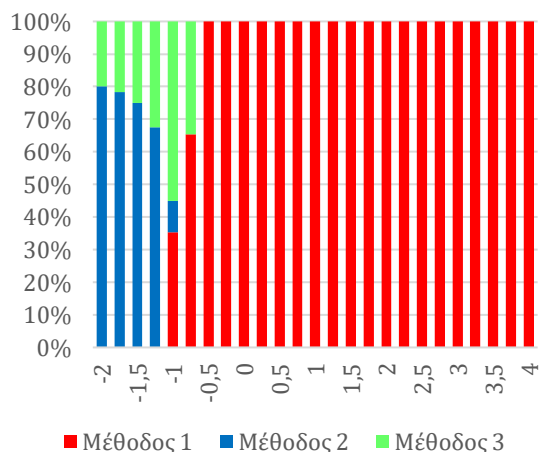
Από την εφαρμογή της συμπεριφορικής TOPSIS,



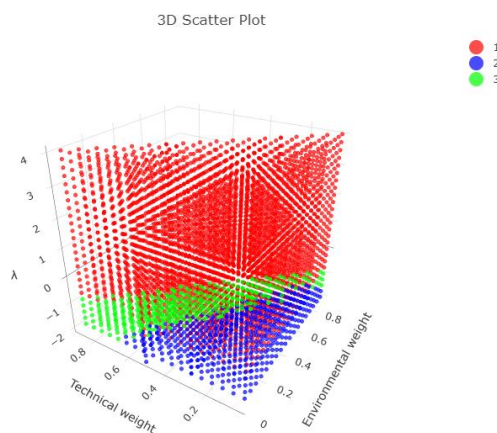
Διάγραμμα 2: Εφαρμογή της συμπεριφορικής TOPSIS για τις διαφορετικές κατηγορίες και διαφορετικά επίπεδα κινδύνου

5.2.7 Ανάλυση για διαφορετικά βάρη

5.2.7.1 Ανάλυση για τα διαφορετικά βάρη στο 2ο επίπεδο



Διάγραμμα 4: Απεικόνιση του ποσοστού ανά επίπεδο κινδύνου στα διαφορετικά βάρη με βάση την εφαρμογή της συμπεριφορικής TOPSIS στο 2^ο επίπεδο της ανάλυσης



Διάγραμμα 3: Απεικόνιση της προτιμότερης μεθόδου για παραγωγή MCC για διαφορετικά βάρη με την βοήθεια της γλώσσας προγραμματισμού R. Τα χρώματα αντιστοιχούν στα νούμερα των διαφορετικών μεθόδων

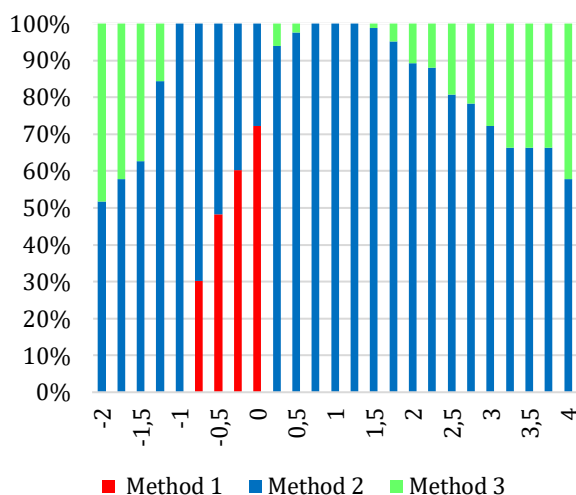
Τα βάρη που ορίστηκαν για το 2^ο επίπεδο της ανάλυσης με την χρήση της μεθόδου της συμπεριφορικής TOPSIS ορίστηκαν από ειδικούς για την περίπτωση της νανοκρυσταλλικής κυτταρίνης. Παρόλα αυτά, μιας και ο κάθε λήπτης μιας απόφασης κρίνει με διαφορετική αξία κάθε κριτηρίου που ορίζεται από την μέθοδο, επιχειρήθηκε να δοθεί μια

πιο ολοκληρωμένη άποψη πάνω στο ερώτημα ποια μέθοδος είναι καταλληλότερη για διαφορετικά βάρη. Στο 3D διάγραμμα της παραπάνω εικόνας, εμφανίζεται στον άξονα x «Technical weight» για το βάρος των τιμών της σχετικής εγγύτητας των τεχνικών κριτηρίου για την TOPSIS του 1^{ου} επιπέδου, y «Environmental weight» για το βάρος των τιμών της σχετικής εγγύτητας για την TOPSIS των περιβαλλοντικών κριτηρίων του 1^{ου} επιπέδου, ενώ τα οικονομικά κριτήρια υπολογίζονται από την αφαίρεση των περιβαλλοντικών και των τεχνικών από την μονάδα. Τα βάρη ορίστηκαν με τέτοιο τρόπο, ώστε:

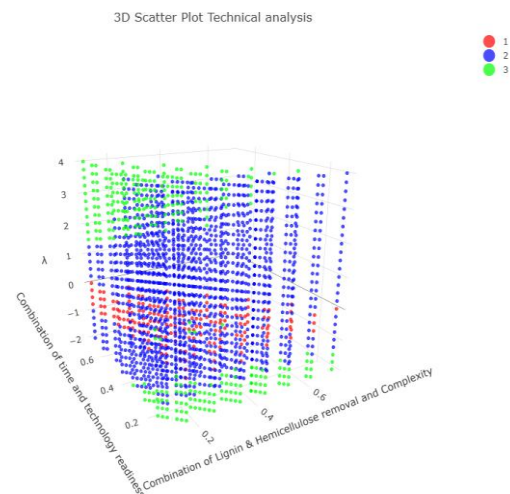
- να μην μηδενίζεται η επιρροή καμίας μεταβλητής,
- να διατηρείται πάντα το άθροισμά τους ίσο με την μονάδα.
- το κάθε βάρος να είναι το αποτέλεσμα του πολλαπλασιασμού ενός ακέραιου αριθμού από το 1 έως το 19 με τον συντελεστή 0,05.

Από το παραπάνω διάγραμμα μπορεί να γίνει κατανοητό πως από αυτά τα 3 παραδείγματα παραγωγής MCC και για την συγκεκριμένη μεθοδολογία που χρησιμοποιείται διατηρώντας σταθερά τα αποτελέσματα του 1^{ου} επιπέδου και μεταβάλλοντας ανάλογα τα βάρη του 2^{ου} επιπέδου, πως η συγκεκριμένη εκδοχή της συμβατικής υπερέχει για έναν λήπτη της απόφασης με ελαφριά ανοχή στο ρίσκο έως πολύ συντηρητική θεώρηση του ρίσκου (για λ από -0,75 έως 4), ενώ για μεγαλύτερη ανοχή στο ρίσκο θα μπορούσε να επιλεγθούν και οι άλλες 2 μέθοδοι. Η επιλογή πάντα μπορεί να εξαρτάται και από διαφορετικές επιλογές του αναλυτή.

5.2.7.1 Ανάλυση για τα διαφορετικά βάρη στο 1ο επίπεδο και την τεχνική ανάλυση



Διάγραμμα 5: Απεικόνιση του ποσοστού ανά επίπεδο κινδύνου στα διαφορετικά βάρη με βάση την εφαρμογή της συμπεριφορικής TOPSIS στο 1ο επίπεδο της ανάλυσης από τεχνικής απόψεως.



Διάγραμμα 6: Απεικόνιση της προτιμότερης μεθόδου για παραγωγή MCC για διαφορετικά βάρη με την βοήθεια της γλώσσας προγραμματισμού R. Τα χρώματα αντιστοιχούν στα νούμερα των διαφορετικών μεθόδων

Μιας και τα βάρη που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση από τεχνικής απόψεως ορίστηκαν κατά την διάρκεια της εργασίας θεωρήθηκε ως μια ενδιαφέρουσα μελέτη περίπτωσης να διερευνηθεί παρόμοια με τη προηγούμενη περίπτωση η χρήση διαφορετικών βαρών. Στην ουσία, για να δημιουργηθεί το διάγραμμα 3D, δημιουργήθηκαν 2 νέες μεταβλητές από τις μεταβλητές που ορίζονται στο υποκεφάλαιο «[5.2.3.2 Προσδιορισμός κριτηρίων αξιολόγησης](#)». Τα βάρη ορίστηκαν με τέτοιο τρόπο, ώστε:

- να μην μηδενίζεται η επιρροή καμίας μεταβλητής,
- να διατηρείται πάντα το άθροισμά τους ίσο με την μονάδα.
- το κάθε βάρος να είναι το αποτέλεσμα του πολλαπλασιασμού ενός ακέραιου αριθμού από το 1 έως το 9 με τον συντελεστή 0,1.

Οι μεταβλητές που δημιουργήθηκαν για είναι δυνατή η ενσωμάτωση όλων των παραμέτρων στο διάγραμμα είναι οι ακόλουθες:

Εξίσωση 1: Combination of time and technology readiness (άξονας x)

$$\text{Combination of time and technology readiness} = (\text{Time for the completion of the main processes}) + 0,1 * (\text{Technological readiness})$$

Εξίσωση 2: Combination of Lignin & Hemicellulose removal and Complexity (άξονας y)

$$\text{Combination of Lignin \& Hemicellulose removal and Complexity} = (\text{Capacity of lignin and hemicellulose removal}) + 0,1 * (\text{Complexity of processes})$$

5.2.8 Συμπεράσματα και προτάσεις για την ποσοτική ανάλυση

Από την ανάλυση μπορεί να προκύψει πως από τις 3 μεθόδους παραγωγής MCC μπορεί να προκύψει πως η προτιμότερη μέθοδος με βάση την εφαρμογή της πολυκριτήριας μεθόδου μπορεί να προκύψει πως για τον λήπτη της απόφασης είναι η χρήση της συμβατικής μεθόδου, διαθέτοντας σύμφωνα με την ανάλυση την καλύτερη τιμή στο μεγαλύτερο εύρος μιας πιο συντηρητικής, αλλά και μιας ανάλυσης με ελαφρύ ρίσκο και την μικρότερη διακύμανση από τις μεθόδους ανεξαρτήτου ρίσκου.. Το αποτέλεσμα αυτό είναι εξαρτώμενο βέβαια από τα βάρη που έχουν προηγουμένως οριστεί και από το τύπο των κριτηρίων που αξιοποιήθηκαν και τα δεδομένα που διατίθενται προς επεξεργασία. Ειδικά από το 3D διάγραμμα πως ,παρότι η συμβατική μέθοδος υπερέχει σε σχέση με τις άλλες 2, όσο μεγαλώνει η αξία της τεχνικής απόψεως τόσο αυξάνεται μια ελαφριά αύξηση της τάσης για προτίμηση της μεθόδου με χρήση μικροκυμάτων, δεδομένων των συγκριτικών της πλεονεκτημάτων.

Σε αυτό το σημείο, πρέπει να τονιστεί πως ,ειδικά για την περίπτωση της χρήσης των μικροκυμάτων το ιδανικό θα ήταν η χρήση τους να ήταν η μοναδική διαφοροποίηση της μεθόδου ως προς την δομή των βασικών της διεργασιών. Η πρόσθετη αυτή συνθήκη δεν ήταν δυνατόν να ικανοποιηθεί χωρίς να υποτιμηθεί κάποια από τις άλλες. Με το δεδομένο αυτό υπόψιν, θα μπορούσε να αναφερθεί πως μπορεί να διαπιστωθεί πως η χρήση του βήματος με την ελαφριά όξινη επεξεργασίας περιορίζει την μέθοδο ως προς την απόφαση, λόγω των σημαντικών ποσοτήτων οξικού οξέος που απαιτούνται με βάση την μεθοδολογία του συγκεκριμένου άρθρου. Από την άλλη, παρατηρώντας τα αποτελέσματα της ανάλυσης για τα τεχνικά κριτήρια για τα διαφορετικά βάρη στο 1^ο επίπεδο μπορεί να διαπιστωθεί πως η επιλογή της 2^{ης} μεθόδου (συμβατική με χρήση μικροκυμάτων) είναι αυτή που προτιμάται

στην πλειοψηφία των κριτηρίων , καθώς είναι η μέθοδος , αυτή διαθέτει ορισμένα συγκριτικά τεχνικά πλεονεκτήματα, όπως η ελάττωση του χρόνου των αντιδράσεων που χρησιμοποιείται ως μέσο μεταφοράς θερμότητας και η αρκετά ικανοποιητική απομάκρυνση της λιγνίνης και της ημικυτταρίνης κατά το στάδιο της απομόνωσης της κυτταρίνης σε σχέση και με άλλες καινοτόμες μεθόδους και την συμβατική μέθοδο.

Για να μπορέσει να βελτιωθεί αυτή η διαδικασία θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν και διαφορετικές μέθοδοι για την βελτιστοποίηση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων της μεθόδου θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν διαφορετικές μέθοδοι και προγράμματα, όπως:

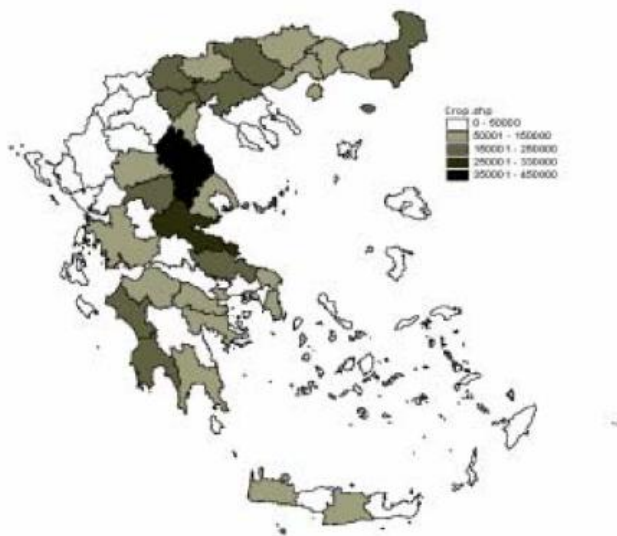
- **Προγράμματα προσομοίωσης διεργασιών** (π.χ. Aspen Plus) για τον καλύτερο υπολογισμό των εισροών και των εκροών από τις διεργασίες.
- **Βάσεις δεδομένων για κάθε διαφορετική διεργασία** (π.χ. Ecoinvent [99]) για τον ακριβέστερο υπολογισμό των περιβαλλοντικών μεταβλητών.

5.3 Συζήτηση για μελλοντική ερεύνα

Σε συνέχεια της τρέχουσας μεταπτυχιακής θα μπορούσαν να τεθούν ορισμένες προτάσεις, οι οποίες θα ήταν ιδιαίτερου ενδιαφέροντος, ώστε να συμπληρωθεί το σκεπτικό της τρέχουσας μεταπτυχιακής. Κάποιες από αυτές θα μπορούσαν να αποτελέσουν οι ακόλουθες:

- i Η διενέργεια σειράς πειραμάτων για τις διαφορετικές καινοτόμες μεθόδους, ώστε να συγκριθούν, τόσο με την συμβατική μέθοδο, όσο και μεταξύ τους όπως έχει πραγματοποιηθεί ήδη και από τους (Wardani R. H., 2024) [14] . Με τα δεδομένα από αυτά τα πειράματα θα μπορούσε να γίνει και μια πιο εμπεριστατωμένη πολυκριτηριακή ανάλυση (παρόμοια με αυτή της τρέχουσας εργασίας), δεδομένου πως θα έχουν καταγραφεί αναλυτικά, όλες οι εισροές και εκροές από τις διεργασίες παραγωγής της MCC.

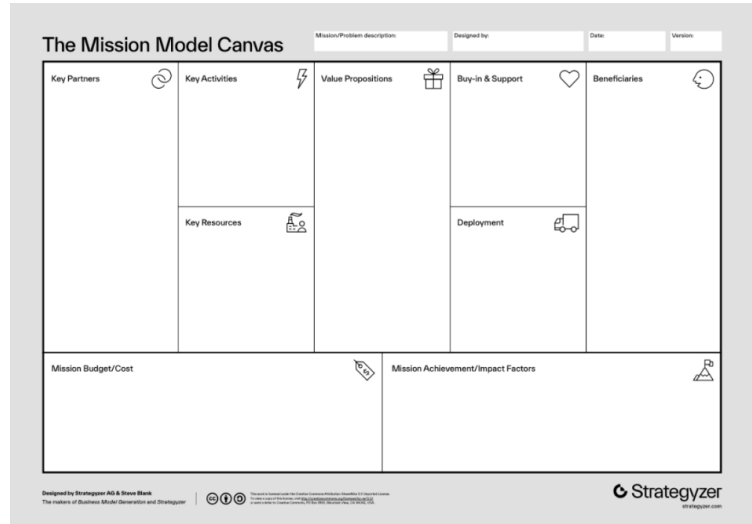
- ii Με δεδομένη την ευρεία εφαρμογή της μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης σε ένα μεγάλο αριθμό εφαρμογών, όπως στη φαρμακοβιομηχανία και στη βιομηχανία των τροφίμων, θα ήταν αξιόλογη η αναζήτηση μιας μελέτης περίπτωσης, η οποία θα διερευνά την υπόθεση εγκατάστασης μιας μονάδας παραγωγής MCC στον ελλαδικό χώρο. Η προϋπόθεση σε αυτή την θεωρητική αναζήτηση θα ήταν η ικανοποίηση των ακόλουθων κριτηρίων ενός επιχειρηματικού καμβά(Business canvas) της μονάδας [106]:



Εικόνα 26: Γεωγραφική κατανομή των διαθέσιμων ποσοτήτων υπολειμμάτων αγροκαλλιεργειών στην Ελλάδα (EUBIONET, 2002) [60]

- a. **Η διασφάλιση των κυριότερων πόρων (Key Resources):** Σε αυτή την κατηγορία, περιλαμβάνεται η χρήση μορφών λιγνοκυτταρικής βιομάζας, οι οποίες προέρχονται από βασικές συνεργασίες (Key partnerships) της μονάδας. Οι βασικές αυτές συνεργασίες θα μπορούσαν να αποτελούν παραγωγοί βιομάζας, είτε ως προϊόν (π.χ. ξυλεία για υλοτομία), είτε ως απόβλητο (π.χ. απόβλητα αγροκαλλιεργειών για τον γεωργικό τομέα), με σκοπό την διασφάλιση του χαμηλότερου δυνατού κόστους πρώτων υλών(Μείωση της εξάρτησης της δομής του κόστους-«cost structure» από τη βιομάζα), της υποστήριξης τοπικών κοινωνιών μέσω της ενίσχυσης του εισοδήματός τους και του μικρότερου περιβαλλοντικού αποτυπώματος του τελικού προϊόντος. Ένα παράδειγμα θα μπορούσε να αποτελέσει και το εργοστάσιο στην Φιλανδία από το υπο-κεφάλαιο «[3.4 Ενδιαφέρουσες μελέτες περίπτωσης το 2024](#)» που βρίσκεται πλησίον μεγάλων τροφοδοτών πρώτων υλών του [102].

- b. **Η εύρεση της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας της βιομάζας:** Με βάση αυτή την διαδικασία θα μπορούσε να αξιοποιηθεί η μέγιστη δυνατή ποσότητα της βιομάζας διασφαλίζοντας πολλαπλές ροές εισοδήματος(revenue streams), όπως στο παράδειγμα από την Εσθονία στο [3.4.\[101\]](#) . Ταυτόχρονα, με την βέλτιστη μέθοδο θα μπορούσε να διασφαλιστεί η ελάχιστη ποσότητα λυμάτων από τις διεργασίες μειώνοντας την ανάγκη σε βασικούς πόρους.



Εικόνα 27: Πρότυπο Business Model Canvas

- c. **Η εύρεση της κατάλληλης τοποθεσίας για την κατάλληλη μεταφορά των έτοιμων προϊόντων (Deployment):** Σε αυτή την περίπτωση, η υποθετική μονάδα θα πρέπει να διαθέτει εύκολη πρόσβαση σε διακομετακομιστικούς κόμβους, όπως λιμάνια ή αεροδρόμια για την βέλτιστη μεταφορά των έτοιμων προϊόντων στους πελάτες της πετυχαίνοντας έτσι την μείωση του μεταφορικού κόστους.

6.0 Συμπεράσματα

Η μικροκρυσταλλική κυτταρίνη αποτελεί ένα φυσικό βιοπολυμερές με ένα πλήθος εφαρμογών που διεισδύει σε ένα αξιόλογο μέρος του συνόλου της ανθρώπινης δραστηριότητας. Για την παραγωγή αυτού του βιοπολυμερούς, συμβατικά αξιοποιούνται ισχυρά οξέα για την παραγωγή της MCC από λιγνοκυτταρική βιομάζα, η οποία προεπεξεργάζεται με σκοπό απομόνωση της κυτταρίνης και την απομάκρυνση των υπόλοιπων συστατικών της. Από έναν αριθμό μεθόδων που έχουν διερευνηθεί στη βιβλιογραφία ορισμένες από αυτές έχουν φθάσει στο σημείο εφαρμογής στην βιομηχανία, ενώ άλλες βρίσκονται ,ακόμα, σε εργαστηριακό στάδιο και απαιτούν περαιτέρω μελέτη για να εφαρμοστούν σε μεγαλύτερη κλίμακα. Οι περισσότερες μέθοδοι που διερευνώνται δεν διαθέτουν ως αποτέλεσμα την πλήρη αλλαγή της συμβατικής διεργασίας, αλλά την προσθήκη ή και την αντικατάσταση ορισμένων διεργασιών ή και χημικών ενώσεων στην προσπάθεια να αμβλυνθούν τα αρνητικά αποτελέσματα αυτής. Ουσιαστικά, οι εναλλακτικές μέθοδοι αυτές συμβάλλουν στην βελτίωση της ποιότητας του τελικού προϊόντος(π.χ. ενζυμική επεξεργασία έπειτα από την συμβατική μέθοδο), στην ευκολότερη απομάκρυνση άλλων μακρομορίων, όπως η ημικυτταρίνη, (π.χ. έκρηξη ατμού), στην βελτίωση του χρόνου των διεργασιών που εφαρμόζονται (π.χ. αλκαλική επεξεργασία με μικροκύματα), στην διευκόλυνση της διάσπασης της βασικής δομής της λιγνοκυτταρικής βιομάζας (π.χ. αλκαλική επεξεργασία με υποβοήθηση με υπερήχους, με υδροθερμική επεξεργασία), την μείωση των απαιτήσεων για πιο ισχυρές συνθήκες θερμοκρασίας(π.χ. ενζυμική υδρόλυση) και την μείωση της ανάγκης σε ισχυρά οξέα (π.χ. αντιδραστική εξώθηση). Η κρίση για το ποια μέθοδος από όλες θα επιλεγεί στο τέλος είναι ,βέβαια, σε μεγάλο βαθμό είναι συνισταμένη πάντα πολλαπλών παραγόντων, όπως οι απαιτούμενες προδιαγραφές που τίθενται από κάθε εφαρμογή της MCC ή και η διαθεσιμότητα κεφαλαίου. Τελικά, η μικροκρυσταλλική κυτταρίνη είναι ένα προϊόν, οι μέθοδοι παραγωγής του οποίου προκαλούν το ενδιαφέρον των ερευνητών για περαιτέρω διερεύνηση των νέων εναλλακτικών τρόπων και της δυνατότητας κλιμάκωσης υπάρχοντων καινοτόμων μεθόδων παραγωγής του μέχρι και σήμερα.

7.0 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η διατύπωση ορισμένων τελικών προτάσεων για περαιτέρω έρευνα που θα μπορούσαν να ακολουθήσουν την τρέχουσα μεταπτυχιακή παρουσιάζουν ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Κάποιες από αυτές είναι οι παρακάτω:

1. Αρχικά, μια μελλοντική έρευνα, η οποία πιθανώς θα απαιτούσε και εργαστηριακό εξοπλισμό για την πραγματοποίησή της, είναι η διενέργεια σειράς πειραμάτων για την παραγωγή μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με την χρήση του ίδιου υποστρώματος - της ίδιας λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας- και τη χρήση διαφορετικών μεθοδολογιών. Στη συνέχεια, αφού καταγραφούν όλες οι εισροές και εκροές από τις διεργασίες θα μπορούσε να γίνει μια προσπάθεια κλιμάκωσης των διεργασιών σε μεγαλύτερη κλίμακα (π.χ. 100kg παραγομένης MCC). Σε αυτή την προσπάθεια θα ήταν πιθανή η χρήση μοντέλων προσομοίωσης, όπως το Aspen Plus για την βέλτιστη παρουσίαση των απαιτήσεων σε πρώτες ύλες και ενέργεια. Από τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας είναι δυνατή η εκτέλεση μιας πιο ακριβούς πολυκριτηριακής ανάλυσης με την προσαρμογή των κριτηρίων που εφαρμόζονται στην τρέχουσα μεταπτυχιακή διατηρώντας το βασικό σκεπτικό της. Η περιβαλλοντική άποψη, μπορεί να βελτιωθεί με πρόσβαση σε επιπλέον βάσεις δεδομένων για την εκτέλεση πιο αξιόπιστων εκτιμήσεων κύκλου ζωής των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών και της ενέργειας (π.χ. Ecoinvent). Η οικονομική άποψη μπορεί να βελτιωθεί με την εξασφάλιση τιμών των πρώτων υλών που είναι χαρακτηριστικές για τιμές που είναι δυνατόν να εξασφαλιστούν από μια μονάδα ορισμένης δυναμικότητας. Τέλος από την τεχνική άποψη θα μπορούσαν να διερευνηθούν και άλλα κριτήρια, τα οποία θα αναδεικνύουν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της κάθε μεθόδου με τα δεδομένα που θα έχουν ληφθεί από τα προηγούμενα βήματα. Όλη αυτή η μελέτη θα έδινε μια χρήσιμη οπτική για μια πιο αξιόπιστη και ακριβή πρόταση για την κατάλληλη επιλογή μεθόδου ανάλογα με την περίπτωση και τις επιλογές του λήπτη της κάθε απόφασης.
2. Σε μια δεύτερη πρόταση μελλοντικής έρευνας που αφορά κυρίως μια πιο θεωρητική μελέτη για μια υποθετική μονάδα. Πιο συγκεκριμένα, η όλη βάση της έρευνας αυτής θα μπορούσε να είναι η διερεύνηση μιας μελέτης περίπτωσης για την εγκατάσταση μονάδας παραγωγής μικροκρυσταλλικής κυτταρίνης με την αξιοποίηση διαφόρων μεταβλητών στον ελλαδικό χώρο. Σε αυτήν την προσπάθεια θα μπορούσαν να ενσωματωθούν νέοι δείκτες για αυτήν την απόφαση αυτή. Κάποιοι από αυτούς τους δείκτες θα μπορούσαν να είναι:

- a. η εγγύτητα σε προμηθευτές πρώτων υλών και σε πιθανούς μελλοντικούς πελάτες(π.χ. φαρμακοβιομηχανίες, βιομηχανίες τροφίμων)
- b. η μέθοδος επεξεργασίας της βιομάζας ανάλογα με το είδος της διαθέσιμης βιομάζας
- c. η εγγύτητα σε διαμετακομιστικούς κόμβους, όπως λιμάνια και αεροδρόμια για την εξαγωγή των έτοιμων προϊόντων

8.0 Βιβλιογραφία

1. Pradhan, D., Jaiswal, A.K. and Jaiswal, S., 2022. Emerging technologies for the production of nanocellulose from lignocellulosic biomass. *Carbohydrate Polymers*, 285, p.119258.
2. Gupta, G.K. and Shukla, P., 2020. Lignocellulosic biomass for the synthesis of nanocellulose and its eco-friendly advanced applications. *Frontiers in Chemistry*, 8, p.601256.
3. Sadalage, P.S. and Pawar, K.D., 2021. Production of microcrystalline cellulose and bacterial nanocellulose through biological valorization of lignocellulosic biomass wastes. *Journal of Cleaner Production*, 327, p.129462.
4. Haldar, D. and Purkait, M.K., 2020. Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: A review on synthesis, applications and advancements. *Carbohydrate polymers*, 250, p.116937.
5. Panoutsou, C., Eleftheriadis, J. and Nikolaou, A., 2009. Biomass supply in EU27 from 2010 to 2030. *Energy Policy*, 37(12), pp.5675-5686.
6. Hikmawanti, N.P.E., Ramadon, D., Jantan, I. and Mun'im, A., 2021. Natural deep eutectic solvents (NADES): Phytochemical extraction performance enhancer for pharmaceutical and nutraceutical product development. *Plants*, 10(10), p.2091.
7. Teh, K.C., Tan, R.R., Aviso, K.B., Promentilla, M.A.B. and Tan, J., 2019. An integrated analytic hierarchy process and life cycle assessment model for nanocrystalline cellulose production. *Food and Bioproducts Processing*, 118, pp.13-31.
8. Trache, D., Hussin, M.H., Chuin, C.T.H., Sabar, S., Fazita, M.N., Taiwo, O.F., Hassan, T.M. and Haafiz, M.M., 2016. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application—A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93, pp.789-804.
9. Lupidi, G., Pastore, G., Marcantoni, E. and Gabrielli, S., 2023. Recent developments in chemical derivatization of microcrystalline cellulose (MCC): Pre-treatments, functionalization, and applications. *Molecules*, 28(5), p.2009.
10. Bangar, S.P., Esua, O.J., Nickhil, C. and Whiteside, W.S., 2023. Microcrystalline cellulose for active food packaging applications: A review. *Food Packaging and Shelf Life*, 36, p.101048.

11. Hosseinzadeh, J., Abdulkhani, A., Ashori, A., Dmirievich, P.S., Abdolmaleki, H., Hajiahmad, A., Sun, F. and Zadeh, Z.E., 2024. Comparative study on liquid versus gas phase hydrochloric acid hydrolysis for microcrystalline cellulose isolation from sugarcane bagasse. *International Journal of Biological Macromolecules*, 264, p.130674.
12. Emenike, E.C., Iwuzor, K.O., Saliu, O.D., Ramontja, J. and Adeniyi, A.G., 2023. Advances in the extraction, classification, modification, emerging and advanced applications of crystalline cellulose: a review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 6, p.100337.
13. Debnath, B., Duarah, P. and Purkait, M.K., 2023. Microwave-assisted quick synthesis of microcrystalline cellulose from black tea waste (*Camellia sinensis*) and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*, 244, p.125354.
14. Wardani, R.K., Holilah, H., Bahruji, H., Hamid, Z.A.A., Suprpto, S., Jalil, A.A., Nugraha, R.E. and Prasetyoko, D., 2024. The comparison of hydrothermal, ultrasonication and microwave assisted alkalization of cellulose from *Borassus flabellifer* fruit husk. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 39, p.101583.
15. Anoopkumar, A.N., Reshmy, R., Aneesh, E.M., Madhavan, A., Kuriakose, L.L., Awasthi, M.K., Pandey, A., Binod, P. and Sindhu, R., 2023. Progress and challenges of Microwave-assisted pretreatment of lignocellulosic biomass from circular bioeconomy perspectives. *Bioresource Technology*, 369, p.128459.
16. El-Sakhawy, M. and Hassan, M.L., 2007. Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues. *Carbohydrate polymers*, 67(1), pp.1-10.
17. Haldar, D. and Purkait, M.K., 2020. Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: A review on synthesis, applications and advancements. *Carbohydrate polymers*, 250, p.116937.
18. Meraj, A., Jawaid, M., Singh, S.P., Nasef, M.M., Ariffin, H. and Haafiz, M.M., 2023. Effect of natural deep eutectic solvents on properties of micro crystalline cellulose isolated from kenaf fibre. *Industrial Crops and Products*, 203, p.117129.
19. Shi, S., Zhang, M., Ling, C., Hou, W. and Yan, Z., 2018. Extraction and characterization of microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics via hydrothermal method. *Waste Management*, 82, pp.139-146.

20. Li, M., He, B., Li, J. and Zhao, L., 2019. Physico-chemical characterization and comparison of microcrystalline cellulose from several lignocellulosic sources. *BioResources*, 14(4), pp.7886-7900.
21. Ozturk, E., Oztop, M.H. and Alpas, H., 2021. Use of high hydrostatic pressure (HHP) for increasing the product yield of lignocellulosic biomass hydrolysis: A study for peanut hull and microcrystalline cellulose. *LWT*, 147, p.111556
22. Kusumattaqiin, F. and Chonkaew, W., 2015, August. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) by acid hydrolysis using microwave assisted method from cotton wool. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 354, No. 1, pp. 35-41).
23. Merci, A., Urbano, A., Grossmann, M.V.E., Tischer, C.A. and Mali, S., 2015. Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion. *Food Research International*, 73, pp.38-43.
24. Garba, Z.N., Lawan, I., Zhou, W., Zhang, M., Wang, L. and Yuan, Z., 2020. Microcrystalline cellulose (MCC) based materials as emerging adsorbents for the removal of dyes and heavy metals—a review. *Science of the Total Environment*, 717, p.135070.
25. Zhou, S., Zhang, M., Zhu, L. et al. Hydrolysis of lignocellulose to succinic acid: a review of treatment methods and succinic acid applications. *Biotechnol Biofuels* 16, 1 (2023).
26. Battista, O.A. and Smith, P.A., 1962. Microcrystalline cellulose. *Industrial & Engineering Chemistry*, 54(9), pp.20-29.
27. Alotabi, M.D., Alshammari, B.A., Saba, N., Alothman, O.Y., Kian, L.K., Khan, A. and Jawaaid, M., 2020. Microcrystalline cellulose from fruit bunch stalk of date palm: isolation and characterization. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, pp.1766-1775.
28. Hanna, M., Biby, G. and Miladinov, V., 2001. Production of microcrystalline cellulose by reactive extrusion.
29. Tkachenko, T.V., Kamenskyh, D.S., Sheludko, Y.V. and Yevdokymenko, V.O., 2022. Structural and morphological features of microcrystalline cellulose from soybean straw by organosolvent treatment. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*, 13(4), p.455.

30. Swantomo, D., Giyatmi, G., Adiguno, S.H. and Wongsawaeng, D., 2017. Preparation of microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics using gamma irradiation. *Engineering Journal*, 21(2), pp.173-182.
31. Danu, S., Harsojo, D., Kardha, M.S. and Marsongko, O., 2012. Electron beam degradation of oil palm empty fruit bunch. *International Journal of Environment and Bioenergy* 3, pp.3-168.
32. Mugaanire, I.T., Wang, H. and Sun, J., 2019. Fibrous microcrystalline cellulose from *Ficus natalensis* barkcloth. *European Journal of Wood and Wood Products*, 77, pp.483-486.
33. Azum, N., Jawaid, M., Kian, L.K., Khan, A. and Alotaibi, M.M., 2021. Extraction of microcrystalline cellulose from *Washingtonia* fibre and its characterization. *Polymers*, 13(18), p.3030.
34. Baruah, J., Deka, R.C. and Kalita, E., 2020. Greener production of microcrystalline cellulose (MCC) from *Saccharum spontaneum* (Kans grass): Statistical optimization. *International journal of biological macromolecules*, 154, pp.672-682.
35. Nsor-Atindana, J., Chen, M., Goff, H.D., Zhong, F., Sharif, H.R. and Li, Y., 2017. Functionality and nutritional aspects of microcrystalline cellulose in food. *Carbohydrate polymers*, 172, pp.159-174.
36. Lay, J.J., 2001. Biohydrogen generation by mesophilic anaerobic fermentation of microcrystalline cellulose. *Biotechnology and bioengineering*, 74(4), pp.280-287.
37. Rao, M.G., Bharathi, P. and Akila, R.M., 2014. A comprehensive review on biopolymers. *Sci. Revs. Chem. Commun*, 4(2), pp.61-68.
38. Microcrystalline cellulose: 9004-34-6. (n.d.). Retrieved July 3, 2024, from ChemicalBook:
https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB4217.htm
39. DN, J. and Jami, M.S., 2016. Extraction of microcrystalline cellulose (MCC) from cocoa pod husk via alkaline pretreatment combined with ultrasonication. *International Journal of Applied Engineering Research*, 11(19), pp.9876-9879.
40. Ismail, F., Othman, N.E.A., Wahab, N.A., Hamid, F.A. and Aziz, A.A., 2021. Preparation of microcrystalline cellulose from oil palm empty fruit bunch fibre using steam-assisted acid hydrolysis. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 81(1), pp.88-98.

41. Anastas, P.T. and Warner, J.C. (2007). ΠΡΑΣΙΝΗ ΧΗΜΕΙΑ: ΘΕΩΡΙΑ ΚΑΙ ΠΡΑΞΗ. Translated by K. Αμπελιώτης. Translated by M. Καπασσά. and Π.Α. Σίσκος. Ηράκλειο: ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ.
42. phyllis.nl. (n.d.). Phyllis2 - ECN Phyllis classification. [online] Available at: <https://phyllis.nl/Browse/Standard/ECN-Phyllis#food%20waste> [Accessed 3 Jul. 2024].
43. Sundarraj, A.A. and Ranganathan, T.V., 2018. Comprehensive review on cellulose and microcrystalline cellulose from agro-industrial wastes. Drug Invention Today, 10(1), pp.2783-2788.
44. Coherent Market Insights (2024). Microcrystalline Cellulose Market - Share, Size and Industry Analysis. [online] Coherentmarketinsights.com. Available at: [Accessed 13 Aug. 2024].
45. Ren, H., Shen, J., Pei, J., Wang, Z., Peng, Z., Fu, S. and Zheng, Y., 2019. Characteristic microcrystalline cellulose extracted by combined acid and enzyme hydrolysis of sweet sorghum. Cellulose, 26, pp.8367-8381.
46. Tarchoun, A.F., Trache, D. and Klapötke, T.M., 2019. Microcrystalline cellulose from Posidonia oceanica brown algae: Extraction and characterization. International journal of biological macromolecules, 138, pp.837-845.
47. Chuayplod, P. and Aht-Ong, D., 2018. A study of microcrystalline cellulose prepared from parawood (Hevea brasiliensis) sawdust waste using different acid types. Journal of Metals, Materials and Minerals, 28(2), pp.106-114.
48. Ong, D., 2018. A study of microcrystalline cellulose prepared from parawood (Hevea brasiliensis) sawdust waste using different acid types. Journal of Metals, Materials and Minerals, 28(2), pp.106-114.
49. Adel, A.M., Abd El-Wahab, Z.H., Ibrahim, A.A. and Al-Shemy, M.T., 2011. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties. Carbohydrate Polymers, 83(2), pp.676-687.
50. Vanhatalo, K., 2017. A new manufacturing process for microcrystalline cellulose (MCC).
51. Trache, D., 2016. Microcrystalline cellulose and related polymer composites: synthesis, characterization and properties. Handbook of composites from renewable materials, structure and chemistry, 1, pp.61-92.

52. Harini, U., Harish, S., Harishankar, A., Buvaneswaran, M. and Sinija, V.R., 2024. Extraction and characterization of microcrystalline cellulose from wine waste. *Food and Bioproducts Processing*, 144, pp.92-101.
53. Kopesky, R., Tsai, A.G. and Ruszkay, T.A. (n.d.). Production of microcrystalline cellulose. [online] Available at: <https://patents.google.com/patent/EP1551879A4/en> [Accessed 4 Jul. 2024].
54. Vanhatalo, K.M., Parviainen, K.E. and Dahl, O.P., 2014. Techno-economic analysis of simplified microcrystalline cellulose process. *BioResources*, 9(3), pp.4741-4755.
55. Ibrahim, M.M., El-Zawawy, W.K., Jüttke, Y., Koschella, A. and Heinze, T., 2013. Cellulose and microcrystalline cellulose from rice straw and banana plant waste: preparation and characterization. *Cellulose*, 20, pp.2403-2416.
56. Azum, N., Jawaidd, M., Kian, L.K., Khan, A. and Alotaibi, M.M., 2021. Extraction of microcrystalline cellulose from Washingtonia fibre and its characterization. *Polymers*, 13(18), p.3030.
57. Lou, G., Ma, Z., Dai, J., Bai, Z., Fu, S., Huo, S., Qian, L. and Song, P., 2021. Fully biobased surface-functionalized microcrystalline cellulose via green self-assembly toward fire-retardant, strong, and tough epoxy biocomposites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(40), pp.13595-13605.
58. Kian, L.K., Saba, N., Jawaidd, M. and Fouad, H., 2020. Characterization of microcrystalline cellulose extracted from olive fiber. *International journal of biological macromolecules*, 156, pp.347-353.
59. Cristino, A.F., Logan, D., Bordado, J.C. and Galhano dos Santos, R., 2021. The role of ionic liquids on biomass liquefaction—A short review of the recent advances. *Processes*, 9(7), p.1214.
60. Mardikis, M., Nikolaou, A., Djouras, N. and Panoutsou, C., 2004. Agricultural biomass in Greece: Current and future trends. *Biomass and Agriculture: Sustainability, markets and policies*, pp.363-376.
61. Long, W.J., Tao, J.L., Lin, C., Gu, Y.C., Mei, L., Duan, H.B. and Xing, F., 2019. Rheology and buildability of sustainable cement-based composites containing micro-crystalline cellulose for 3D-printing. *Journal of Cleaner Production*, 239, p.118054.
62. Hoefnagels, R. and Germer, S., 2018. Supply potential, suitability and status of lignocellulosic feedstocks for advanced biofuels-Report on lignocellulosic

- feedstock availability, market status and suitability for RESfuels. Deliverable D2, 1.
63. Shao, X., Wang, J., Liu, Z., Hu, N., Liu, M. and Xu, Y., 2020. Preparation and characterization of porous microcrystalline cellulose from corncob. *Industrial crops and products*, 151, p.112457.
 64. Singh, J., Suhag, M. and Dhaka, A., 2015. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: a review. *Carbohydrate polymers*, 117, pp.624-631.
 65. Avellar, B.K. and Glasser, W.G., 1998. Steam-assisted biomass fractionation. I. Process considerations and economic evaluation. *Biomass and Bioenergy*, 14(3), pp.205-218.
 66. Ha, E.Y. and Landi, C.D., FMC Corp, 1998. Method for producing microcrystalline cellulose. U.S. Patent 5,769,934.
 67. Wang, S. and Cheng, Q., 2009. A novel process to isolate fibrils from cellulose fibers by high-intensity ultrasonication, Part 1: Process optimization. *Journal of applied polymer science*, 113(2), pp.1270-1275.
 68. Holilah, H., Prasetyoko, D., Ediati, R., Bahruji, H., Jalil, A.A., Asranudin, A. and Anggraini, S.D., 2021. Hydrothermal assisted isolation of microcrystalline cellulose from pepper (*Piper nigrum* L.) processing waste for making sustainable bio-composite. *Journal of Cleaner Production*, 305, p.127229.
 69. Putranto, A.W., Abida, S.H. and Adrebi, K., 2021, June. Lignocellulosic analysis of corncob biomass by using non-thermal pulsed electric field-NaOH pretreatment. In *International conference on sustainable biomass (ICSB 2019)* (pp. 273-280). Atlantis Press.
 70. Qadoos, K., Nawaz, A. and Mukhtar, H., 2022. Advances in lignocellulosic biomass pretreatment strategies. *Advanced Energy Technologies and Systems I*, pp.71-89.
 71. Miao, C. and Hamad, W.Y., 2013. Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. *Cellulose*, 20, pp.2221-2262.
 72. Gomide, F.T.F., da Silva, A.S.A., da Silva Bon, E.P. and Alves, T.L.M., 2019. Modification of microcrystalline structural properties by ball-milling and ionic liquid treatments and their correlation to enzymatic hydrolysis rate and yield. *Cellulose*, 26, pp.7323-7335.

73. Kuznetsov, B.N., Sudakova, I.G., Garyntseva, N.V., Tarabanko, V.E., Yatsenkova, O.V., Djakovitch, L. and Rataboul, F., 2021. Processes of catalytic oxidation for the production of chemicals from softwood biomass. *Catalysis Today*, 375, pp.132-144.
74. Ma, X., Zheng, X., Zhang, M., Yang, X., Chen, L., Huang, L. and Cao, S., 2014. Electron beam irradiation of bamboo chips: degradation of cellulose and hemicelluloses. *Cellulose*, 21, pp.3865-3870.
75. Kuznetsov, B.N., Kuznetsova, S.A., Danilov, V.G., Yatsenkova, O.V. and Petrov, A.V., 2011. A green one-step process of obtaining microcrystalline cellulose by catalytic oxidation of wood. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 104(2), pp.337-343.
76. Bussemaker, M.J. and Zhang, D., 2013. Effect of ultrasound on lignocellulosic biomass as a pretreatment for biorefinery and biofuel applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(10), pp.3563-3580
77. Suryadi, H. and Sari, H.R., 2017. Preparation of microcrystalline cellulose from water hyacinth powder by enzymatic hydrolysis using cellulase of local isolate. *Journal of Young Pharmacists*, 9(1s), p.S19.
78. Gurría, P., Ronzon, T., Tamosiunas, S., López, R., García Condado, S., Guillén, J., Cazzaniga, N.E., Jonsson, R., Banja, M., Fiore, G. and Camia, A., 2017. Biomass flows in the European Union. European Commission Joint Research Centre: Seville, Spain.
79. Ma, C., Ni, L., Guo, Z., Zeng, H., Wu, M., Zhang, M. and Zheng, B., 2022. Principle and application of steam explosion technology in modification of food fiber. *Foods*, 11(21), p.3370.
80. Wu, H., Chen, F., Liu, M. and Wang, J., 2017. Preparation of Microcrystalline Cellulose by Liquefaction of Eucalyptus Sawdust in Ethylene Glycol Catalyzed by Acidic Ionic Liquid. *BioResources*, 12(2).
81. Zabriskie, D.W., Biochem Technology Inc, 1984. Enzymatic preparation of particulate cellulose for tablet making. U.S. Patent 4,427,778.
82. Kumar, B., Bhardwaj, N., Agrawal, K., Chaturvedi, V. and Verma, P., 2020. Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept. *Fuel processing technology*, 199, p.106244.

83. Bessa, W., Trache, D., Tarchoun, A.F., Abdelaziz, A., Hussin, M.H. and Brosse, N., 2023. Unraveling the Effect of kraft and organosolv processes on the physicochemical properties and thermal stability of cellulose and its microcrystals produced from Eucalyptus globulus. *Sustainability*, 15(4), p.3384.
84. Zhang, R. and Liu, Y., 2018. High energy oxidation and organosolv solubilization for high yield isolation of cellulose nanocrystals (CNC) from Eucalyptus hardwood. *Scientific reports*, 8(1), p.16505.
85. Zhang, Y., Eberhardt, T.L., Cai, B., Wu, M., Xu, X., Feng, J. and Pan, H., 2022. Organosolv fractionation of a lignocellulosic biomass feedstock using a pilot scale microwave-heating reactor. *Industrial Crops and Products*, 180, p.114700.
86. Luo, K., Wang, Y., Xiao, H., Song, G., Cheng, Q. and Fan, G., 2019, February. Preparation of convertible cellulose from rice straw using combined organosolv fractionation and alkaline bleaching. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 237, No. 5, p. 052053). IOP Publishing.
87. Guiao, K.S., Gupta, A., Tzoganakis, C. and Mekonnen, T.H., 2022. Reactive extrusion as a sustainable alternative for the processing and valorization of biomass components. *Journal of Cleaner Production*, 355, p.131840.
88. Hernández-Beltrán, J.U., Hernández-De Lira, I.O., Cruz-Santos, M.M., Saucedo-Luevanos, A., Hernández-Terán, F. and Balagurusamy, N., 2019. Insight into pretreatment methods of lignocellulosic biomass to increase biogas yield: current state, challenges, and opportunities. *Applied sciences*, 9(18), p.3721.
89. Bajpai, P. and Bajpai, P., 2016. *Pretreatment of lignocellulosic biomass* (pp. 17-70). Springer Singapore.
90. Von Winterfeldt, D. and Fischer, G.W., 1975. Multi-attribute utility theory: models and assessment procedures. In *Utility, Probability, and Human Decision Making: Selected Proceedings of an Interdisciplinary Research Conference, Rome, 3–6 September, 1973* (pp. 47-85). Dordrecht: Springer Netherlands.
91. Doelker, E., Gurny, R., Schurz, J., Janosi, A. and Matin, N., 1987. Degrees of crystallinity and polymerization of modified cellulose powders for direct tableting. *Powder technology*, 52(3), pp.207-213.
92. Fan, G.Z., Wang, Y.X., Song, G.S., Yan, J.T. and Li, J.F., 2017. Preparation of microcrystalline cellulose from rice straw under microwave irradiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(22).

93. Yoon, K.P. and Kim, W.K., 2017. The behavioral TOPSIS. *Expert Systems with Applications*, 89, pp.266-272.
94. Piccinno, F., Hischier, R., Seeger, S. and Som, C., 2016. From laboratory to industrial scale: a scale-up framework for chemical processes in life cycle assessment studies. *Journal of Cleaner Production*, 135, pp.1085-1097.
95. Lenschow, P., Abraham, H.J., Kutzner, K., Lutz, M., Preuß, J.D. and Reichenbacher, W., 2001. Some ideas about the sources of PM10. *Atmospheric environment*, 35, pp.S23-S33.
96. EUR. *Proposal for a Council Directive amending for the first time Directive 74/329/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to emulsifiers, stabilizers, thickeners and gelling agents for use in foodstuffs*. [online] Available at: https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=OJ:JOC_1977_235_R_0004_01&qid=1734171019984.
97. Europa.eu. (2012). *Κανονισμός - 231/2012 - EN - EUR-Lex*. [online] Available at: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2012/231/oj/ell> [Accessed 14 Dec. 2024].
98. EUR. (2018). *COMMISSION REGULATION (EU) 2018/75 of 17 January 2018 amending the Annex to Regulation (EU) No 231/2012 laying down specifications for food additives listed in Annexes II and III to Regulation (EC) No 1333/2008 of the European Parliament and of the Council as regards specifications for Microcrystalline cellulose (E460(i))*. [online] Available at: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018R0075>.
99. Ecoinvent (n.d.). *Home*. [online] ecoinvent. Available at: <https://ecoinvent.org/>.
100. Husgafvel, R., Vanhatalo, K., Rodriguez-Chiang, L., Linkosalmi, L. and Dahl, O., 2016. Comparative global warming potential assessment of eight microcrystalline cellulose manufacturing systems. *Journal of Cleaner Production*, 126, pp.620-629.
101. ORGO OÜ, info@orgo.ee (2024). Helping industries do more with less | Fibenol. [online] Fibenol.com. Available at: <https://fibenol.com/> [Accessed 21 Dec. 2024].
102. Sarimo, A. (2024). *Nordic Bioproducts Group opens its first major production facility for advanced cellulosic materials*. [online] Nordic Bioproducts Group. Available at: <https://nordicbioproducts.fi/nordic-bioproducts-group-opens-its-first-major-production-facility-for-advanced-cellulosic-materials> [Accessed 21 Dec. 2024].

103. Αγιαννίτης, Π., 2016. *Επίλυση προβλημάτων στην βιομηχανία: μεθοδολογία και πειραματικός σχεδιασμός* (Master's thesis, Πανεπιστήμιο Πειραιώς).
104. Behrendt, F., Neubauer, Y., Oevermann, M., Wilmes, B. and Zobel, N., 2008. Direct liquefaction of biomass. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 31(5), pp.667-677.
105. Stupińska, H., Iller, E., Zimek, Z., Wawro, D., Ciechańska, D., Kopania, E., Palenik, J., Milczarek, S., Stęplewski, W. and Krzyżanowska, G., 2007. An environment-friendly method to prepare microcrystalline cellulose. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, (5-6 (64)), pp.167-172.
106. Strategyzer (2024). *Business Model Canvas*. [online] www.strategyzer.com. Available at: <https://www.strategyzer.com/library/the-business-model-canvas>.
107. Miloloža, M., Rozman, U., Kučić Grgić, D. and Kalčíkova, G., 2023. Aquatic Toxicity of Polyethylene and Microcrystalline Cellulose Microbeads Used as Abrasives in Cosmetics. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 37(3), pp.181-188.
108. Gordon, H.W. and Chung, K., Del Laboratories Inc, 1990. *Nail enamel containing microcrystalline cellulose*. U.S. Patent 4,891,213.
109. Sidana, A. and Yadav, S.K., 2022. Recent developments in lignocellulosic biomass pretreatment with a focus on eco-friendly, non-conventional methods. *Journal of Cleaner Production*, 335, p.130286.
110. Διερευνητική Μάθηση. (n.d.). *Home*. [online] Available at: <https://www.why.gr/>.
111. Smith, E.L., Abbott, A.P. and Ryder, K.S., 2014. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical reviews*, 114(21), pp.11060-11082.
112. Flores, E.M., Cravotto, G., Bizzi, C.A., Santos, D. and Iop, G.D., 2021. Ultrasound-assisted biomass valorization to industrial interesting products: state-of-the-art, perspectives and challenges. *Ultrasonics Sonochemistry*, 72, p.105455.
113. Nih.gov. (2019). Available at: <https://vsearch.nlm.nih.gov/>.
114. Europa.eu. (2012). *Danger: chemicals! The hazard pictograms explained (leaflet) | Safety and health at work EU-OSHA*. [online] Available at: <https://osha.europa.eu/en/publications/danger-chemicals-hazard-pictograms-explained-leaflet> [Accessed 19 Jan. 2025].

115. Diaz-Munoz, G., Miranda, I.L., Sartori, S.K., De Rezende, D.C. and Diaz, M.A., 2018. Anthraquinones: an overview. *Studies in natural products chemistry*, 58, pp.313-338.
116. Mali, S.B. and Butale, M.C., 2019. A review paper on different drying methods. *Int. J. Eng. Res. Technol*, 8(05), pp.211-216.
117. Jafari Naimi, L., 2016. *A study of cellulosic biomass size reduction* (Doctoral dissertation, University of British Columbia).

9.0 Παράρτημα

9.1 Περιβαλλοντικές εκπομπές από την παραγωγή της καθεμιάς από τις εισροές των διεργασιών

Πίνακας 26: Περιβαλλοντικές εκπομπές από την παραγωγή της καθεμιάς από τις εισροές των διεργασιών (I)

	Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (MJ)	Παραγωγή θερμικής ενέργειας (MJ)	Παραγωγή NaClO ₂ (kg)	Παραγωγή NaOH (kg)	Παραγωγή H ₂ O ₂ (kg)
H ₂ O (L)	0	0,507	427,75	74,95	70,41
CO ₂ (g)	100	11,6	7010	1230	1090
CO (g)	0,8	0,059	9,87	1,73	2,58
CH ₄ (g)	4,528	0	0	0	0
N ₂ O (g)	0,079	0	0	0	0
VOCs (g)	0	0,012	2,86	0,501	0,53
NO _x (g)	0	0,019	14,3	2,5	2,18
SO _x (g)	0	0,021	18,4	3,22	3,8
PM ₁₀ (g)	0	0,003	10,6	1,86	1,15

Πίνακας 27: Περιβαλλοντικές εκπομπές από την παραγωγή της καθεμιάς από τις εισροές των διεργασιών (II)

	Παραγωγή HCl (kg)	Παραγωγή H ₂ SO ₄ (kg)	Παραγωγή CH ₃ CH ₂ OH (kg)	Παραγωγή CH ₃ COOH (kg)
Water (L)	28,2	21,16	41,26	56,4
CO ₂ (g)	437	327	1530	817
CO (g)	1,03	0,774	2,62	1,81
CH ₄ (g)	0	0	0	0
N ₂ O (g)	0	0	0	0
VOCs (g)	0,212	0,159	1,55	0,846
NO _x (g)	0,873	0,665	2,36	1,68
SO _x (g)	1,52	1,14	2	1,57
PM ₁₀ (g)	0,459	0,344	0,546	0,656

Οι τιμές για το Na₂CO₃ θεωρήθηκαν ως οι ίδιες με αυτές του NaClO₂, λόγω έλλειψης δεδομένων για την υπό αναφορά ουσία από τη συγκεκριμένη πηγή που χρησιμοποιείται και για τις υπόλοιπες..

9.2 Επεξήγηση εικονογραμμάτων χημικού κινδύνου με βάση τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό για την Ασφάλεια και την Υγεία στην Εργασία

Πίνακας 28: Επεξήγηση εικονογραμμάτων χημικού κινδύνου με βάση τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό για την Ασφάλεια και την Υγεία στην εργασία [114]

Εικονίδιο (Pictogram)	Επεξήγηση	Εικονίδιο (Pictogram)	Επεξήγηση
	Οξεία τοξικότητα, πρόκληση ευαισθητοποίηση του δέρματος, ερεθισμό της αναπνευστικής οδού, ναρκωτική δράση (πρόκληση υπνηλίας, ζάλης) και επικίνδυνο στην στοιβάδα του όζοντος		Καρκινογόνο, δυσμενείς επιδράσεις στο αναπαραγωγικό σύστημα, πρόκληση μεταλλάξεων, αλλεργιών, συμπτωμάτων άσθματος, δύσπνοια, τοξικό για ορισμένα όργανα, κίνδυνος πρόκλησης σοβαρής ζημιάς ή και θανάτου σε περίπτωση κατάποσης ή εισπνοής.
	Οξείας τοξικότητας χημικό προϊόν. Μπορεί να προκαλέσει θάνατο με την επαφή, εισπνοή ή κατάποση.		Επικίνδυνη ουσία για το περιβάλλον και τοξική για το υδατικό περιβάλλον.
	Εύφλεκτα αέρια, αερολύματα, υγρά και στερεά (αυτοθερμαινόμενες ουσίες/μείγματα, ανάφλεξη σε περίπτωση επαφής με αέρα, έκλυση εύφλεκτων αερίων σε επαφή με το νερό ή και πρόκληση πυρκαγιάς σε περίπτωση θέρμανσης)		Οξεία τοξικότητα, πρόκληση ευαισθητοποίηση του δέρματος, ερεθισμό της αναπνευστικής οδού, ναρκωτική δράση (πρόκληση υπνηλίας, ζάλης) και επικίνδυνο στην στοιβάδα του όζοντος
	Οξειδωτικά αέρια, υγρά ή στερεά που μπορεί να προκαλέσουν ή αναζωπυρώσουν πυρκαγιά ή έκρηξη.		Χημική ουσία που περιέχει διαλυμένα αέρια, αέριο υπό πίεση που άμα θερμανθεί μπορεί να εκραγεί ή αέριο υπό ψύξη που μπορεί να προκαλέσει εγκαύματα ψύξης ή τραυματισμό