

ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΤΩΝ «ΠΡΑΣΙΝΩΝ» ΔΙΑΛΥΤΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ηλέκτρα Παπαδοπούλου

CHIMAR HELLAS A.E., Σοφούλη 88, 55131 Θεσσαλονίκη, Ελλάδα
Τηλ.: 2310 424167, Fax: 2310 424149, Email: papadopoulou@ari.gr; office@ari.gr

Περίληψη

Τις τελευταίες δεκαετίες, τα πετροχημικά προϊόντα έχουν θεωρηθεί υπεύθυνα για πλήθος επιβλαβών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον. Αυτό, αναθέρμανε το ενδιαφέρον για την σύνθεση υλικών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, οι οποίες σήμερα θεωρούνται ότι μπορούν να παρέχουν μια ασφαλή λύση για την αναβάθμιση της ζωής του ανθρώπου και την μείωση της ρύπανσης του πλανήτη μας.

Στις μέρες μας, βιομάζα προερχόμενη τόσο από το χερσαίο όσο και από το υδάτινο περιβάλλον, χρησιμοποιείται για την βιομηχανική παραγωγή υλικών, όπως: πολυμερή, καθαριστικά, διαλύτες και επιφανειοδραστικές ουσίες. Τέτοια προϊόντα είναι ήδη διαθέσιμα στην αγορά με το χαρακτηριστικό πρόθεμα «βίο» ή «πράσινα» προσφέροντας έτσι στον καταναλωτή εναλλακτικές λύσεις στην χρήση αγαθών από πετροχημικές πρώτες ύλες. Η παρούσα μελέτη επιχειρεί μια ανασκόπηση των «πράσινων» πολυμερών και διαλυτών που υπάρχουν σήμερα διαθέσιμα στο εμπόριο.

Στον κλάδο των πολυμερών, έχουν αναπτυχθεί τόσο θερμοπλαστικά όσο και θερμοσκληραινόμενα υλικά είτε με μερική είτε με πλήρη αντικατάσταση των πετροχημικών πρώτων υλών από άλλες προερχόμενες από ανανεώσιμες πηγές. Τέτοιες ανανεώσιμες πρώτες ύλες είναι για παράδειγμα η κυτταρίνη, η λιγνίνη, το άμυλο, οι πρωτεΐνες, η τανίνη αλλά και άλλες προερχόμενες από την επεξεργασία γεωργικών και δασικών προϊόντων, όπως πχ. το βιο-έλαιο που παράγεται κατά την θερμική επεξεργασία της βιομάζας. Σήμερα, τέτοια πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους βιομηχανικούς κλάδους όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η ναυπηγική, η κατασκευή ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, η ιατρική αλλά και ο κλάδος των προϊόντων συγκολλημένης ξυλείας. Σε αυτή την τελευταία κατηγορία, η CHIMAR Hellas A.E, ένα ερευνητικό ινστιτούτο ιδιωτικής πρωτοβουλίας με αντικείμενο την ανάπτυξη ρητινικών συστημάτων και χημικών προσθέτων για την βιομηχανία ξυλοσανίδων, είναι πρωτοπόρος στην ανάπτυξη θερμοσκληραινόμενων ρητινών από ανανεώσιμες πρώτες ύλες. Η CHIMAR Hellas A.E μπορεί να προσφέρει ώριμη τεχνολογία τόσο για την επιτυχή αντικατάσταση της φαινόλης σε ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΰδης, όσο και για την παρασκευή συγκολλητικών ουσιών εξ' ολοκλήρου από ανανεώσιμες πρώτες ύλες.

Στον κλάδο των διαλυτών, οι επιστήμονες, έχουν αναπτύξει μηχανισμούς αντιδράσεων που είτε η χρήση διαλυτών δεν είναι αναγκαία, είτε μπορούν να πραγματοποιηθούν με εναλλακτικούς τρόπους, όπως για παράδειγμα μέσω της χρήσης ενώσεων του φθορίου, των ιοντικών υγρών, του υπερκρίσιμου νερού, του υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα αλλά και διαλυτών που προέρχονται από την επεξεργασία της βιομάζας (πχ Soy Methyl Ester, Lactate Esters, D-Limonene, Polyhydroxyalkanoates). Παρόλο που τέτοιοι διαλύτες δεν εκπέμπουν τοξικές ουσίες στην ατμόσφαιρα και είναι βιοαποικοδομήσιμοι, η ευρεία χρήση τους θα είναι δυνατή μόνο αν γίνουν ανταγωνιστικοί έναντι των ανάλογων πετροχημικών προϊόντων τόσο από άποψη κόστους όσο και αποδοτικότητας.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μοντέρνα ζωή βασίζεται κατά πολύ στην χρήση πετροχημικών προϊόντων, αφού φάρμακα, βαφές, διαλύτες, πλαστικά και πολλά άλλα προϊόντα, παρασκευάζονται από χημικές ενώσεις προερχόμενες από το πετρέλαιο. Παρ' όλα αυτά, τις τελευταίες δεκαετίες έγινε αντιληπτό ότι τα προϊόντα αυτά είναι σε μεγάλο βαθμό τοξικά και αποτελούν πηγή κινδύνου για την υγεία των ζώντων οργανισμών και το περιβάλλον. Σήμερα, οι επιστήμονες αναζητούν με εντατικό ρυθμό εναλλακτικές λύσεις, ενώ πολλές βιομηχανίες έχουν πειστεί για την αναγκαιότητα και το μακροπρόθεσμο συμφέρον τους από την αντικατάσταση πετροχημικών πρώτων υλών με άλλες από ανανεώσιμες πηγές. Αρωγός στην ανάπτυξη και ευρεία χρήση τέτοιων προϊόντων στην καθημερινή μας ζωή είναι οι κυβερνήσεις των διαφόρων κρατών, αφού συνεχώς θεσπίζουν όλο και αυστηρότερους νόμους για την προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας, καθιστώντας έτσι αναγκαίο τον περιορισμό της χρήσης των πετροχημικών προϊόντων. Οι σπουδαιότεροι από αυτούς τους νόμους είναι το πρωτόκολλο του Κυότο [1], το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ [2], ο νόμος για τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης [3], η θέσπιση νόμου για καθαρό αέρα [4], ο νόμος για την πρόληψη της ρύπανσης [5], και ο κανονισμός REACH.

Στη βιομηχανία παραγωγής χημικών ενώσεων έχουν αναζητηθεί λύσεις που περιορίζουν την χρήση πετροχημικών πρώτων υλών είτε εφαρμόζοντας εναλλακτικές διαδικασίες, είτε κάνοντας χρήση πρώτων υλών από ανανεώσιμες πηγές. Η εκμετάλλευση της βιομάζας κατέχει την πρώτη θέση σε αυτή την προσπάθεια, αφού αποτελεί μια άφθονη και φθηνή πηγή οργανικού υλικού που μπορεί να μετατραπεί σχετικά εύκολα σε πλήθος χημικών ενώσεων.

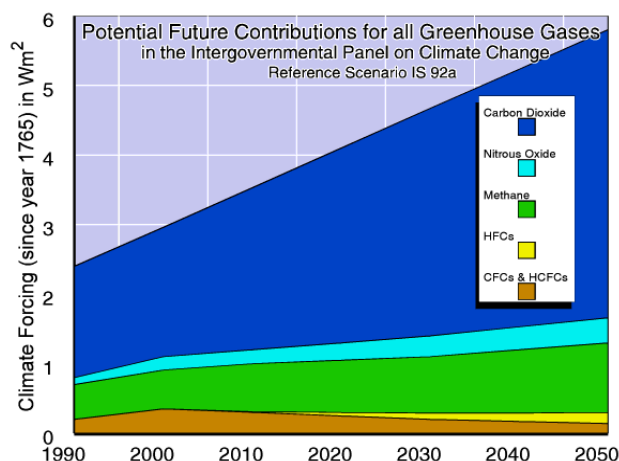
Δύο μεγάλες και σημαντικές κατηγορίες προϊόντων που παρασκευάζονται από βιομάζα είναι οι διαλύτες και τα πολυμερή.

ΜΕΛΕΤΗ

1. Διαλύτες

Στην σύγχρονη εποχή η εκτεταμένη χρήση διαλυτών έχει αλλάξει ριζικά τον τρόπο ζωής μας αφού οι διαλύτες χρησιμοποιούνται ευρέως στην παρασκευή συγκολλητικών ουσιών, στις βαφές, σε επικαλύψεις, στη φαρμακευτική, στην τυπογραφία, στην κατασκευή ημιαγωγών, στον καθαρισμό μετάλλων από γράσο και έλαια, στην παραγωγή φυτοφαρμάκων, σε εργαστηριακές συνθέσεις και σε πολλές ακόμη εφαρμογές. Το 2007 αναμενόταν ότι η παγκόσμια αγορά των διαλυτών θα έφθανε τα 19.7 εκατομμύρια τόνους [6]. Στην Ευρώπη, η βιομηχανία παραγωγής διαλυτών απασχολεί πάνω από 10.000 ανθρώπους, ενώ οι διαλύτες αυτοί χρησιμοποιούνται από περίπου 1 εκατομμύριο εταιρίες με ποικιλία δραστηριοτήτων [7].

Παρά την ευρεία εφαρμογή τους οι πετροχημικοί διαλύτες συνδέονται με θέματα οικονομικά, περιβαλλοντικά, υγιεινής και ασφάλειας, αφού οι διαλύτες είναι μέρος του προβλήματος της εκπομπής πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs). Η βλαβερή τους επίπτωση οφείλετε στην ικανότητα των περισσότερων από αυτούς να εκπέμπουν ατμούς και να εξατμίζονται ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου ενώ κάποιοι αναδύουν ισχυρή μυρωδιά. Επιπλέον, είναι δύσκολο να τους ανακυκλώσουμε όλους, καθώς δισεκατομμύρια κιλά αποβλήτων αποβάλλονται στο περιβάλλον ετησίως είτε ως εκπομπές πτητικών ουσιών είτε ως υγρά απόβλητα. Αναπόφευκτα λοιπόν οι διαλύτες αυτοί μολύνουν τον αέρα, το έδαφος και το νερό [8]. Η πρόβλεψη για την μελλοντική επίδραση των αερίων θερμοκηπίου στο κλίμα παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα 1 [9].



Σχήμα 1: Πρόβλεψη επίδρασης αερίων θερμοκηπίου στην κλιματική αλλαγή [9].

Η ευρωπαϊκή βιομηχανία διαλυτών ακολουθεί αυστηρούς κανόνες υγιεινής και ασφάλειας των εργαζομένων και προστασίας του περιβάλλοντος, δαπανώντας γι' αυτό το σκοπό πάνω από 20 εκατομμύρια ευρώ το χρόνο [7]. Είναι ευνόητο λοιπόν ότι η εξεύρεση εναλλακτικών λύσεων για τον περιορισμό ή αντικατάσταση της χρήσης πετροχημικών διαλυτών, όχι μόνο θα δώσει μια οικολογικά αποδεκτή λύση αλλά θα ανακουφίσει και την βιομηχανία διαλυτών από ένα σημαντικό έξοδο.

Αν και το νερό είναι ο πιο άφθονος, φυσικός και μη τοξικός διαλύτης στην γη, πολλές ουσίες διαλύονται μόνο σε ισχυρούς διαλύτες οι οποίοι είναι οργανικής φύσης και μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες ανάλογα με την δομή τους:

- *Οξυγονούχοι διαλύτες*: αλκοόλες, γλυκόλες, αιθέρες, κετόνες και αλδεύδες
- *Υδρογονούχοι διαλύτες*: αλειφατικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες
- *Αλογονούχοι διαλύτες*: αλογονούχοι υδρογονάνθρακες

Στην πράξη, χρησιμοποιούμε μίγματα αυτών για καλύτερα αποτελέσματα [10].

Οι εναλλακτικές λύσεις που είναι σήμερα διαθέσιμες, αφορούν σε διεργασίες χωρίς διαλύτες, ή στην πιο αποτελεσματική ανακύκλωση των ήδη υπαρχόντων διαλυτών, ή στην αντικατάστασή τους με άλλους λιγότερο τοξικούς τους λεγόμενους «πράσινους διαλύτες» [11]. «Πράσινοι» διαλύτες που χρησιμοποιούνται σήμερα με επιτυχία είναι διαλύτες που προέρχονται από τον συνδυασμό οργανικών ενώσεων με φθόριο, τα ιονικά υγρά [11,12], το υπερκρίσιμο CO₂ [11,13], το υπερκρίσιμο νερό [11, 14], αλλά και φυσικοί διαλύτες που προέρχονται από την επεξεργασία της βιομάζας.

1.1 Αντιδράσεις με διαλύτη όργανο-φθοριούχες ενώσεις

Η δράση όργανο-φθοριούχων ενώσεων ως διαλύτες έχει μελετηθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια και έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε αρκετές εφαρμογές [15]. Οι ενώσεις αυτές αποτελούνται τυπικά από δύο τμήματα: ένα ανόργανο τμήμα που περιλαμβάνει μια ανόργανη ένωση υψηλής περιεκτικότητας σε φθόριο και η οποία ελέγχει την διαλυτότητα του μορίου και ένα οργανικό τμήμα που περιλαμβάνει μέρος της πρόδρομης οργανικής ένωσης από την οποία προέρχεται η όργανο-φθοριούχος ένωση και το οποίο καθορίζει την χημική δραστηριότητα της ένωσης. Οι διαλύτες αυτοί έχουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες (μεγάλα μοριακά βάρη, υψηλή πυκνότητα, είναι διαυγείς, άχρωμοι και άοσμοι). Διαφέρουν από τους υδρογονάνθρακες και οργανικούς διαλύτες στο ότι δεν αναμειγνύονται με το νερό [15], ενώ η δυνατότητα ανάμιξής τους με άλλους οργανικούς διαλύτες εξαρτάται από την θερμοκρασία και μάλιστα μπορούν να δημιουργήσουν

ομογενή διαλύματα με αυτούς ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Είναι χημικά αδρανείς ενώσεις, μη εύφλεκτες ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες, μη τοξικές και δεν καταστρέφουν το όζον. Αντιδράσεις με τέτοιους διαλύτες δημοσιεύτηκαν για πρώτη φορά το 1991 από τον Dr. M. Vogt [16] και έκτοτε αναπτύσσονται συνεχώς νέες τεχνικές σύνθεσης και μέθοδοι εφαρμογής τους επιτρέποντας έτσι την εξάπλωση της χρήσης τους. Οι διαλύτες με βάση το φθόριο βρίσκουν ολοένα αυξανόμενη αποδοχή αφού η χρήση τους δεν απαιτεί ιδιαίτερες συνθήκες αντίδρασης ή χρήση άλλων διαλυτών και είναι εύκολα ανακυκλώσιμοι. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται σε διεργασίες καθαρισμού χημικών ενώσεων αντικαθιστώντας με επιτυχία άλλες παραδοσιακές μεθόδους όπως κρυστάλλωση, φιλτράρισμα και απόσταξη [17]. Συμμετέχουν επίσης σε διεργασίες κατάλυσης ομογενούς φάσης όπου αντικαθιστούν υδατικά διαφασικά συστήματα δίνοντας έτσι την δυνατότητα για πιο ομαλές και αποδοτικές χημικές αντιδράσεις.

1.2 Ιονικά υγρά

Τα ιονικά υγρά είναι υγρά που περιέχουν ιόντα συνδεδεμένα μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς. Ένα από τα δύο ιόντα είναι οργανικής φύσης και ένα τουλάχιστον από αυτά παρουσιάζει διασπορά ηλεκτρικού φορτίου. Η σύσταση αυτή εμποδίζει την δημιουργία σταθερού κρυσταλλικού πλέγματος και έτσι το υλικό παραμένει σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100°C. Στα ιονικά υγρά, το κατιόν είναι οργανικής φύσης και περιέχει άζωτο (R_4N^+) ή φώσφορο (PF_6^- και BF_4^-), ενώ το ανιόν είναι ανόργανης φύσης. Το κατιόν ρυθμίζει τις φυσικές ιδιότητες της ένωσης όπως το σημείο τήξης και το ιξώδες, ενώ το ανιόν καθορίζει την χημεία και την δραστηριότητα του μορίου. Αν και οι δυνατοί συνδυασμοί τέτοιων ανιόντων και κατιόντων είναι πάνω από 1000, μόνο 300 ιονικά υγρά είναι σήμερα διαθέσιμα στο εμπόριο.

Τα ιονικά υγρά χρησιμοποιούνται ως διαλύτες οργανικών και ανόργανων ουσιών ενώ η μη αναμειξιμότητά τους με το νερό και οργανικούς διαλύτες τους δίνει την δυνατότητα δημιουργίας διαφασικού συστήματος με αυτά [18]. Τα ιονικά υγρά έχουν πολλά πεδία εφαρμογής όπως για παράδειγμα η βιοτεχνολογία, η φαρμακευτική και η χημεία. Όταν χρησιμοποιούνται ως διαλύτες σε αντιδράσεις κατάλυσης αυξάνουν το ρυθμό, την εκλεκτικότητα και την απόδοση της αντίδρασης. Επίσης είναι κατάλληλα για διεργασίες δύσκολου διαχωρισμού ουσιών σε υδατική φάση, ενώ η θερμική τους σταθερότητα τα κάνει κατάλληλα για χρήση σε αντιδράσεις που διεξάγονται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τις συμβατικές. Οι χημικές συνθέσεις με μικροκύματα γίνονται ασφαλέστερα με την χρήση ιονικών υγρών. Η χρήση ιονικών υγρών στις διάφορες χημικές διεργασίες κερδίζει συνεχώς έδαφος, όχι μόνο γιατί προσφέρουν νέες τεχνολογικές λύσεις αλλά και γιατί είναι φιλικά προς το περιβάλλον αφού έχουν η χαμηλή τάση ατμών δεν τους επιτρέπει να εξατμιστούν εύκολα στην ατμόσφαιρα.

1.3 Υπερκρίσιμα υγρά

Υπερκρίσιμο υγρό είναι κάθε συστατικό που βρίσκεται σε θερμοκρασία και πίεση πάνω από το θερμοδυναμικά κρίσιμο σημείο του. Κάτω από αυτό το σημείο, η υγρή και αέρια φάση του υγρού συνυπάρχουν, ενώ πάνω απ' αυτό το σημείο η ουσία υπάρχει μόνο σε μια φάση με χαρακτηριστικά τόσο υγρού όσο και αερίου. Τα υπερκρίσιμα υγρά έχουν διαλυτικές ιδιότητες ανάλογες των οργανικών διαλυτών, αλλά με χαμηλότερο ιξώδες και επιφανειακή τάση και υψηλότερη δυνατότητα διάχυσης. Η διαλυτική τους ικανότητα μπορεί να τροποποιηθεί με αυξομειώσεις της πίεσης ή της θερμοκρασίας αλλά και με την προσθήκη κατάλληλων ουσιών. Τα υπερκρίσιμα υγρά έχουν πολλές εφαρμογές ως διαλύτες γιατί έχουν χαμηλότερες εκπομπές χημικών ενώσεων (VOCs) στην ατμόσφαιρα σε σχέση με τους συμβατικούς διαλύτες. Κύριοι εκπρόσωποι υπερκρίσιμων υγρών ως

διαλύτες είναι το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα και το υπερκρίσιμο οξυγόνο. Συγκεκριμένα:

- Το υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε βαφές για πλοία και αεροσκάφη, στην κλωστοϋφαντουργία, ως αντικαταστάτης του τετραχλωροαιθενίου στα στεγνοκαθαριστήρια και αντί χλωριωμένων φθορανθράκων (CFCs) για απομάκρυνση γράσου στον καθαρισμό μηχανών. Χρησιμοποιείται επίσης για την παρασκευή μικρο-και νανο-σωματιδίων και ως μέσω αποτελεσματικότερης μεταφοράς διαφόρων ουσιών (π.χ. βαφές, συντηρητικά) στο επιθυμητό υπόστρωμα. Στην αρωματοποιία, στη βιομηχανία καφέ αλλά και σε πολλές εργαστηριακές διεργασίες, χρησιμοποιείται ως μέσο εκχύλισης. Υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα, χρησιμοποιείται ακόμη για την παραγωγή πολυμερών και φαρμακευτικών προϊόντων, ενώ η δυνατότητα διάλυσής του σε ιονικά υγρά επιτρέπει την απομάκρυνση της ωφέλιμης ουσίας από την φάση του ιονικού υγρού χωρίς να μείνουν κατάλοιπα που «δηλητηριάζουν» το σύστημα [19].
- Το υπερκρίσιμο νερό μπορεί να είναι εξαιρετικός διαλύτης μη πολικών ενώσεων, εξαιτίας της χαμηλής διηλεκτρικής του σταθεράς και των ασθενών δεσμών υδρογόνου. Χρησιμοποιείται επίσης ως διαλύτης οργανικών ενώσεων που περιέχουν αλογόνα όπως πχ χλώριο και φθόριο. Με ρύθμιση της πίεσης και θερμοκρασίας επιτυγχάνεται ο έλεγχος των ιδιοτήτων του και αυτό του επιτρέπει να έχει πολλές εφαρμογές στις οργανικές αντιδράσεις και στη διαχείριση αποβλήτων [20].

1.4 Διαλύτες από βιομάζα

Μια κατηγορία διαλυτών που φιλοδοξεί να αντικαταστήσει επάξια τους συμβατικούς διαλύτες από πετρέλαιο είναι οι διαλύτες που προέρχονται από την επεξεργασία βιομάζας (βίο-διαλύτες). Στον παρακάτω πίνακα γίνεται μια συνοπτική αναφορά των διαλυτών από βιομάζα που είναι σήμερα εμπορικά διαθέσιμοι, παράγωγων αυτών, της πρώτης ύλης από την οποία προέρχονται και της διεργασίας παραλαβής τους [21].

Οι βίο-διαλύτες βρίσκουν εφαρμογή στην τυπογραφία για αραιώση των μελανιών ή καθαρισμό των κεφαλών εκτύπωσης, στην βαφική, στον καθαρισμό μηχανών και χώρων από γράσο και έλαια, κόλλες και στερεά καύσιμα. Αντικαθιστούν με επιτυχία αρκετούς συνθετικούς διαλυτές όπως λόγου χάρη το τολουόλιο και την ακετόνη [21].

Σήμερα, υπάρχουν πολλές εταιρίες που διαθέτουν στο εμπόριο βίο-διαλύτες όπως οι: Akzo Nobel, Vertec BioSolvents, Varn International, Hydro-Dynamic products, Livos, EcoDesign, Vindotco κ.αλ. Ιδιαίτερα η Vertec BioSolvents παράγει μίγματα διαλυτών που βασίζονται στον εστέρα του γαλακτικού οξέος, στο μεθυλεστέρα λιπαρών οξέων από σόγια, στο δ-λεμονένιο και στην αιθανόλη, ενώ πρόσφατα υπέβαλε αίτηση για δίπλωμα ευρεσιτεχνίας (U.S. Patent Application Serial 11/781,450) που αφορά στο συνδυασμό εστέρων του γαλακτικού οξέος με διάφορες αλκοόλες όπως πχ η αιθανόλη. Αυτή η καινοτομία, λύνει το πρόβλημα της έντονης μυρωδιάς του εστέρα του γαλακτικού οξέος και ανοίγει το δρόμο για την ευρύτερη αποδοχή του από τους καταναλωτές.

Το εθνικό ινστιτούτο “Argonne” των Η.Π.Α θεωρεί ότι οι βίο-διαλύτες μπορούν να αντικαταστήσουν μέχρι και το 80% των συνθετικών διαλυτών που κυκλοφορούν σήμερα στο εμπόριο [22].

Πίνακας 1: Διαλύτες από βιομάζα

Πρώτη ύλη	Διεργασία	Χημική ουσία	Παράγωγα
Άμυλο και σάκχαρα	Βιοχημική μέθοδος	αιθανόλη	
		κιτρικό οξύ	
		γαλακτικό οξύ	Αιθυλεστέρας του γαλακτικού οξέος, προπυλενογλυκόλη Πυροσταφυλικό οξύ
		β- ακετυλοπροπιονικό οξύ (levulinic acid)	
Σάκχαρα	Ζύμωση	αιθυλεστέρας του γαλακτικού οξέος	
		σουκινικό οξύ	Τετραϋδροφουράνιο (THF) 1,4 βουτανοδιόλη, γ-βουτυρολακτόνη, N-μεθυλ-πυρολιδόνη
		βουτανόλη	
Σάκχαρα (C5)	Ζύμωση	ξυλόζη	Φουρφουράλη
Σάκχαρα (C6)	Θερμοχημική μέθοδος	σορβιτόλη	Αιθυλενογλυκόλη Προπυλενογλυκόλη Γλυκερόλη
Σάκχαρα	Ζύμωση & Θερμοχημική μέθοδος	προπυλενογλυκόλη	
		β- ακετυλοπροπιονικό οξύ (levulinic acid)	Τετραϋδροφουράνιο (THF)
		Πολυ-υδροξυ αλκάνια (PHAs)	
Δασικά παραπροϊόντα	Θερμοχημική μέθοδος	διάφορα χημικά	
Λίπη και έλαια κυρίως από σόγια			μεθυλικός εστέρας λιπαρού οξέος σόγιας
Βιομάζα γενικά	Εξαέρωση (Fischer-Tropsch)	προπάνιο, βουτάνιο, μεθανόλη, αιθανόλη	
Βιομάζα γενικά	Πυρόλυση	Σάκχαρα (C5 & C6)	Όλα τα παράγωγα σακχάρων που αναφέρθηκαν παραπάνω

2. Πολυμερή

Τα πολυμερή που παρασκευάζονται από βιομάζα είναι γνωστά με την ονομασία «βιο-πολυμερή» και είναι είτε θερμοπλαστικά είτε θερμοσκληραινόμενα. Με τον όρο «βιο-πολυμερή» εννοούμε πολυμερή που είτε παράγονται από φύση και τα χρησιμοποιούμε μετά από κάποια τροποποίησή τους, είτε πολυμερή των οποίων οι δομικές μονάδες (μονομερή) έχουν προκύψει από βιομάζα με κάποια διεργασία.

Γενικά, οι βασικές πρώτες ύλες που παίρνουμε από την φυτική βιομάζα με διάφορες διεργασίες (θερμική, χημική, ενζυμική κλπ) είναι: υδρογονάνθρακες (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και άμυλο), λιγνίνη, τανίνη, ακόρεστα έλαια, έλαιο πυρόλυσης δασικών προϊόντων ή αγροτικών καλλιεργειών και ουσίες που προκύπτουν με διάφορες άλλες

διεργασίες (διαφορετικές της πυρόυσης) από φυτά, όπως λόγω χάρη πρωτεΐνη σόγιας και έλαια καρπών (πχ κουκούτσι ελιάς, κάσιους, κλπ). Σύνθεση πολυμερών έχει επιχειρηθεί με τις περισσότερες από τις προαναφερόμενες ουσίες. Συγκεκριμένα με:

2.1 Λιγνίνη

Μετά την κυτταρίνη, είναι το πιο άφθονο συστατικό στα δέντρα και είναι το συστατικό που διακρίνει το ξύλο από τις άλλες κυτταρινικές ουσίες που παράγονται από την φύση. Η λιγνίνη δημιουργείται με τον πολυμερισμό πρόδρομων φινυλοαλκοολικών ενώσεων, με την βοήθεια ενζύμων, κατά την διαδικασία ανάπτυξης των δέντρων και φυτών. Τα δομικά μόρια της λιγνίνης ενώνονται μεταξύ τους με αιθερικούς δεσμούς και δεσμούς άνθρακα, αλλά η ακριβής δομή της δεν είναι γνωστή γιατί η οποιαδήποτε μέθοδος απομόνωσής της οδηγεί σε δομικές αλλαγές του φυσικού πολυμερούς. Η λιγνίνη που είναι σήμερα εμπορικά διαθέσιμη, είναι παραπροϊόν της διεργασίας παραγωγής χάρτοπολτού και σακχάρων. Ανάλογα με την μέθοδο που χρησιμοποιούμε για την παραλαβή της λιγνίνης, έχουμε διαφορετικούς τύπους λιγνίνης που εμπορικά τους διακρίνουμε χρησιμοποιώντας το όνομα της μεθόδου από την οποία προήλθαν (kraft, lignosulfonates, organosolve, steam explosion).

Η λιγνίνη από την φύση της δεν έχει διαθέσιμες πολλές δραστικές ομάδες και γιαυτό είναι συχνά απαραίτητη η ενεργοποίησής της με διάφορες μεθόδους προκειμένου να μπορέσει να συμπολυμεριστεί με άλλες ουσίες. Τέτοιες μέθοδοι είναι ο εμπλουτισμός της με φαινολικούς δακτυλίους (φαινυλίωση) ή μεθυλικές ομάδες (μεθυλίωση) η αντίδρασή της με γλυοξάλη, φουρανικές ενώσεις, πολυεθυλενιμίμες και πολυαμινο-αμιδο-επιχλωριδρίνη (εποξειδικές ενώσεις) [23].

Στην βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα αναφορών για σύνθεση ρητινικών συστημάτων με βάση την λιγνίνη. Συγκεκριμένα αναφέρεται παραγωγή πολυουρεθανών απο αντίδραση της λιγνίνης με δι-ισοκυανικές ενώσεις, πολυαμιनों από αντίδραση της λιγνίνης με μελαμίνη, πολυακρυλικών ενώσεων που έχουν ως βάση ακρυλιωμένη λιγνίνη, εποξειδικά συστήματα που δημιουργήθηκαν είτε από αντίδραση πολυδραστικών οξιρανίων και λιγνίνης εμπλουτισμένης με καρβονικά οξέα είτε από την ανάπτυξη σταυροδεσμών μεταξύ λιγνίνης και διααμιनों ή ανυδριτών δικαρβοξυλικών οξέων. Αναφορές υπάρχουν επίσης και για προϊόντα που προκύπτουν από τον συνδυασμό της λιγνίνης με πολυβινυλοαλκοόλη, πολυαιθυλένιο, πολυμεθακρυλικό μεθάνιο, πολυκαπρολακτόνη, πολυστευρένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, εστέρες και αιθέρες της κυτταρίνης. Ιδιαίτερα, η αντίδραση της λιγνίνης με αλειφατικούς εστέρες και αιθέρες ή κυτταρινικές δομές, έχει επιτρέψει την σύνθεση αστεροειδών συμπολυμερών με ιδιότητες που καθιστούν ιδιαίτερα εύκολη την επεξεργασία τους. Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή έχουν κατασκευαστεί και με αντίδραση της λιγνίνης με φορμαλδεύδη, γλυοξάλη, φουρφουράλη και πολυαμινο-αμιδο-επιχλωριδρίνη [24, 25, 26].

Η λιγνίνη αν και είναι μια πρώτη ύλη διαθέσιμη σε μεγάλες ποσότητες και σε χαμηλή τιμή, παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων της, ανάλογα με την μέθοδο παραλαβής της, και αυτό παρεμποδίζει την ευρεία χρήση της από την βιομηχανία πολυμερών. Παρ'όλα αυτά, σήμερα, η γερμανική εταιρία «Tecnarog» παράγει υψηλής ποιότητας θερμοπλαστικά πολυμερή που τα διαθέτει στο εμπόριο με το όνομα «Atoform» και είναι κατάλληλα για την κατασκευή ρολογιών, αγαλματιδίων, λαβές φακών και πλαστικά τμήματα του εξοπλισμού αυτοκινήτων. Επίσης, η καναδική εταιρία «LENOX» ανέπτυξε και εμπορεύεται τεχνολογία παραγωγής ρητινών από λιγνίνη που αντικαθιστά επιτυχώς ανάλογες πετροχημικές συγκολλητικές ουσίες και πλαστικά.

2.2 Τανίνη

Με τον όρο τανίνες, εννοούμε μια ομάδα πολυφαινολικών ενώσεων που βρίσκονται στα φυτά και στο φλοιό δέντρων και μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την δομή τους: στις τανίνες που έχουν ως βασική ομάδα της δομής τους το γαλλικό οξύ και σε αυτές που έχουν ως βασική ομάδα της δομής τους ανθοκυανιδίνες. Στη βιομηχανία πολυμερών χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά οι τανίνες της δεύτερης κατηγορίας που είναι γνωστές με την ονομασία «condensed» (συμπυκνωμένες) τανίνες, αφού είναι διαθέσιμες με την μορφή ολιγομερών. Λόγω του φαινολικού τους χαρακτήρα, έχουν χρησιμοποιηθεί για αντικατάσταση της φαινόλης σε πολυμερή φαινόλης-φορμαλδεΐδης, για συμπολυμερισμό τους με ουρία και φορμαλδεΐδη, για απευθείας αντίδραση με αλδεύδες (φορμαλδεΐδη, γλυοξάλη, διμέθοξυ-αιθανάλη, βενζαλδεΐδη κλπ), αλκοόλες (φουρφουρική αλκοόλη), εστέρες (οξικό πολυβινύλιο-PVAc), αχρωτούχες ενώσεις (διμεθυλ-μεθαν-δισοκυάνιο, πολυεθυλενιμίνη) και υδρογονάνθρακες (π.χ. κυτταρίνη) [27, 28, 29]. Πολυμερή έχουν κατασκευαστεί εργαστηριακά και με αυτο-πολυμερισμό της τανίνης, χρησιμοποιώντας ως μέσο μικρές ποσότητες κάποιων χημικών ουσιών όπως για παράδειγμα τα άμινο και ίμινο οξέα, την εξαμεθυλενοτετραμίνη αλλά και τα ανόργανα ασθενή οξέα κατά Lewis (διοξειδίο του πυριτίου, βορικό οξύ, τριχλωριούχο αργίλιο, κλπ). Τέτοια πολυμερή βρίσκουν εφαρμογή κυρίως ως συγκολλητικές ρητίνες στην βιομηχανία σύνθετης ξυλείας (κοντραπλακέ, νοβοπάν, κλπ). Η εταιρία CHIMAR Hellas SA έχει πετύχει βιομηχανική παραγωγή ρητίνης φαινόλης-φορμαλδεΐδης όπου 30% της συνθετικής φαινόλης αντικαταστάθηκε από τανίνη. Τέτοια ρητίνη χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία σε παραγωγή κοντραπλακέ [30]. Μέχρι σήμερα, η χρήση τανίνης στην παραγωγή βιο-πολυμερών είναι περιορισμένη, όχι μόνο γιατί η τανίνη είναι συχνά ακριβότερη από τα ανάλογα πετροχημικά προϊόντα, αλλά και γιατί παρουσιάζει ασθενείς δεσμούς συνάφειας που οδηγούν σε ασθενή συγκόλληση. Επιπλέον τέτοιες ρητίνες έχουν μικρό χρονικό διάστημα αποθήκευσης εξαιτίας της μεγάλης δραστηριότητας της τανίνης.

2.3 Πρωτεΐνη

Οι πρώτες ρητίνες που κατασκεύασε ο άνθρωπος είχαν σαν βασικές μονάδες πρωτεΐνες που προέρχονταν τόσο από ζώα (κόκκαλα, δέρμα, γάλα και αίμα ζώων και ψάρια) και από φυτά (σόγια, στάρι, κλπ). Οι ρητίνες αυτές εγκαταλείφθηκαν σύντομα λόγω του αυξημένου κόστους και της μειωμένης αποτελεσματικότητάς τους έναντι των πετροχημικών προϊόντων. Σήμερα, η βιομηχανία παραγωγής πολυμερών έχει αναθερμάνει το ενδιαφέρον της για τις πρωτεΐνες φυτικής προέλευσης και ιδιαίτερα για την πρωτεΐνη σόγιας αφού είναι η μόνη που είναι εμπορικά διαθέσιμη σε μεγάλες ποσότητες σχετικά χαμηλή τιμή σε σχέση με τις άλλες πρωτεΐνες, και σταθερή ποιότητα. Σε οποιαδήποτε περίπτωση, οι πρωτεΐνες πρέπει αρχικά να υποστούν μια επεξεργασία που θα επιτρέψει την αποδιάταξη της αρχικής σφαιρικής δομής τους, ώστε να απελευθερωθούν οι πολικές ομάδες από το εσωτερικό της σφαιρικής δομής και να γίνουν διαθέσιμες για να συμβάλλουν στην διάλυση της πρωτεΐνης και την ανάπτυξη δεσμών πολυμερισμού και συγκόλλησης. Πρωτεΐνη σόγιας έχει χρησιμοποιηθεί για μερική αντικατάσταση συμβατικών ρητινών φαινόλης-φορμαλδεΐδης και μελαμίνη-ουρίας-φορμαλδεΐδης (U.S. Patents No. 6,306,997 and 6,518,387). Πρωτεΐνη σόγιας έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία και για αντικατάσταση φαινόλης μέχρι 25% κατά την παρασκευή πολυμερούς φαινόλης-φορμαλδεΐδης, από την εταιρία CHIMAR Hellas SA. Η ίδια εταιρία έχει χρησιμοποιήσει με επιτυχία πρωτεΐνη σόγιας ως πρόσθετο σε μικρά ποσοστά σε ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης για βελτίωση των ιδιοτήτων τους [30]. Στις ΗΠΑ, το ρητινικό σύστημα δύο συστατικών με βάση πρωτεΐνη σόγιας και συμβατική ρητίνη φαινόλη-ρεσορσινόλη-φορμαλδεΐδη έχει εγκριθεί από τον αρμόδιο φορέα WWPA

(Western Wood Products Association) ως ρητίνη εξωτερικής χρήσης. Επίσης στο Πανεπιστήμιο του Όρεγκον (ΗΠΑ) αναπτύχθηκε ένα ρητινικό σύστημα από πρωτεΐνη σόγιας και το εμπορικό προϊόν Kymene σε υδατικό διάλυμα πολυ-άμιδο-αμινο-επιγλωριδίνης [31]. Οι παραπάνω ρητίνες βρίσκουν εφαρμογή κυρίως στην παραγωγή ξυλοσανίδων. Το πανεπιστήμιο του Κάνσας (ΗΠΑ) ανέπτυξε ένα πολυμερές γαλακτώματος με βάση την πρωτεΐνη σόγιας που χρησιμοποιείται ως συγκολλητική ουσία σε ταινίες συσκευασίας, ετικέτες, φακέλους αλληλογραφίας, κ.αλ. με ιδιότητες εφάμιλλες του συνθετικού λάτεξ. Βιβλιογραφικές αναφορές υπάρχουν για την παρασκευή συγκολλητικών ουσιών με αντίδραση της πρωτεΐνης σόγιας και με άλλες ουσίες (πχ γλυοξάλη, πολυεθυλενιμίνη) κάτω από διάφορες συνθήκες [32], όμως τέτοια προϊόντα δεν χρησιμοποιούνται ακόμα βιομηχανικά.

2.4 Βιομάζα

Όπως είναι γνωστό τα κύρια συστατικά της λιγνοκυτταρικής βιομάζας είναι κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη σε διάφορα ποσοστά ανάλογα με την πρώτη ύλη από την οποία προέρχεται η βιομάζα. Και τα τρία αυτά συστατικά μπορούν να μετατραπούν σε πλήθος οργανικών ενώσεων με την κατάλληλη διεργασία. Οι κυριότερες μέθοδοι για την αποικοδόμηση της βιομάζας είναι η ταχεία πυρόλυση, η πυρόλυση υπο κενό, η υγροποίηση υπό πίεση και η φαινολίωση. Η επικρατέστερη όμως και η πιο διαδεδομένη σήμερα μέθοδος είναι αυτή της ταχείας πυρόλυσης που πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες 400-600°C και για χρονικό διάστημα λιγότερο από 5 λεπτά. Το «βιο-έλαιο» που προκύπτει περιέχει περίπου 30% νερό και 30% πυρολυτική λιγνίνη ενώ το υπόλοιπο 40% είναι μια πληθώρα χημικών ενώσεων που στην πλειοψηφία τους είναι αλδεύδες, καρβοξυλικά οξέα και σάκχαρα. Πιο αναλυτικά οι ενώσεις αυτές παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 2 [33].

Πίνακας 2: Προϊόντα πυρόλυσης βιομάζας [33]

Κατηγορία	Ενώσεις
C ₁	Φορμικό οξύ, μεθανόλη, φορμαλδεύδη
C ₂ -C ₄	Αλδεύδες και κετόνες, ευθείας αλυσίδας, υποκατεστημένες ή μη.
C ₅ -C ₆	Ενώσεις με φουρανικούς και πυρανικούς δακτυλίους, υποκατεστημένες ή μη.
Σάκχαρα	Άνυδροι ολιγοσακχαρίτες
Υποκατεστημένες φαινολικές ενώσεις	Μονομερείς και διμερείς φαινόλες υποκατεστημένες με μεθοξύλια
Πυρολυτική λιγνίνη	
Λιπαρά οξέα και οι εστέρες τους, ρητίνες και τερπενοειδή παράγωγα	

Αν και η αρχική πρόθεση για την πυρόλυση βιομάζας ήταν η παραγωγή ενέργειας και καυσίμων, σήμερα η πυρόλυση αποτελεί δόκιμη μέθοδο και για την παραγωγή χημικών πρώτων υλών με πολλές εφαρμογές. Βιο-έλαιο χωρίς κλασματοποίηση, χρησιμοποιείται για αντικατάσταση φαινόλης σε πολυμερή φαινόλης-φορμαλδεύδης που βρίσκουν εφαρμογή στην βιομηχανία σύνθετης ξυλείας. Η ελληνική εταιρία CHIMAR Hellas S.A. έχει αναπτύξει τεχνογνωσία για παραγωγή τέτοιων ρητινών με επιτυχή αντικατάσταση φαινόλης σε ποσοστό μέχρι και 50% [34] ενώ η εταιρία ENSYN στον Καναδά εφαρμόζοντας μια τροποποιημένη μέθοδο της ταχείας πυρόλυσης (RTPMT) παράγει βιο-

έλαιο που μπορεί να αντικαταστήσει την φαινόλη σε ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης σε ποσοστό μέχρι και 60% [35].

Η κλασματοποίηση του βιοελαίου έχει μελετηθεί εκτεταμένα και διάφορες μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί προκειμένου να παραχθούν κλάσματα εμπλουτισμένα όσο περισσότερο γίνεται σε φαινολικά παράγωγα. Τέτοια φαινολικά κλάσματα έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην αντικατάσταση φαινόλης σε ποσοστό μέχρι και 40% σε πολυμερή φαινόλης-φορμαλδεΐδης [35, 36].

2.5 Άμυλο και κυτταρίνη

Τα θερμοπλαστικά πολυμερή από πολυσακχαρίτες είναι ο πιο ανεπτυγμένος κλάδος της βιομηχανίας πολυμερών. Κύριοι εκπρόσωποι τέτοιων πολυσακχαριτών είναι η κυτταρίνη και το άμυλο.

Η κυτταρίνη είναι ένα φυσικό πολυμερές με βάση τη γλυκόζη και χρησιμοποιείται για την παραγωγή πολυμερών προϊόντων από τα μέσα του 19ου αιώνα. Η αποτελεσματική χρήση της κυτταρίνης απαιτεί τροποποίησή της με διεργασίες επίπονες και δαπανηρές. Παρ'όλα αυτά, πολυμερή κυτταρίνης χρησιμοποιούνται σήμερα για την παραγωγή μεμβρανών (σελλοφάν) με κύρια εφαρμογή τους ως υλικό συσκευασίας και ινών (νήματα βισκόζης) με ευρεία εφαρμογή στην κλωστοϋφαντουργία. Εστέρες και αιθέρες της κυτταρίνης χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές, ενώ μια μεγάλη γκάμα προϊόντων εξώθησης από καλούπι, όπως παιχνίδια, τμήματα εξοπλισμού αυτοκινήτων, κουμπιά, προϊόντα συσκευασίας, μεμβράνες ηλεκτρικής μόνωσης κ.λ.π. κατασκευάζονται από πολυμερή που έχουν ως βάση την κυτταρίνη [37, 38].

Το άμυλο είναι μια φθινή πρώτη ύλη και η πιο άφθονη στην φύση μετά την κυτταρίνη. Είναι πολυμερές υλικό που σχηματίζεται στην φύση από 500-2000 μόρια γλυκόζης. Ο συμπολυμερισμός του αμύλου με άλλες χημικές ενώσεις έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή θερμοπλαστικών πολυμερών που μπορούν να έχουν ένα μεγάλο εύρος ιδιοτήτων -από εύκαμπτα όπως το πολυαιθυλένιο έως άκαμπτα όπως το πολυστυρένιο-. Παρ'όλα αυτά το άμυλο είναι εξαιρετικά υδρόφιλο και διαλύεται εύκολα στο νερό γιαυτό προκειμένου να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά από την βιομηχανία χρειάζεται να υποστεί προηγουμένως κάποια τροποποίηση. Η τροποποίηση αυτή περιλαμβάνει συνήθως αντικατάσταση των υδροξυλίων με αιθερικές ή εστερικές ομάδες. Αν και άμυλο μπορούμε να πάρουμε από πολλά φυτά όπως, πατάτα, ρύζι, σιτάρι και ταπιάκα, η κύρια πηγή προέλευσής του είναι το καλαμπόκι. Εν τούτοις, μεγάλες βιομηχανίες όπως η «BIOP Biopolymer Technologies» στη Γερμανία και η «Rodenburg Biopolymers» στην Ολλανδία, χρησιμοποιούν άμυλο πατάτας.

Τα βιο-πολυμερή με βάση το άμυλο αν και εμφανίστηκαν στη αγορά μόλις τα τελευταία χρόνια, σήμερα είναι κυρίαρχα προϊόντα στην αγορά των πολυμερών. Το 75% των πολυμερών με βάση το άμυλο χρησιμοποιούνται για παρασκευή μεμβρανών που βρίσκουν χρήση ως υλικά συσκευασίας [39]. Γνωστές βιομηχανίες που παράγουν τέτοιου είδους προϊόντα είναι οι Novamont, National Starch, Biotec, Rodenburg. Μέχρι σήμερα τα πολυμερή αυτά παρασκευάζονται με συμπολυμερισμό του αμύλου με άλλες πετροχημικές χημικές ενώσεις, όμως η Novamont, στοχεύει στην παραγωγή ενός πολυμερούς υλικού 100% από άμυλο μέχρι το 2020 [40].

Οι Goodyear και Novamont ανέπτυξαν πολυμερή με τροποποιημένο άμυλο που χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά υλικά στα λάστιχα αεροπλάνων αντί για carbon black. Τέτοια προϊόντα κυκλοφορούν σήμερα στην αγορά από την Goodyear και έχουν το πλεονέκτημα έναντι των συμβατικών υλικών, ότι παρουσιάζουν μικρότερη αντίσταση στην κύλιση, λιγότερο θόρυβο, μικρότερη κατανάλωση καυσίμων και εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, ενώ απαιτούν λιγότερη κατανάλωση ενέργειας για την κατασκευή τους [39].

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Οι διαλύτες και τα πολυμερή, αποτελούν σημαντικό κομμάτι της χημικής βιομηχανίας και η εξεύρεση εναλλακτικών λύσεων στην συμβατική παραγωγή τους από πετροχημικές πρώτες ύλες είναι φανερό ότι θα συμβάλλει θετικά τόσο στην αιφόρο ανάπτυξη των αντίστοιχων βιομηχανικών κλάδων όσο και στην προστασία του περιβάλλοντος και της ζωής. Πέρα από τις εναλλακτικές διαδικασίες, καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη της παραγωγής και χρήσης «πράσινων» διαλυτών και πολυμερών παίζει η αποτελεσματική χρήση της βιομάζας, αφού αποτελεί πλούσια πηγή πολλών χημικών πρώτων υλών. Τόσο οι κυβερνήσεις όσο και η επιστημονική κοινότητα οφείλει να εργαστεί προς αυτή την κατεύθυνση προκειμένου το μέλλον μας σε αυτόν τον πλανήτη να έχει ευημερία και μακροβιότητα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Kyoto protocol: United Nations framework convention on climate change, 1998. <http://unffc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>
2. The Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. UNEP. Ozone Secretariat United Nations Environment Programme. web site: <http://www.unep.org/ozone>
3. http://en.wikipedia.org/wiki/Air_Pollution_Control_Act
4. [http://en.wikipedia.org/wiki/Clean_Air_Act_\(1990\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Clean_Air_Act_(1990))
5. http://en.wikipedia.org/wiki/Pollution_Prevention
6. Knowledge Transfer Networks. Bio-Solvents. Chemistry Innovation KTN, 2006.
7. The European Solvents Industry Group. <http://www.esig.org/content.php?level1=2&mode=1>
8. Anastas PT. Benign by design chemistry. In: Benign by Design: Alternative Synthetic Design for Pollution Prevention, ACS Symposium Series 577 (Anastas PT, Farris CA, eds). Washington: American Chemical Society. pp1-21 1994.
9. Based on Wigley, T.M.L., Holt, T. and Raper, S.C.B: STUGE (an Interactive Greenhouse Model): User's Manual, Climatic Research Unit, Norwich, U.K., pp.44. 1991
10. American Chemistry Council. web site: http://www.americanchemistry.com/s_acc/sec_solvents.asp?CID=1523&DID=5763
11. Green Solvents. Fundamentals and Industrial Applications. Dr Chris Rayner, University of Leeds.
12. Robin D. R. and Voth A., Special issue on ionic liquids, Acc. Chem. Res., 40(11), 2007.
13. Green Chemistry Using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide, ed. J. M. DeSimone and W. Tumas, Oxford University Press, New York, 2003; Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids, ed. P.G. Jessop and W. Leitner, VCH/Wiley, Weinheim, 1999.
14. C.-J. Li and T.-H. Chan, Comprehensive Organic Reactions in Aqueous Media, Wiley & Sons, New York 2007; Organic Reactions in Water, ed. U. M. Lindstrom, Blackwell, 2007.
15. Fluorous chemistry, TCI products literature.
16. D. P. Curran. Fluorous methods for synthesis and separation of organic molecules Pure Appl. Chem., Vol. 72, No. 9, pp. 1649–1653, 2000.
17. Fluorous Technology incorporated. <http://www.fluorous.com/intro.html>
18. BASF-The chemical company. <http://www.basionics.com/en/ionic-liquids/faq.htm>
19. http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_carbon_dioxide
20. <http://en.wikibooks.org/wiki/Image:Phase-diag.svg>

21. M. Paster, J. Pellegrino, T. Carole, "Industrial bio-products: today and tomorrow", U.S. Department of Energy, Office of the Biomass Program, Washington, July 2003
22. A. Faterkowski, C. Beeston-van Nuffel, R. Chang. Bio-based solvents. process economics program report 206.
23. Dence C.W., Lin S.Y., Methods in lignin chemistry, Springer Verlag, New York, 1992.
24. NIMZ H. Lignin-based wood adhesives. Wood Adhesives: Chemistry and Technology. In: Wood Adhesives, Chemistry and Technology vol. 1 Ed. A. Pizzi. Chapter 5, Marcel Dekker Inc., New York, pp 248-288, 1983.
25. MANSOURI N., PIZZI A., SALVADO J. Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde. Holz als Roh- und Werkstoff, Volume 65, Number 1, pp. 65-70(6), February 2007.
26. KAICHANG LI , XINGLIAN GENG. Investigation of formaldehyde-free wood adhesives from kraft lignin and a polyaminoamide-epichlorohydrin resin. Journal of adhesion science and technology. vol. 18, no4, pp. 427-439, 2004
27. <http://en.wikipedia.org/wiki/tannin>
28. Pichelin F. Nakatani M., Pizzi A., Wieland S., Despres A., Rigolet S., Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde – free tannin adhesives. For. Prod. J. vol 55 (5), pp 21-31, 2006.
29. Hemingway, R.W., Recen developments in the use of tannin as specialty chemicals. Wood & pulping chemistry. TAPPI, pp 377-386, 1989.
30. Papadopoulou E., Nakos P., Tsiantzi S., Athanassiadou E., The challenge of bio-adhesives for wood composite industries. 9th Pacific Rim Symposium, 5-8 November, Rotorua, NZ, 2008.
31. Li K., Peshkova S., Geng X., Investigation of soy-protein – Kymene adhesive systems for wood composites. J. Am. Oil Chem. Soc., vol 81 (5), pp 487-491, 2004.
32. Lin Y., Li K., Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. Int. J. of adhesion and adhesives. Vol 22 (1), pp 59-67, 2007.
33. Bridgewater A.V., Czernik S., Piskorz J., The status of biomass fast pyrolysis. Fast pyrolysis of biomass: A Handbook. CPL Press, vol 2, pp243-293, 2002.
34. Vergopoulou – Markessini E., Tsianzi S., Bonding resins, US 6579963, Enigma N.V., 2003.
35. Giroux R, Freel B, Graham R. Natural resin formulations. US Patent 6 555 649, Ensyn Group Inc., 2003
36. Giroux R, Freel B, Graham R. Natural resin formulations. US Patent 6 326 461, Ensyn Group Inc., 2001.
37. Native Polymere. Chapter in Fraunhofer IAP Annual Report 2001 (Kapitel 3). Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research (IAP). Downloadable from <http://www.iap.fhg.de/>. Potsdam, Germany, 2002
38. CTS. CTS Machinery, Keysborough, Australia. <http://www.ctsmachinery.com.au/glossary/default.asp?letter=&page=9>. Accessed 23 Sep 2003
39. Degli Innocenti, F.; Bastioli, B. (2002): Starch-Based Biodegradable Polymeric Materials and Plastics-History of a Decade of Activity. Presentation at UNIDO, Trieste, Sep 5-6 2002. <http://www.ics.trieste.it/documents/chemistry/plastics/activities/egm-Sept2002/DegliInnocenti.pdf>
40. Novamont: Personal communication with Catia Bastioli of Novamont S.p.A., Novara, Italy. 15 May 2003 <http://www.novamont.com/>.