



Πανεπιστήμιο
Ιωαννίνων



Πανεπιστήμιο
ΕΚΠΑ



Πανεπιστήμιο
ΑΠΘ



Πανεπιστήμιο
Πατρών



Πανεπιστήμιο
Κρήτης



Πανεπιστήμιο
Κύπρου

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»**

"Βιώσιμη Συσκευασία: Αξιολόγηση της Ποιότητας, της Ασφάλειας και της Κανονιστικής Συμμόρφωσης του Ανακυκλωμένου Χαρτιού στην Παραγωγή Χαρτοκιβωτίων"

Γεώργιος Θελούρας

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Επιβλέπων: Καθηγητής Σωτήριος Κ. Χατζηκακού

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2025



**UNIVERSITY OF IOANNINA
SCHOOL OF SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**INTER-INSTITUTIONAL POSTGRADUATE PROGRAM
"INORGANIC BIOLOGICAL CHEMISTRY"**

“Sustainable Packaging: Evaluating the Quality, Safety, and Regulatory Compliance of Recycled Paper in Carton Box Production”

Georgios Thelouras

POSTGRADUATE THESIS

Supervisor: Professor Sotiris K. Hadjikakou

IOANNINA 2025

**Εισαγωγή στο ΔΙ-ΙΔΡΥΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
«ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»**

του κ. Γεωργίου Θελούρα (E-mail: gthelouras@gmail.com)

Επιβλέπων μέλος ΔΕΠ: Καθηγητής Σωτήριος Χατζηκακού (E-mail: shadjika@uoi.gr)

Θέμα: «Βιώσιμη Συσκευασία: Αξιολόγηση της Ποιότητας, της Ασφάλειας και της Κανονιστικής Συμμόρφωσης του Ανακυκλωμένου Χαρτιού στην Παραγωγή Χαρτοκιβωτίων»

Ορισμός Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής από την Επιτροπή Προγράμματος Σπουδών (ΕΠΣ):.....Α/...-...-.....

1. **Σωτήριος Χατζηκακού** (Καθηγητής Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας)
2. **Θεόδωρος Ματίκας** (Καθηγητής Μηχανικής Συμπεριφοράς Επιφανειών & Διεπιφανειών)
3. **Αθανάσιος Κουτσολέλος** (Καθηγητής Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης)

Έγκριση Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας στις

Ο Διευθυντής του Δ.Π.Μ.Σ.

Η Γραμματέας

.....

.....

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα.....	4
Περιεχόμενες εικόνες.....	8
Περιεχόμενοι πίνακες	10
Σύνοψη.....	11
Abstract.....	13
Πρόλογος	15
Ευχαριστίες.....	16
A' Μέρος - Θεωρητικό	17
A.1. Προ-εισαγωγικό σημείωμα του συγγραφέα.....	17
A.2. Εισαγωγή – Η Ανακύκλωση	18
A.3. Αστικά Απορρίμματα και Διαχείριση	19
A.4. Απόβλητα Συσκευασιών και Χαρτί	21
A.5. Ανάκτηση Χαρτιού	23
A.6. Καύση και Κομποστοποίηση	25
A.7. Βασικές έννοιες της συσκευασίας	26
A.8. Κοινωνίες, Πολιτισμός και Συσκευασίες - τα επίπεδα συσκευασίας	27
A.9. Χάρτινες συσκευασίες και η διαδικασία της Ανακύκλωσης	28
A.9.1. Η διαδικασία της ανακύκλωσης του χαρτιού (Paper Mill).....	29
A.9.2. Κιβωτοποιία (Converting plant)	31
B' Μέρος – Συσκευασίες και προκλήσεις ποιότητας & βιωσιμότητας.....	32
B.1. Βιώσιμη συσκευασία.....	32
B.2. Ιδιαίτερα θέματα στη χάρτινη συσκευασία.....	33
B.3. Χημικές ουσίες στην παραγωγή χαρτιών.....	33
B.4. Χημικές ουσίες - υπολείμματα στις πρώτες ύλες.....	33
B.5. Χημικές ουσίες από την ανάμιξη Α΄ Υλών.....	34
B.6. NIAS (Non-Intentionally Added Substances).....	34
B.6.1. Πολυμερισμός και Οξειδωση	35

B.7. Μη-ανακυκλώσιμα υλικά και τρόφιμα	35
B.7.1. Οι Βιομηχανίες προτιμούν... ..	37
B.8. Θέματα Ποιότητας σε Πρώτες Ύλες και Τελικά Προϊόντα.....	38
B.8.1.Μήκος ινών	38
B.8.2 Μικροινίδια (Fines).....	40
B.8.3. Καθαρότητα πολτού - Λειτουργικές και Ποιοτικές Προκλήσεις.....	40
B.8.4. Ικανότητα δεσμών (Bonding Ability)	41
B.9. Ανακυκλωμένα vs Πρωτογενή Χαρτιά	42
B.10. Μικροβιολογικά ζητήματα στις χάρτινες συσκευασίες	43
B.10.1. Μικροβιολογικά ζητήματα στη παραγωγή ανακυκλωμένου χαρτιού.....	43
Γ' Μέρος - Νομοθεσία.....	44
Γ.1. Κύριο Νομοθετικό Πλαίσιο.....	44
Γ.1.1. European Green Deal.....	44
Γ.1.2. Circular Economy Action Plan (CEAP).....	44
Γ.1.3. Packaging and Packaging Waste Regulation (PPWR).....	45
Γ.1.4. Waste Framework Directive (WFD)	45
Γ.2. Εθελοντικά Πρότυπα Βιομηχανίας.....	46
Γ.3. Κανονιστικό / Ρυθμιστικό Πλαίσιο	47
Γ.4. Κανονισμός REACH	48
Γ.5. Εθνική Νομοθεσία – Η περίπτωση της Γερμανίας.....	48
Δ' Μέρος – Ανασκόπηση της χημείας του ανακυκλωμένου χαρτιού	49
Δ.1. Χημικά κατάλοιπα στο ανακυκλωμένο χαρτί συσκευασίας	49
Δ.1.1. Υδρογονάνθρακες ορυκτέλαιων (MOSH & MOAH).....	49
Δ.1.2. Δισφαινόλη Α και παράγωγα (Bisphenols).....	50
Δ.1.3. Φθαλικές ενώσεις (Phthalates)	51
Δ.1.4 Υπολείμματα μελανιού εκτύπωσης και φωτοεκκινητές	52
Δ.1.5. Βαρέα μέταλλα και ανόργανοι ρύποι.....	53
Δ.1.6. Φλογοεπιβραδυντικές ουσίες (PBDEs).....	54

Δ.1.7. Υπερφθοροαλκυλιωμένες ενώσεις (PFAS).....	55
Δ.1.8 Λοιπά χημικά κατάλοιπα (Biocides, PAHs, etc.).....	56
Δ.2. Τύποι Χαρτιών και Επαφή με Τρόφιμα	57
Δ.3. Χημικές ουσίες σε συσκευασίες ανακυκλωμένου χαρτιού και Ανίχνευση	59
Ε' Μέρος – Πειραματικό Μέρος	63
E.1. Εισαγωγή της ερευνητικής εργασίας.....	63
E.1.1. Σκοπός	63
E.1.2. Στόχος.....	64
E.1.3. Διαδικασία	64
E.1.4. Εργαστηριακός Εξοπλισμός.....	66
E.1.5. Δείγματα πειραματικών δοκιμών	66
E.2. Ψηφιακό και Οπτικό Μικροσκόπιο	67
E.3. Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)	71
E.3.1. Αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας FTIR	71
E.3.2. Προέλευση απορροφήσεων στο υπέρυθρο φάσμα – Δονήσεις.....	72
E.3.3. Φάσματα IR	74
E.3.4. Χημική σύσταση του Ξύλου	74
E.3.5. Αποτελέσματα FTIR δειγμάτων χαρτιών	76
E.3.6. Πρόσθετο Άμυλο.....	78
E.3.7. Ανθρακικό ασβέστιο και πληρωτικά υλικά.....	80
E.3.8. FTIR σε φύλλο χαρτοκιβωτίου	81
E.3.8.1. Αποτελέσματα FTIR φύλλου χαρτοκιβωτίου	83
E.3.9 Συμπεράσματα FTIR	85
E.4. Φθορισμομετρία Ακτίνων X (X-ray fluorescence ή XRF).....	87
E.4.1. Αρχή Λειτουργίας XRF.....	89
E.4.2. Αποτελέσματα μετρήσεων	92
E.4.3. Συμπεράσματα για τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRF	93

E.4.4. Τυπικές τιμές αποτελεσμάτων.....	96
E.4.5. Συμπεράσματα της τεχνικής XRF για το χαρτί.....	97
E.5. FEG-SEM.....	97
E.5.1. Αρχή λειτουργίας FEG-SEM.....	98
E.5.2. Πλεονεκτήματα FEG-SEM.....	98
E.5.3. Προετοιμασία δειγμάτων.....	99
E.5.4. SEM - Εικόνες από το semi-chemical.....	100
E.5.5 SEM - Εικόνες από το ανακυκλωμένο χαρτί.....	106
E.5.6. FEG – SEM Παρατηρήσεις.....	112
E.5.7. Η επίδραση της Χαρτοποιητικής Μηχανής.....	114
E.6. EDS.....	116
E.6.1. Element Mapping: Αποτελέσματα EDS για το semi-chemical.....	116
E.6.2 Element Mapping: Αποτελέσματα EDS για το ανακυκλωμένο χαρτί.....	118
E.6.3. Spot- EDS για το ανακυκλωμένο χαρτί.....	119
E.6.4. Παρατηρήσεις για το ανακυκλωμένο χαρτί.....	120
E.6.5. Συμπεράσματα τεχνικής FEG-SEM με EDS για το χαρτί.....	123
E.7. Μικροβιολογική εκτίμηση.....	123
E.7.1. Πειραματική μέθοδος.....	124
E.7.2. Αποτελέσματα πρώτης μικροβιολογικής εκτίμησης.....	126
E.7.3. Δοκιμασία μικροβιολογικού φορτίου με E.Coli, PA και Staph. Ep.....	127
E.7.4. Πείραμα καλλιέργειας με στερεό θρεπτικό και αποστειρωμένο χαρτί.....	130
E.7.5. Test-tubes με εκλεκτική υγρή καλλιέργεια.....	134
Z' Μέρος – Συζήτηση και συμπεράσματα.....	140
Βιβλιογραφία.....	147

Περιεχόμενες εικόνες

Εικόνα 1 Αστικά Απόβλητα στην Ελλάδα (2015 – 2019).....	19
Εικόνα 2 Ανακύκλωση απορριμμάτων Ελλάδα και ΕΕ (2022).....	21
Εικόνα 3 Παραγωγή ‘αποβλήτων συσκευασιών’ στην Ελλάδα (2010 – 2019)	22
Εικόνα 4 Ποσοστά ανά υλικό των αποβλήτων συσκευασιών στην Ελλάδα (2023)	22
Εικόνα 5 Απόβλητα συσκευασιών και ανακύκλωση στην ΕΕ (2023)	23
Εικόνα 6 Ανακύκλωση χαρτιού CEPI (1991 – 2024).....	24
Εικόνα 7 NIAS κατηγοριοποίηση.....	34
Εικόνα 8 Ίνες χαρτιών ανακυκλωμένων και πρωτογενών.....	39
Εικόνα 9 “Hornification” phenomenon	41
Εικόνα 10 Δισφαινόλη ΒΡΑ και παράγωγα BPS, BPF και ΒΡΑΡ.	50
Εικόνα 11 Δομές τυπικών φθαλικών ενώσεων.....	51
Εικόνα 12 Διαδικασία Εργαστηριακού Πρωτοκόλλου (Laboratory workflow).....	65
Εικόνα 13 Τα δείγματα χαρτιών (ανακυκλωμένο και πρωτογενές)	66
Εικόνα 14 Ανακυκλωμένο χαρτί (Ψηφιακό μικροσκόπιο).....	67
Εικόνα 15 Semi - chemical χαρτί (Ψηφιακό μικροσκόπιο).....	68
Εικόνα 16 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου στο ανακυκλωμένο χαρτί.....	69
Εικόνα 17 Συγκριτική εικόνα οπτικού μικροσκοπίου σε πρωτογενές και ανακυκλωμένο χαρτί.....	70
Εικόνα 18 Βασικοί τύποι δονήσεων τάσης και κάμψης των μοριακών δομών.....	73
Εικόνα 19 IR φάσμα: Κυματαριθμός και βασικοί δεσμοί.....	74
Εικόνα 20 Χημικές δομές Κυτταρίνης, Ημικυτταρίνης, Λιγνίνης	75
Εικόνα 21 IR φάσματα δειγμάτων πρωτογενούς και ανακυκλωμένου χαρτιού.....	76
Εικόνα 22 Φάσματα IR δειγμάτων πρωτογενούς και ανακυκλωμένου χαρτιού.	79
Εικόνα 23 Φύλλο χαρτοκιβωτίου και διαχωρισμός εξωτερικού liner.....	81
Εικόνα 24 Φάσματα IR φύλλου χαρτοκιβωτίου: εξωτερική και εσωτερική στρώση.	82
Εικόνα 25 Συγκριτικά φάσματα IR για PE και PP	84
Εικόνα 26 Συνδυασμένα όλα τα φάσματα FTIR από όλα τα δείγματα.....	85
Εικόνα 27 Τα φάσματα IR των 3 χαρτιών σε διάγραμμα Absorbance vs Wavenumber.....	85
Εικόνα 28 Rigaku NEX QC.....	87
Εικόνα 29 Αρχή Λειτουργίας XRF.....	90
Εικόνα 30 Διάταξη ανίχνευσης EDXRF.....	91
Εικόνα 31 Μετάπτωση ηλεκτρονίου από στιβάδα	91
Εικόνα 32 Σύστημα FEG-SEM Thermo scientific Phenom Pharos G2 Desktop	97

Εικόνα 33 Quorum Q150T ES Plus και τοποθέτηση δειγμάτων.....	99
Εικόνα 34 Semi-chemical – χαρτί (profile)[520×]	100
Εικόνα 35 Semi-chemical – χαρτί #1 [530×].....	101
Εικόνα 36 Semi-chemical – χαρτί #1 [520×].....	102
Εικόνα 37 Semi-chemical – χαρτί #1 [530×].....	102
Εικόνα 38 Semi-chemical – χαρτί #2 [1000×].....	103
Εικόνα 39 Semi-chemical – χαρτί #2 [1000×].....	103
Εικόνα 40 Semi-chemical χαρτί #1 [1500×].....	104
Εικόνα 41 Semi-chemical χαρτί #1 [2500×].....	105
Εικόνα 42 Ανακυκλωμένο χαρτί (profile)[530×]	106
Εικόνα 43 Οπτική μεγέθυνση της εικόνας 42.....	106
Εικόνα 44 Ανακυκλωμένο χαρτί - recycled#1 [520×].....	107
Εικόνα 45 Ανακυκλωμένο χαρτί - recycled#2 [550×].....	107
Εικόνα 46 Ανακυκλωμένο χαρτί - recycled#1 [1000×].....	108
Εικόνα 47 Οπτική μεγέθυνση εστιασμένης περιοχής της εικόνας 46	109
Εικόνα 48 Ανακυκλωμένο χαρτί - recycled#2 [1000×].....	109
Εικόνα 49 Ανακυκλωμένο χαρτί - recycled#1 [2500×].....	110
Εικόνα 50 Ανακυκλωμένο χαρτί - recycled#2 [2500×].....	110
Εικόνα 51 Ανακυκλωμένο χαρτί - recycled#2 [2500×].....	111
Εικόνα 52 Σύγκριση εικόνων ανακυκλωμένου και πρωτογενούς χαρτιού (profile)	113
Εικόνα 53 Σύγκριση εικόνων ανακυκλωμένου και πρωτογενούς χαρτιού.....	114
Εικόνα 54 Τρισδιάστατη δομή πλέγματος ινών χαρτιού	115
Εικόνα 55 EDS για semi-chemical χαρτί – maps (Συγκεντρωτικός πίνακας).....	117
Εικόνα 56 EDS για ανακυκλωμένο χαρτί – maps (Συγκεντρωτικός πίνακας).....	118
Εικόνα 57 EDS για ανακυκλωμένο χαρτί - spots (Συγκεντρωτικός πίνακας).....	119
Εικόνα 58 EDS spot σε μικροσωματίδιο (anakyklomeno_1_2).....	121
Εικόνα 59 EDS spot σε μικροσωματίδιο (anakyklomeno_1_5).....	122
Εικόνα 60 EDS spot σε ίνα (anakyklomeno_1_6).....	122
Εικόνα 61 Θερμοκρασία αυτόματου θαλάμου επώασης NuAire CO ₂ incubator	125
Εικόνα 62 Αποτέλεσμα ανακυκλωμένο χαρτί σε τρυβλίο για E.Coli	126
Εικόνα 63 Αποτέλεσμα πρωτογενές χαρτί σε τρυβλίο petri για E.Coli	127
Εικόνα 64 E.Coli, PA, Staph.Ep.	128
Εικόνα 65 Διάταξη 4 δειγμάτων χαρτιών σε τρυβλίο petri	129
Εικόνα 66 Αποτελέσματα τρυβλίων Petri για [E.Coli], [PA], [Staph. Ep].....	130

Εικόνα 67 Διάταξη 3 δειγμάτων χαρτιών (2 + 1 αποστειρωμένο) σε τρυβλία Petri	130
Εικόνα 68 Αποτελέσματα τρυβλίων a1 και a2 για E.Coli	131
Εικόνα 69 Αποτελέσματα τρυβλίων b1 και b2 για Pseudomonas Aeruginosa	132
Εικόνα 70 Αποτελέσματα τρυβλίων c1 και c2 για Staphylococcus Epidermidis.....	133
Εικόνα 71 Δείγματα πρωτογενούς και ανακυκλωμένου χαρτιού με εμβαδό 1 τετ. εκατοστό.	135
Εικόνα 72 Διάταξη δοκιμαστικών σωλήνων υγρής καλλιέργειας.....	135
Εικόνα 73 Γράφημα αποτελεσμάτων υγρής καλλιέργειας	137

Περιεχόμενοι πίνακες

Πίνακας 1 Είδη συσκευασιών.....	28
Πίνακας 2 Κυριότερα είδη χάρτινης συσκευασίας.....	28
Πίνακας 3 Χαρτοκιβώτια SWB, DWB, TWB	31
Πίνακας 4 Βασικές λειτουργίες συσκευασιών.....	36
Πίνακας 5 Τα τρία περιβάλλοντα μιας συσκευασίας	37
Πίνακας 6 Βασικές κατηγορίες χαρτιών και επαφή με τρόφιμα	58
Πίνακας 7 Χημικές ουσίες και Τεχνική Αναλυτικής Μεθόδου.....	59
Πίνακας 8 Φασματοσκοπικές και Χρωματογραφικές Τεχνικές	60
Πίνακας 9 Αναλυτική μέθοδος και ανίχνευση χημικών ουσιών	61
Πίνακας 10 Πλεονεκτήματα της τεχνικής FTIR.....	71
Πίνακας 11 Πειραματικοί παράγοντες στην Φασματοσκοπία FTIR.....	86
Πίνακας 12 Ενδεικτικοί κλάδοι εφαρμογής της τεχνικής XRF	88
Πίνακας 13 Αποτελέσματα μετρήσεων Φθορισμετρίας Ακτίνων Χ	92
Πίνακας 14 Πλεονεκτήματα τεχνικής FEG-SEM.....	99
Πίνακας 15 Τα 3 είδη μικροοργανισμών	128
Πίνακας 16 Υλικά για τα θρεπτικά υποστρώματα.....	129
Πίνακας 17 Κατανομή των τρυβλίων Petri με δείγματα χαρτιού.....	131
Πίνακας 18 Αποτελέσματα UV-Vis φασματοσκοπίας.....	136
Πίνακας 19 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας (Σύνοψη με μέσους όρους CFU/mL).....	137
Πίνακας 20 SEM-EDS συγκριτικός πίνακας(Σύνοψη)	143

“Εκείνος που απέρριψε τα περιττά, εκείνος απέφυγε τις στερήσεις”.

Immanuel Kant (1724 - 1804) Γερμανός φιλόσοφος

Σύνοψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία ασχολείται με τη διερεύνηση της ποιότητας και της χημικής σύστασης του ανακυκλωμένου χαρτιού συσκευασίας, σε σύγκριση με το πρωτογενές χαρτί, με στόχο την αξιολόγηση της βιωσιμότητας και της ασφάλειας των χάρτινων υλικών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία συσκευασίας. Στο πλαίσιο αυτό, αναπτύχθηκε ένα ολοκληρωμένο εργαστηριακό πρωτόκολλο που συνδυάζει σύγχρονες τεχνικές φυσικοχημικής και μικροσκοπικής ανάλυσης, το οποίο μπορεί να αποτελέσει χρήσιμο εργαλείο τόσο για τις βιομηχανίες παραγωγής και ανακύκλωσης χαρτιού και κατασκευής χαρτοκιβωτίων, όσο και για οργανισμούς χάραξης πολιτικής στον τομέα της βιώσιμης συσκευασίας.

Αρχικά, παρουσιάστηκε το θεωρητικό πλαίσιο σχετικά με τη διαχείριση αποβλήτων συσκευασιών στην Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση, με έμφαση στη σημασία της ανακύκλωσης και στη μείωση της διάθεσης απορριμμάτων σε χώρους υγειονομικής ταφής. Ιδιαίτερη αναφορά έγινε στις χημικές ουσίες που ανιχνεύονται στο ανακυκλωμένο χαρτί, όπως ΜΟΗ, φθαλικές ενώσεις, βαρέα μέταλλα, ενώσεις τύπου PFAS και άλλες μη σκοπίμως προστιθέμενες ουσίες (NIAS), οι οποίες προέρχονται από προηγούμενους κύκλους χρήσης, κυρίως μελάνια, επιχρίσματα και πολυμερή επιστρώσεων.

Το προτεινόμενο εργαστηριακό πρωτόκολλο περιλαμβάνει πέντε βασικά στάδια: μικροσκοπική ανάλυση, φασματοσκοπία υπεράυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), φθορισμετρία ακτίνων X (XRF), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM/EDS) και μικροβιολογική εκτίμηση.

Μέσω της μικροσκοπίας παρατηρήθηκαν σημαντικές μορφολογικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων: το ανακυκλωμένο χαρτί εμφάνιζε μεγαλύτερη ανομοιογένεια και παρουσία μικροσωματιδίων, ενώ το πρωτογενές χαρτί παρουσίαζε πιο καθαρή και ομοιογενή δομή ινών.

Η φασματοσκοπία FTIR ανέδειξε τον βαθμό ομοιότητας μεταξύ του πρωτογενούς και του ανακυκλωμένου χαρτιού και σε ένα τρίτο δείγμα επιβεβαίωσε τον τύπο της στρώσης του πολυμερούς από το εξωτερικό φύλλο χαρτοκιβωτίου που γνωρίζαμε ότι ήταν επικαλυμμένο, ενώ η τεχνική XRF ανέδειξε τις διαφορές των δύο δειγμάτων και αποκάλυψε ποσοτικός την παρουσία ανόργανων στοιχείων όπως χαλκός, μόλυβδος και χρώμιο.

Η ανάλυση με SEM/EDS μας πρόσφερε εξαιρετικής ευκρίνειας εικόνες των δομών του χαρτιού στους δυο τύπους που συγκρίναμε και κατέδειξε ότι το ανακυκλωμένο χαρτί περιέχει

περισσότερα στοιχεία και επιμολύνσεις (π.χ. ασβέστιο, αλουμίνιο, χλώριο), γεγονός που συνδέεται με τη χρήση ποικίλων πρώτων υλών και προσθέτων, κατά την παραγωγή.

Η μικροβιολογική αξιολόγηση έδειξε ότι το ανακυκλωμένο χαρτί ευνοεί περισσότερο την ανάπτυξη μικροβίων, όπως το *E. coli*, σε σύγκριση με το πρωτογενές, γεγονός που υποδηλώνει αυξημένο μικροβιακό φορτίο και ανάγκη για έλεγχο στις εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων. Η μικροβιολογική εκτίμηση ανέδειξε ότι το ανακυκλωμένο χαρτί παρουσιάζει υψηλότερη μικροβιακή ευπάθεια και αποτελεί πιο κατάλληλο υπόστρωμα για ταχεία βακτηριακή ανάπτυξη σε τρία είδη μικροοργανισμών (*Escherichia coli*, *Pseudomonas Aeruginosa* και *Staphylococcus Epidermidis*) σε σύγκριση με το semi-chemical χαρτί.

Το ανακυκλωμένο χαρτί παρουσιάζει ιδιαίτερα πλεονεκτήματα, τα οποία το καθιστούν εξαιρετικά δημοφιλές ως υλικό συσκευασίας. Η προτίμηση αυτή παραμένει σταθερή και ενισχύεται τόσο από τους καταναλωτές όσο και από τη βιομηχανία, καθώς το υλικό συνδυάζει ισχυρά οικολογικά οφέλη με υψηλή ευελιξία στη διαμόρφωση συσκευασιών κατάλληλων για ποικίλες εφαρμογές. Με δεδομένο ότι αναμένεται περαιτέρω αύξηση τόσο στα ποσοστά ανακυκλωσιμότητας όσο και στο εύρος των χρήσεων του χαρτιού, το ζήτημα της βιωσιμότητας των συσκευασιών αποκτά ολοένα μεγαλύτερη σημασία.

Η βιωσιμότητα πλέον δεν αφορά μόνο την προέλευση του υλικού, αλλά και τον πλήρη κύκλο ζωής του: από την κατανάλωση πρώτων υλών και την ενεργειακή του επιβάρυνση, έως τη δυνατότητα ανακύκλωσης μετά τη χρήση με ικανοποιητικά ποιοτικά χαρακτηριστικά. Οι επιχειρήσεις καλούνται να εξισορροπήσουν λειτουργικές απαιτήσεις, κόστη και περιβαλλοντικές δεσμεύσεις, ενώ οι καταναλωτές γίνονται ολοένα πιο απαιτητικοί ως προς τη διαφάνεια και την περιβαλλοντική απόδοση των προϊόντων που επιλέγουν.

Συνολικά, το εργαστηριακό πρωτόκολλο που αναπτύχθηκε απέδειξε ότι μπορεί να αποτελέσει ένα αξιόπιστο και επαναλήψιμο εργαλείο ελέγχου για τη μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, της καθαρότητας και της ασφάλειας των χαρτιών συσκευασίας. Τα ευρήματα της μελέτης μπορούν να αξιοποιηθούν για τη βελτιστοποίηση των διαδικασιών ανακύκλωσης, την ενίσχυση της περιβαλλοντικής συμμόρφωσης των βιομηχανιών και τη χάραξη στρατηγικών που προάγουν τη βιώσιμη κυκλική οικονομία.

Abstract

The present postgraduate thesis focuses on investigating the quality and chemical composition of recycled paperboard packaging, in comparison with virgin paper, with the aim of evaluating the sustainability and safety of paper materials used in the packaging industry. In this context, a comprehensive laboratory protocol was developed, combining modern physicochemical and microscopic analysis techniques, which can serve as a useful tool for paper production and recycling industries, cardboard manufacturing companies, as well as for policy-making bodies in the field of sustainable packaging.

Initially, the theoretical framework regarding the management of packaging waste in Greece and the European Union was presented, with emphasis on the importance of recycling and the reduction of waste disposal in landfills. Special reference was made to chemical substances detected in recycled paper, such as MOH, phthalates, heavy metals, PFAS-type compounds and other Non-Intentionally Added Substances (NIAS), originating from previous use cycles, mainly inks, coatings and polymeric layers.

The proposed laboratory protocol includes five main stages: microscopic analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM/EDS), and microbiological assessment.

Through microscopy, significant morphological differences were observed between the samples; recycled paper exhibited greater heterogeneity and the presence of microparticles, whereas virgin paper showed a cleaner and more homogeneous fiber structure.

FTIR spectroscopy highlighted the degree of similarity between the virgin and recycled paper and, in a third sample, confirmed the type of polymer coating applied on the external surface of a cardboard sheet that was known to be coated. The XRF technique revealed the differences between the two samples and quantitatively identified the presence of inorganic elements such as copper, lead and chromium.

SEM/EDS analysis provided highly detailed images of the paper structures in both types we compared and demonstrated that recycled paper contains more elements and contaminants (e.g., calcium, aluminum, chlorine), a fact associated with the use of various raw materials and additives in its production.

The microbiological evaluation showed that recycled paper more readily supports microbial growth, such as *E. coli*, compared with virgin paper, indicating an increased microbial load and the need for

control in food-packaging applications. The microbiological assessment demonstrated that recycled paper exhibits higher microbial susceptibility and forms a more suitable substrate for rapid bacterial growth in three types of microorganisms (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus epidermidis*) compared with semi-chemical paper.

Recycled paper presents notable advantages that make it highly popular as a packaging material. This preference remains steady and is reinforced by both consumers and the industry, as the material combines strong ecological benefits with high flexibility in forming packaging suitable for various applications. Given that further increases are expected both in recycling rates and in the range of paper applications, the issue of packaging sustainability is becoming increasingly important.

Sustainability now concerns not only the origin of the material but also its entire life cycle: from raw-material consumption and energy footprint to its ability to be recycled after use while maintaining satisfactory quality characteristics. Businesses are required to balance functional requirements, costs and environmental commitments, while consumers are becoming increasingly demanding regarding transparency and the environmental performance of the products they choose.

Overall, the developed laboratory protocol demonstrated that it can serve as a reliable and repeatable control tool for studying the physicochemical properties, cleanliness and safety of packaging papers. The findings of the study can be utilized to optimize recycling processes, enhance environmental compliance in industries, and guide strategies that promote a sustainable circular economy.

Πρόλογος

Η παρούσα διατριβή γίνεται στα πλαίσια του Δι-ιδρυματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών «Ανόργανη Βιολογική Χημεία» με τη συμμετοχή όλων των τμημάτων Χημείας των πανεπιστημίων στην Ελλάδα και του Πανεπιστημίου της Κύπρου, με επισπεύδων το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Η παρούσα εργασία με τίτλο *«Βιώσιμη Συσκευασία: Αξιολόγηση της Ποιότητας, της Ασφάλειας και της Κανονιστικής Συμμόρφωσης του Ανακυκλωμένου Χαρτιού στην Παραγωγή Χαρτοκιβωτίων»* δομείται σε έξι κύρια μέρη, καθένα εκ των οποίων αναλύει επιμέρους πτυχές του επιστημονικού αντικείμενου που διερευνά η διατριβή και τα οποία συνδέονται όλα μαζί, καθώς ενώνεται το θεωρητικό υπόβαθρο με την πειραματική έρευνα.

Το Α' Μέρος αναπτύσσει το θεωρητικό πλαίσιο της ανακύκλωσης και της διαχείρισης αποβλήτων συσκευασιών, παρουσιάζοντας τις βασικές αρχές παραγωγής και αξιοποίησης του χαρτιού, τις λειτουργίες της συσκευασίας και τις κοινωνικό-πολιτισμικές και βιομηχανικές προεκτάσεις της χρήσης των χάρτινων υλικών.

Το Β' Μέρος επικεντρώνεται στις προκλήσεις βιωσιμότητας που αφορούν τις χάρτινες συσκευασίες, δίνοντας έμφαση σε ζητήματα χημικής σύστασης, ΝΙΑΣ, ποιότητας πρώτων υλών, λειτουργικών ιδιοτήτων των ινών και μικροβιολογικής ασφάλειας, ενώ εξετάζει κριτικά τη σύγκριση ανάμεσα σε ανακυκλωμένα και πρωτογενή χαρτιά.

Στο Γ' Μέρος παρουσιάζεται το ισχύον νομοθετικό και ρυθμιστικό πλαίσιο σε ευρωπαϊκό επίπεδο για τα υλικά συσκευασίας και τη διαχείριση αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων κεντρικών κανονισμών (PPWR, WFD), στρατηγικών (European Green Deal, CEAP), εθελοντικών προτύπων και εθνικών παραδειγμάτων εφαρμογής.

Το Δ' Μέρος παρέχει συστηματική ανασκόπηση της χημείας του ανακυκλωμένου χαρτιού, παρουσιάζοντας τις κατηγορίες χημικών καταλοίπων που ανιχνεύονται σε χάρτινες συσκευασίες (ΜΟΗ, φθαλικά, ΒΡΑ, βαρέα μέταλλα, ΡFAS κ.ά.) και τους τύπους χαρτιών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές επαφής με τρόφιμα, καθώς και τις κύριες τεχνικές ανίχνευσης.

Το Ε' Μέρος περιγράφει το πειραματικό πρωτόκολλο και τις αναλυτικές τεχνικές που εφαρμόστηκαν (οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία, FTIR, XRF, SEM/EDS και μικροβιολογικές δοκιμές), παρουσιάζοντας τα ευρήματα που προέκυψαν από την αξιολόγηση των δειγμάτων.

Τέλος, το Ζ' Μέρος συνοψίζει τα βασικά συμπεράσματα της έρευνας και αναδεικνύει τις συνέπειες των ευρημάτων για τη βιωσιμότητα, την ασφάλεια και τη βελτιστοποίηση των πρακτικών ανακύκλωσης και παραγωγής χάρτινων υλικών συσκευασίας.

Συνοπτικά, τα Μέρη Α' - Γ' συγκροτούν το θεωρητικό υπόβαθρο της διατριβής, ενώ το Δ' Μέρος λειτουργεί ως βιβλιογραφική ανασκόπηση που γεφυρώνει το θεωρητικό σκέλος με το πειραματικό. Τα Μέρη Ε' και Ζ' - τα εκτενέστερα τμήματα της εργασίας - αφορούν το πειραματικό μέρος, την ανάλυση και παρουσίαση των ερευνητικών ευρημάτων καθώς και την κριτική συζήτησή τους.

Στο εργαστήριο της Βιολογικής Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, αναπτύξαμε μια 'εργαστηριακή διεργασία ροής' για τον επιπρόσθετο έλεγχο του ανακυκλωμένου χαρτιού. Χωρίς να παρουσιάζεται ως "break-through" καινοτομία, η σύλληψη και επιβεβαίωση της αξίας αυτής της εργαστηριακής ροής εργασιών ("laboratory workflow") αποτελεί σίγουρα μια πρόοδο στην αντίληψη του υλικού του ανακυκλωμένου χαρτιού και των θεμάτων που σχετίζονται με την ποιότητα και την ασφάλεια των ανακυκλωμένων χαρτιών, ως υλικά συσκευασίας.

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Καθηγητή Βιολογικής Ανόργανης Χημείας κ. Σωτήρη Χατζηκακού και την μεταδιδάκτορα του εργαστηρίου, Δρ. Χριστίνα Μπαντή, που με δέχτηκαν στο εργαστήριο τους και με καθοδηγήσαν στην έρευνα αυτών των υλικών. Χωρίς αυτούς δεν θα υπήρχε αυτή η δημοσίευση.

Επίσης, ευχαριστώ εγκάρδια τη γυναίκα μου, Νίκη, που με υποστήριξε αλλεπάλληλες φορές, κατά τη διάρκεια του μεταπτυχιακού προγράμματος και τη συγγραφή αυτής της εργασίας αλλά κυρίως για την υπομονή της, στις δυσκολίες του χαρακτήρα μου, στην καθημερινότητα μας!

Α' Μέρος - Θεωρητικό

A.1. Προ-εισαγωγικό σημείωμα του συγγραφέα

Ζούμε στην εποχή όπου οι περισσότεροι άνθρωποι στις ανεπτυγμένες χώρες έχουν εύκολη πρόσβαση σε άπειρο αριθμό αγαθών, προϊόντων και υπηρεσιών, με πληθώρα επιλογών. Οι κοινωνίες αυτές χαρακτηρίζονται ως υπερκαταναλωτικές ήδη από τα μέσα της δεκαετίας του 1980. Τόσο σε Ευρώπη και Η.Π.Α., όσο και σε άλλες χώρες, με την αύξηση του βιοτικού επιπέδου παράλληλα με την εμβιομηχάνιση και την εντατική παραγωγή του πρωτογενή τομέα, με την γενική οικονομική ανάπτυξη και την άνθιση του εμπορίου πέρα από σύνορα και ηπείρους, δημιουργήθηκαν οι κατάλληλες προϋποθέσεις και απαιτήσεις της παγκοσμιοποίησης, όπως αυτή πλαισιώθηκε από την ελεύθερη αγορά του καπιταλιστικού συστήματος και την τεχνολογική πρόοδο.

Από την πρώτη βιομηχανική επανάσταση έως σήμερα, κάθε μορφή εξέλιξης και προόδου έχει αφήσει το αποτύπωμά της στο περιβάλλον. Σε συνδυασμό με τη ραγδαία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού - ιδιαίτερα τον τελευταίο αιώνα - έχουν προκύψει πρωτοφανή κοινωνικά και περιβαλλοντικά προβλήματα. Σήμερα, βρισκόμαστε αντιμέτωποι με τις συνέπειες της αδιάκοπης προόδου των κοινωνιών μας. Η κλίμακα και η ένταση αυτών των επιπτώσεων είναι άνευ προηγουμένου στην ιστορία της ανθρώπινης παρουσίας στον πλανήτη.

Καθώς ο άνθρωπος απομακρύνθηκε από το φυσικό του περιβάλλον, εισάγοντας συνθετική και τεχνητή ύλη σε κάθε πτυχή της ζωής του - από την καθημερινή επαφή του με υλικά έως την ενδυμασία και τη διατροφή του - καλείται πλέον να αντιμετωπίσει τις σοβαρές επιπτώσεις αυτών των επιλογών στην υγεία του. Η υποβάθμιση του περιβάλλοντος και η ανθρώπινη υγεία είναι αλληλένδετες, καθώς οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής και η ανεξέλεγκτη περιβαλλοντική ρύπανση όπως και η διατάραξη του ζωικού και φυτικού βασιλείου - ιδίως των ειδών που αποτελούν μέρος της ανθρώπινης διατροφικής αλυσίδας - δημιουργούν νέες προκλήσεις για την ευημερία μας.

Η αναδιαμόρφωση των καταναλωτικών μας συνηθειών, των διατροφικών μας επιλογών, της συσκευασίας και της διαχείρισης αποβλήτων δεν είναι απλώς καλές πρακτικές αειφορικής ανάπτυξης, αλλά πρέπει να ενσωματωθούν ως αναπόσπαστο κομμάτι της ανθρώπινης συνείδησης και ταυτότητας. Ο άνθρωπος οφείλει να επανασυνδεθεί με το φυσικό του περιβάλλον, όχι για να το προστατεύσει από την υπερεκμετάλλευση, αλλά για να ξαναβρεί την αρμονία και την ισορροπία που του προσφέρει, μέσα σε αυτό. Ας αναλογιστούμε πως βρήκαμε αυτόν τον κόσμο και πως τον παραδίδουμε στα παιδιά μας, κι αφού δεν μπορούμε να αλλάξουμε τα πάντα, ας αλλάξουμε τουλάχιστον τις προσωπικές μας επιλογές.

Λαμία, 29/10/2025

A.2. Εισαγωγή – Η Ανακύκλωση

Η ανακύκλωση υλικών ως ιδέα υπήρχε από εκατοντάδες χρόνια, όμως ήρθε στο προσκήνιο κυρίως τον 19^ο αιώνα και θεσμοθετήθηκε ευρέως από τις δεκαετίες του 1970 – 1980, ως απάντηση στα διαφαίνοντα κοινωνικά, οικονομικά και περιβαλλοντικά προβλήματα των αστικών χώρων. Με την Πετρελαϊκή Κρίση και ταυτόχρονα με την ανάπτυξη του ρεύματος της οικολογίας, η ανακύκλωση θωρήθηκε ως η λύση απέναντι στη συσσώρευση αστικών απορριμμάτων στις μεγαλουπόλεις, θέτοντας από τότε τις βάσεις για τις έννοιες της κυκλικής οικονομίας και της αειφορικής ανάπτυξης.

Με τον όρο ανακύκλωση χαρτιού αναφερόμαστε σε εκείνο το κομμάτι της κυκλικής οικονομίας στο οποίο το χαρτί, ως απόρριμμα, (δηλ. μετά τη χρήση του από τον Τελικό Χρήστη - Καταναλωτή) δεν καταλήγει στη ταφή ή την αποτέφρωση ή ακόμη χειρότερα αποικοδομείται ελεύθερα στο φυσικό περιβάλλον, αλλά μέσω της διαδικασίας της ανακύκλωσης ως βιομηχανική λειτουργική διαδικασία ξανά-κατασκευάζεται πάλι ως χαρτί, με παρόμοια αν και συνήθως με χαμηλότερα ποιοτικά χαρακτηριστικά και παρεμφερή χρήση.

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά γενικά των ανακυκλωμένων προϊόντων υστερούν συνηθέστερα σε σχέση με τα χαρακτηριστικά των πρωτογενών υλικών. Στη περίπτωση του χαρτιού, η παραγωγική διαδικασία της ίδιας της ανακύκλωσης, μικραίνει (κονταίνει) τις ίνες του χαρτιού και κυρίως τις αδυνατίζει (→ μειωμένες αντοχές) κι έτσι τα ανακυκλωμένα χαρτιά υστερούν ποιοτικώς.

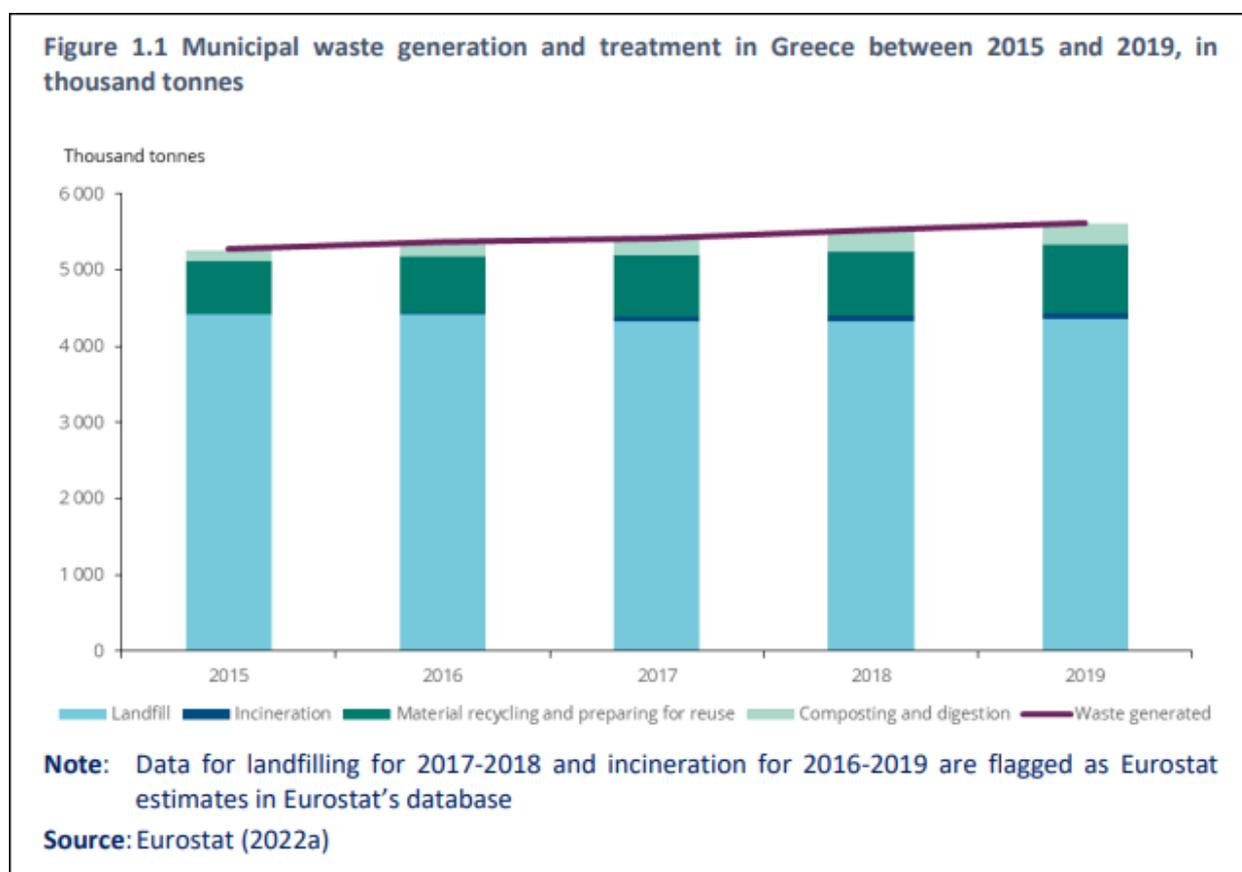
Οι χώρες της Μεσογείου, όπως η Ελλάδα, δεν έχουν εργοστάσια παραγωγής χαρτιών από δέντρα (woodchips, virgin fibers - παρθένο χαρτοπολτός) καθώς αυτά υπάρχουν σε χώρες με δάση και δασικές καλλιέργειες λόγω του κλίματος και της γεωμορφολογίας τους, έτσι, στη περιοχή της Μεσογείου η ανακύκλωση - δηλ. η επανεισαγωγή στην παραγωγική διαδικασία των χάρτινων απορριμμάτων - είναι κι ο μοναδικός τρόπος παραγωγής χαρτιού αφού σε διαφορετική περίπτωση θα πρέπει να γίνει εισαγωγή χαρτιού από άλλες χώρες (Κίνα, Η.Π.Α., Γερμανία, Καναδάς, Σουηδία, Φιλανδία κ.α.) επηρεάζοντας το εθνικό εμπορικό ισοζύγιο.

Η δημόσια καθαριότητα μιας χώρας καθώς και τα ποσοστά ανακύκλωσης σε βασικά υλικά (χαρτί, μέταλλο, γυαλί) – πέρα από τα ειδικά σχήματα ανακύκλωσης άλλων υλικών π.χ. ελαστικά αυτοκινήτων, μπαταρίες, καταλύτες, ΑΗΗΕ, κλπ. - αποτελεί για πολλούς ένα σημαντικό δείκτη του επιπέδου πολιτισμού και της περιβαλλοντικής συνείδησης που έχει αυτή η κοινωνία. Δυστυχώς, στη χώρα μας, τα ποσοστά ανακύκλωσης σε όλα τα σχήματα είναι ιδιαίτερα χαμηλά. Πέρα όμως από το μικρό ποσοστό συμμετοχής των πολιτών στην ανακύκλωση, ένα επίσης μεγάλο πρόβλημα αποτελεί ο τρόπος λειτουργίας της ανακύκλωσης υλικών και η γενικότερη χαμηλή επίδοση της ανακύκλωσης (ΕΕΑΑ – «Μπλε Κάδοι») στο πρόγραμμα “Διαλογή στη Πηγή”, καθώς η ανάμιξη ανακυκλώσιμων

υλικών μεταξύ τους και όλων αυτών με μη-ανακυκλώσιμα ή οργανικά απόβλητα, ακόμη και επικίνδυνα απόβλητα (π.χ. χημικές ουσίες, νοσοκομειακά απόβλητα, νεκρή οργανική ύλη κ.α.) αποτελούν ακόμη μεγαλύτερη τροχοπέδη στην υφιστάμενη προσπάθεια ανάπτυξης στα πλαίσια της Πράσινης Οικονομίας.

Α.3. Αστικά Απορρίμματα και Διαχείριση

Σύμφωνα με επίσημα στατιστικά αλλά και ειδησεογραφικές πηγές όπως η Καθημερινή, το ERT News, η WWF Ελλάς, κ.α., η Ελλάδα κατατάσσεται μεταξύ των χειρότερων χωρών της ΕΕ στη διαχείριση αστικών αποβλήτων, όπως επιβεβαιώνει και επισημαίνει η έκθεση του 2022 της Ευρωπαϊκής Υπηρεσίας Περιβάλλοντος “*Early Warning Assessment Related to the 2025 Targets for Municipal Waste & Packaging Waste*”.



Εικόνα 1 Αστικά Απόβλητα στην Ελλάδα (2015 – 2019)

Πηγή εικόνας: Σελ. 4 της έκθεσης Early warning assessment related to the 2025 targets for municipal waste and packaging waste

Πέραν των ζητημάτων που σχετίζονται με την περιβαλλοντική κουλτούρα και τις αδυναμίες του συστήματος “Διαλογή στην Πηγή”, η αποτελεσματική αξιοποίηση των ανακυκλώσιμων υλικών στην Ελλάδα επηρεάζεται σημαντικά και από μια σειρά δομικών και γεωγραφικών παραγόντων. Η έντονη αστικοποίηση σε μητροπολιτικά κέντρα, όπως η Αθήνα και η Θεσσαλονίκη, δημιουργεί αυξημένες πιέσεις στις υφιστάμενες υποδομές διαχείρισης αποβλήτων. Παράλληλα, ο υπερτουρισμός

οδηγεί σε εποχικές αιχμές παραγωγής απορριμμάτων, οι οποίες συχνά υπερβαίνουν τις δυνατότητες τοπικών συστημάτων συλλογής και ανακύκλωσης. Επιπλέον, η γεωμορφολογία της χώρας - με το 76% της έκτασης να χαρακτηρίζεται ως ορεινή - σε συνδυασμό με τον μεγάλο αριθμό νησιών και την εξάρτηση από τις θαλάσσιες μεταφορές, καθιστούν τη μεταφορά, την προσωρινή αποθήκευση και την αξιοποίηση των ανακυκλώσιμων υλικών ιδιαίτερα απαιτητικές διαδικασίες.

Οι παράγοντες αυτοί λειτουργούν συσσωρευτικά, περιορίζοντας την αποδοτικότητα του συστήματος ανακύκλωσης και καθιστώντας δυσχερέστερη την επίτευξη υψηλών ποσοστών αξιοποίησης και την συμμόρφωση της με τους Ευρωπαϊκούς Στόχους.

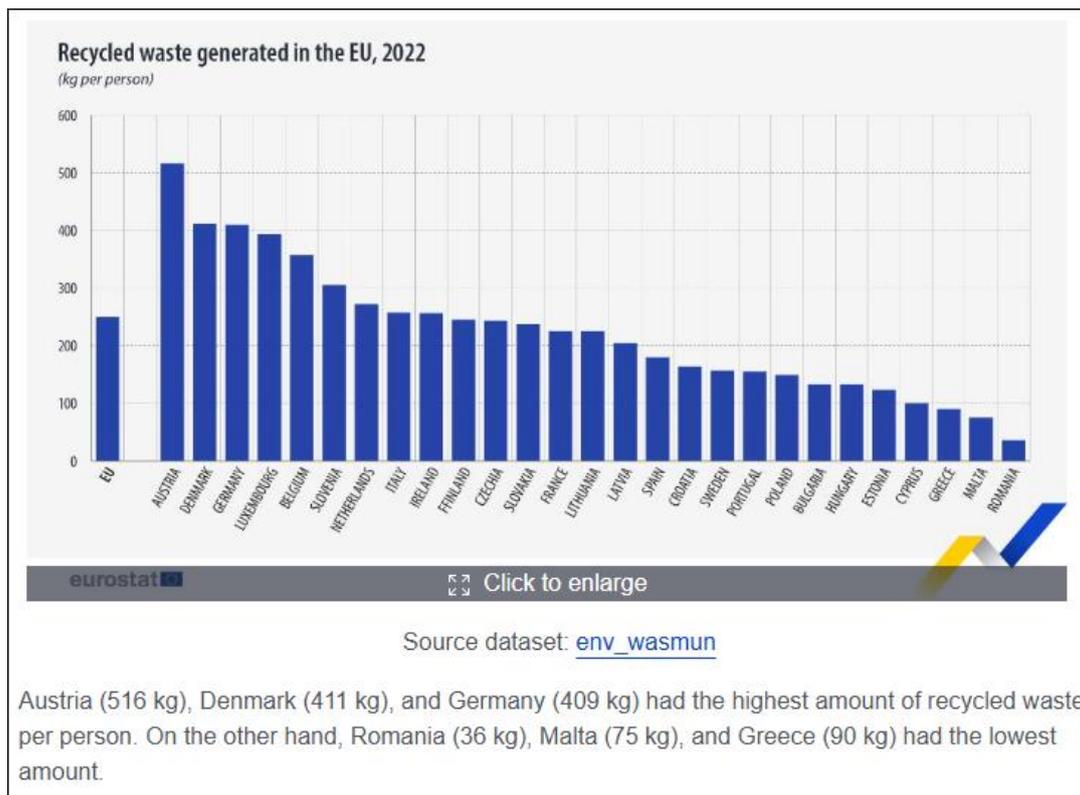
Η Ελλάδα παράγει περίπου 5,6 εκατομμύρια τόνους αστικών αποβλήτων ετησίως και η παραγωγή αποβλήτων έχει αυξηθεί κατά 6% από το 2015 έως το 2019 (Εικόνα 1). Αυτό αντιστοιχεί σε **524 κιλά/κάτοικο** για το 2019 και παρόμοιες είναι γενικά οι ποσότητες κάθε έτος, με μια μικρή αυξητική τάση.

Στην ίδια εικόνα φαίνεται ότι το ποσό που ανακυκλώνεται (πράσινο χρώμα) είναι μικρό σε σχέση με αυτό που καταλήγει σε χώρους ΧΥΤΑ, δηλ. η χώρα βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στην υγειονομική ταφή, περίπου 77,7% για το 2019. Ταυτόχρονα, το συνολικό ποσοστό ανακύκλωσης έχει αυξηθεί ελαφρώς κατά 5,2 ποσοστιαίες μονάδες από 15,8% σε 21%. (*Greece | Early Warning Assessment Related to the 2025 Targets for Municipal Waste and Packaging Waste | European Environment Agency (EEA), n.d.*)

Σύμφωνα με τα πρόσφατα επικυρωμένα στοιχεία της Eurostat, η Ελλάδα παρουσιάζει επίπεδα παραγωγής αστικών απορριμμάτων συγκρίσιμα με τον μέσο όρο της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Παρ' όλα αυτά, το ρεύμα της ανακύκλωσης παραμένει σημαντικά περιορισμένο. Με τα προαναφερόμενα στοιχεία έχουμε τα εξής στοιχεία στη διαχείριση των στερεών αστικών απορριμμάτων:

- **Αστικά Απορρίμματα:** **524 κιλά ανα κάτοικο (2019)**
- **Διάθεση σε ΧΥΤΑ:** **$524 * 77,7\% = 407$ κιλά ανα κάτοικο (2019)**
- **Ανακύκλωση, Καύση, Κομποστοποίηση:** **$524 - 407 = 117$ κιλά ανα κάτοικο (2019)**

Αν από τον συνολικό όγκο των αστικών απορριμμάτων αφαιρεθούν οι ποσότητες που οδηγούνται σε υγειονομική ταφή, καύση ή κομποστοποίηση, προκύπτει ότι η ποσότητα που τελικά ανακυκλώνεται αντιστοιχεί σε λιγότερα από 117 kg/κάτοικο – τα οποία αφορούν όλα τα υλικά που δυνητικά μπορούν να ανακυκλωθούν. Για το έτος 2022, μάλιστα, καταγράφεται μόλις 90 kg/κάτοικο ως ετήσια ποσότητα παραχθέντων ανακυκλωθέντων υλικών. (*Statistics | Eurostat, n.d.*)



Εικόνα 2 Ανακύκλωση απορριμμάτων Ελλάδα και ΕΕ (2022)

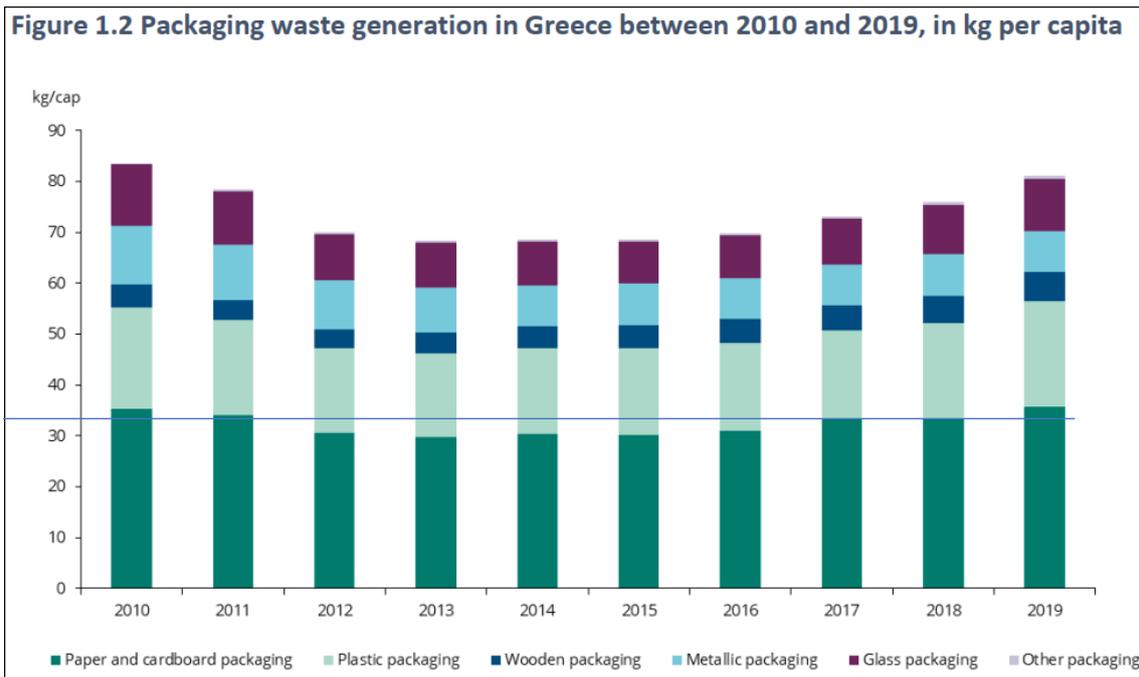
Πηγή εικόνας: <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/w/ddn-20240208-2>

Α.4. Απόβλητα Συσκευασιών και Χαρτί

Η απόρριψη συσκευασιών και η δημιουργία αποβλήτων συσκευασίας αποτελούν σημαντική περιβαλλοντική πρόκληση στη σύγχρονη κοινωνία. Καθημερινά, τεράστιες ποσότητες πλαστικού, χαρτιού, μετάλλου και γυαλιού καταλήγουν σε χωματερές ή στο φυσικό περιβάλλον, συμβάλλοντας στη ρύπανση και την κλιματική αλλαγή. Οι ποσότητες των παραγόμενων αστικών απορριμμάτων διαφοροποιούνται ανά δήμους και γεωγραφικές περιοχές στην ίδια χώρα αλλά και μεταξύ των ευρωπαϊκών χωρών. Σύμφωνα με την ίδια έκθεση¹, στην εικόνα 3, παρουσιάζονται τα στοιχεία της «παραγωγής» αποβλήτων συσκευασιών στην Ελλάδα από το 2010 έως το 2019 ως κιλά ανά κάτοικο και αυτό κυμαίνονταν από 70 kg/κάτοικο έως 83 kg/κάτοικο, που ήταν αρκετά χαμηλότερα από τον Ευρωπαϊκό Μέσο Όρο. **Άρα για το 2019 τα ‘απόβλητα συσκευασιών’ ήταν 83 kg/κάτοικο.**

Η έκθεση κατηγοριοποιεί τα «απόβλητα συσκευασίας» ως οποιοδήποτε υλικό χρησιμοποιείται ως περιτύλιγμα, για τη μεταφορά, την παράδοση ή την παρουσίαση προϊόντων. Αυτό περιλαμβάνει αντικείμενα όπως γυάλινες φιάλες, πλαστικά δοχεία, αλουμινένια κουτιά, περιτυλίγματα τροφίμων, ξύλινες παλέτες και βαρέλια.

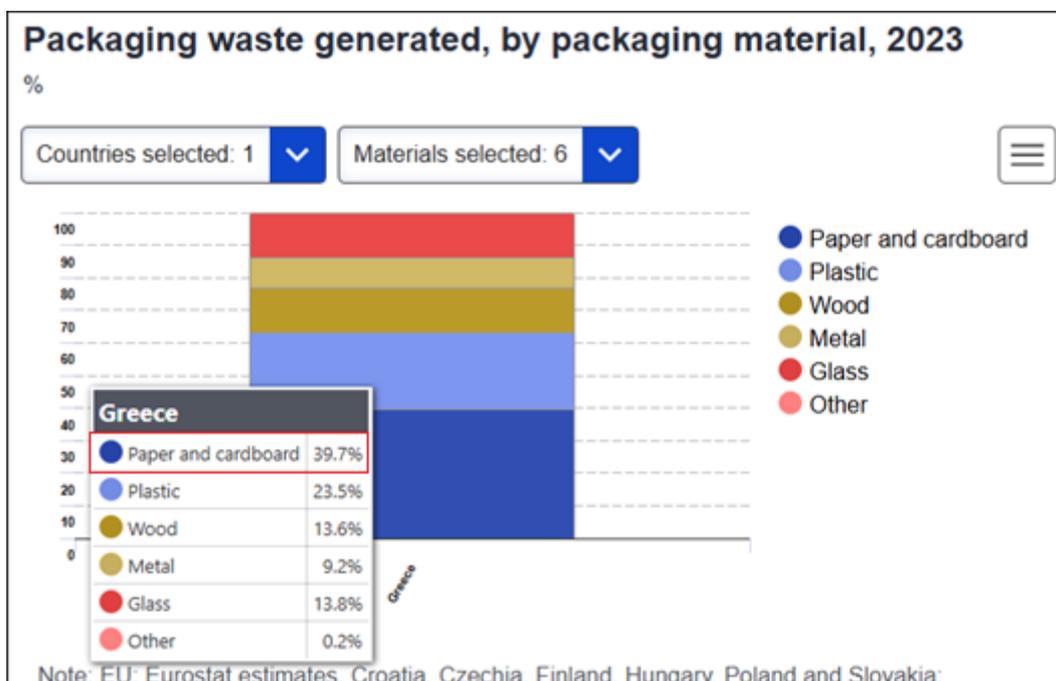
¹ “Greece - Early warning assessment related to the 2025 targets for municipal waste and packaging waste”



Εικόνα 3 Παραγωγή 'αποβλήτων συσκευασιών' στην Ελλάδα (2010 – 2019)

Πηγή εικόνας: Σελ. 7 της έκθεσης Early warning assessment related to the 2025 targets for municipal waste and packaging waste

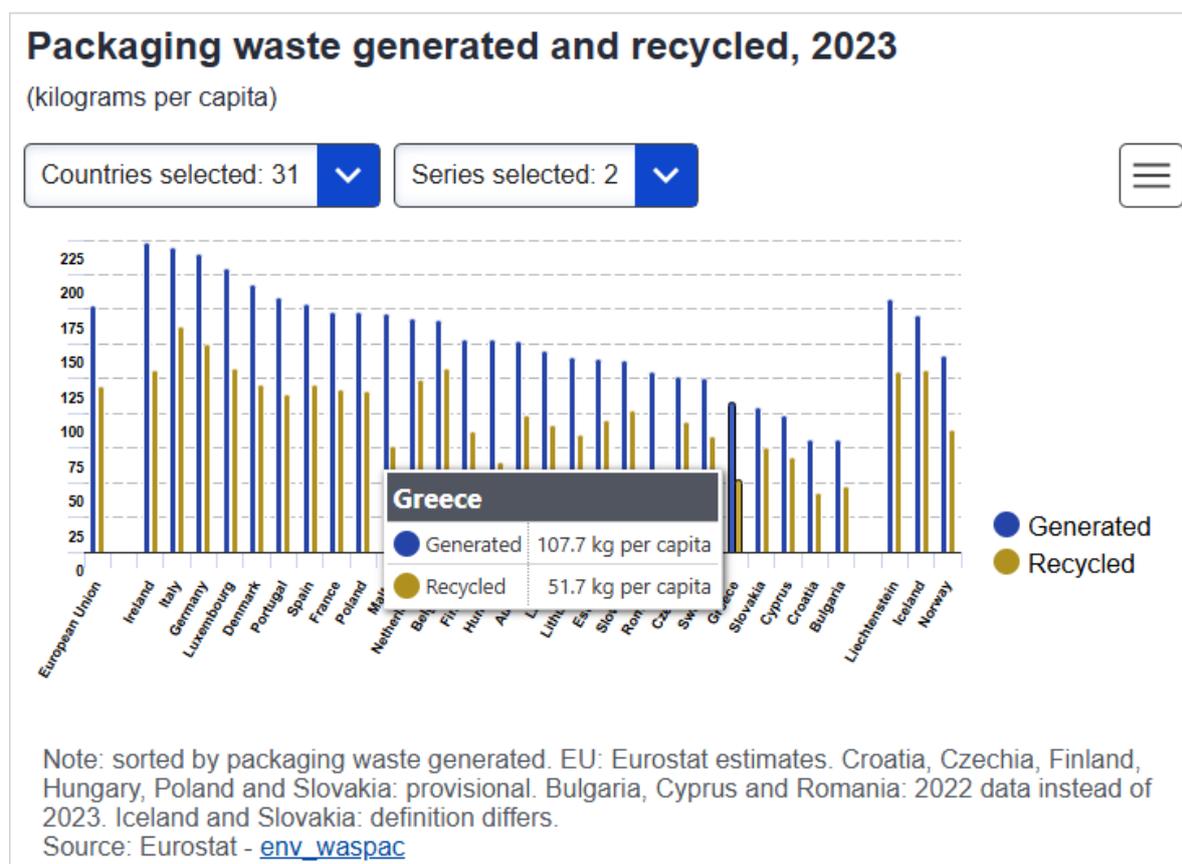
Το 2023, όπως απεικονίζεται και επιβεβαιώνεται και στην Εικόνα 4, το «χαρτί/χαρτόνι» αναδεικνύεται ως το κυρίαρχο υλικό συσκευασίας, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 40% επί του συνόλου. (Packaging Waste Statistics - Statistics Explained - Eurostat, n.d.).



Εικόνα 4 Ποσοστά ανά υλικό των αποβλήτων συσκευασιών στην Ελλάδα (2023)

Πηγή εικόνας: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Packaging_waste_statistics

Στην Εικόνα 5, παρουσιάζονται τα στοιχεία για το 2023 που αφορούν όλες τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, με αναφορά στα ‘απόβλητα συσκευασιών’ και τα επίπεδα ανακύκλωσής τους, εκφρασμένα σε κιλά ανά κάτοικο. Για την Ελλάδα, τα δεδομένα δείχνουν ότι η συνολική ποσότητα αποβλήτων συσκευασιών που παράχθηκε ανήλθε σε περίπου 107,7 κιλά/κάτοικο, εκ των οποίων ανακυκλώθηκαν περίπου 51,7 κιλά/κάτοικο.



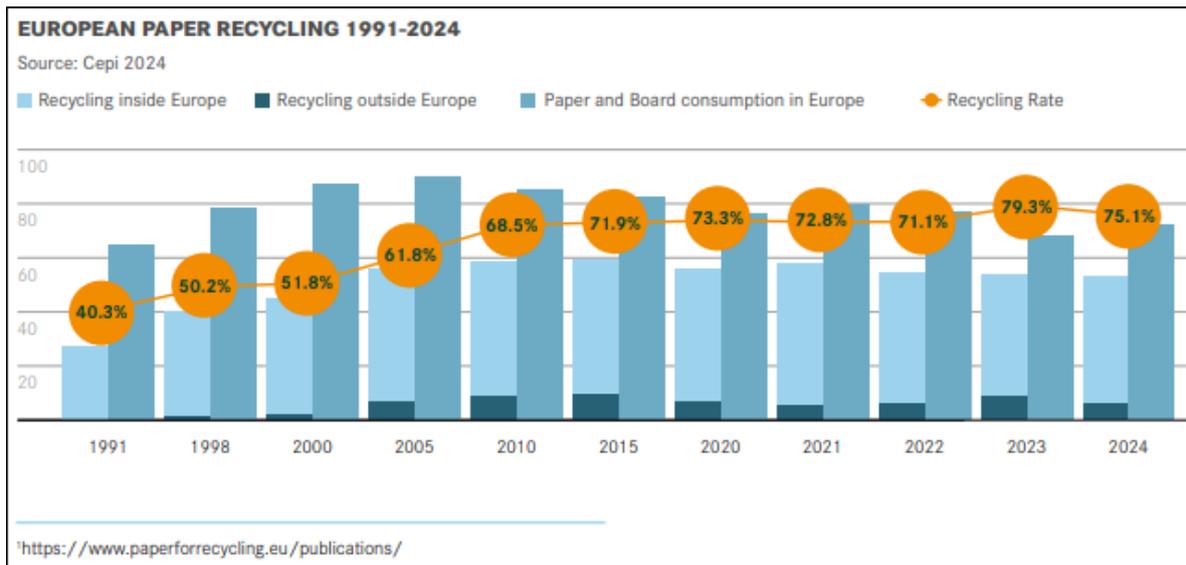
Εικόνα 5 Απόβλητα συσκευασιών και ανακύκλωση στην ΕΕ (2023)

Πηγή εικόνας: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Packaging_waste_statistics

A.5. Ανάκτηση Χαρτιού

Το χαρτί και το χαρτόνι² αποτελούν τα πιο ανακυκλωμένα υλικά συσκευασίας στην Ευρώπη. Το 2022, το 83% όλων των συσκευασιών που βασίζονται στο χαρτί ανακυκλώθηκε, ποσοστό υψηλότερο από εκείνο των μεταλλικών συσκευασιών (77%), των γυάλινων συσκευασιών (76%) και πολύ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των πλαστικών συσκευασιών (41%).(*Paper Packaging Is Recycled More Than Any Other Material - Two Sides*, n.d.)

² Η ΕΕ διαχωρίζει τα «ανακυκλώσιμα υλικά» από τα «ανακυκλώσιμα υλικά συσκευασίας», καθώς τα τελευταία διέπονται από ειδική οδηγία με δεσμευτικούς στόχους ανακύκλωσης ανά υλικό (π.χ. 65% χαρτί, 55% πλαστικό κ.α.). Ο διαχωρισμός αυτός σχετίζεται με νομοθεσίες, χρηματοδοτήσεις και επιτρέπει καλύτερη παρακολούθηση και έλεγχο της ανακύκλωσης των συσκευασιών.



Εικόνα 6 Ανακύκλωση χαρτιού CEPI (1991 – 2024)

Πηγή εικόνας: Σελ. 2 στη https://www.eurosac.org/fileadmin/pdf/citpa_news/EPRC-25-005.pdf

Ένα μικρότερο νούμερο αλλά επίσης σημαντικό, επιβεβαιώνεται και στη Σελίδα 3, σύμφωνα με την *Confederation of European Paper Industries (CEPI)* και την έκθεση “MONITORING REPORT 2024 – European Declaration on Paper Recycling 2021-2030” (*European Declaration on Paper Recycling 2021-2030*, n.d.) όπου αναφέρεται ότι για το 2024, στα κράτη-μέλη του *CEPI*, το ποσοστό ανάκτησης και ανακύκλωσης των χάρτινων υλικών έφτασε το 75,1%, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 6. Άρα, το χαρτί ως υλικό αποτελεί το πλέον διαδομένο υλικό από αυτά που ανακτώνται προς ανακύκλωση και μάλιστα με ποσοστά που ξεπερνάνε το 75%!.

Σύμφωνα με την έκθεση του 2022 της Ευρωπαϊκής Υπηρεσίας Περιβάλλοντος “*Early Warning Assessment Related to the 2025 Targets for Municipal Waste & Packaging Waste*” από τα Κέντρα Διαλογής Ανακυκλώσιμων Υλικών (ΚΔΑΥ) στην Ελλάδα, το 2019 το ποσοστό ανάκτησης των χαρτιών και χαρτοκιβωτίων ανήλθε σε 84,6%, με βάση τις εξερχόμενες ποσότητες ανά ρεύμα ανακύκλωσης.

Παρότι η Ελλάδα αναφέρει την ανάκτηση συσκευασιών από χαρτί και χαρτόνι ως 84,6%, η εφαρμογή των νέων κανόνων υπολογισμού - που λαμβάνουν υπόψη τις απώλειες κατά την επεξεργασία στις μονάδες ανακύκλωσης και στις χαρτοποιίες - οδηγεί σε εκτιμώμενη ανακύκλωση μειωμένη στο 76,1%. Σε κάθε περίπτωση, βάσει των προαναφερθέντων στοιχείων, προκύπτει ότι από τις συνολικές ποσότητες ανακυκλώσιμων υλικών που εισέρχονται στα Κέντρα Διαλογής Ανακυκλώσιμων Υλικών (ΚΔΑΥ), **το χαρτί και το χαρτόνι ως υλικά, παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή αποδοτικότητα ανάκτησης, παρά το γεγονός ότι στα ΚΔΑΥ οδηγούνται λιγότερα από περίπου το 20% των αστικών απορριμμάτων!**

A.6. Καύση και Κομποστοποίηση

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει καλέσει κράτη όπως η Ελλάδα να αποφύγουν **τις επικείμενες επενδύσεις στην καύση απορριμμάτων** και να προωθήσουν βιώσιμες λύσεις υψηλότερης προτεραιότητας, σύμφωνα με την ιεραρχία διαχείρισης αποβλήτων. Στο πλαίσιο του Ταμείου Ανάκαμψης και Ανθεκτικότητας, η Επιτροπή θεωρεί ότι νέοι αποτεφρωτήρες παραβιάζουν την αρχή της μη-πρόκλησης σημαντικής βλάβης. **Επιπλέον, οι μονάδες καύσης δεν θα χρηματοδοτηθούν από ευρωπαϊκούς πόρους και θα υπαχθούν στο Σύστημα Εμπορίας Ρύπων της ΕΕ (EU ETS), αυξάνοντας σημαντικά το κόστος για δήμους και πολίτες.** (ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ Για Μια Περιβαλλοντικά, Κοινωνικά, Οικονομικά Βιώσιμη Διαχείριση, n.d.)

Επιπρόσθετα, η Ευρωπαϊκή Ένωση προωθεί την ανακύκλωση του χαρτιού ως τη πλέον ενδεδειγμένη μέθοδο διαχείρισης των χάρτινων απορριμμάτων, έναντι της κομποστοποίησης, της ταφής και της αποτέφρωσης - που έχει πολύ μικρό ενεργειακό όφελος - και αναγκάζει τους υπόλοιπους βιομηχανικούς κλάδους και δραστηριότητες να αντικαταστήσουν άμεσα και στο εγγύς μέλλον π.χ. τις πλαστικές συσκευασίες ή τις πολυσυσκευασίες ή τις μη-ανακυκλώσιμες συσκευασίες με χάρτινα υλικά ή ανακυκλωμένα πλαστικά κλπ., ώστε να αλλάξουν οι υπάρχουσες συσκευασίες της αγοράς με άλλες, φιλικότερες προς το περιβάλλον συσκευασίες.

Η στρατηγική της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ανακύκλωση και τη διευρυμένη χρήση ανακυκλωμένου χαρτιού εντάσσεται στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας και έχει στόχο να διατηρεί τα υλικά σε χρήση για όσο το δυνατόν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Στο πλαίσιο αυτό, η ΕΕ προωθεί δεσμευτικούς στόχους για την ανακύκλωση συσκευασιών, ενθαρρύνει τη χρήση ανακυκλωμένων πρώτων υλών και ενσωματώνει την Αρχή της Επεκταμένης Ευθύνης Παραγωγού (EPR) ώστε οι συσκευασίες να σχεδιάζονται με γνώμονα την ανακυκλωσιμότητα.

Παρότι το χαρτί είναι βιοαποικοδομήσιμο, η κομποστοποίησή του δεν θεωρείται βέλτιστη επιλογή, καθώς διαθέτει χαμηλή θρεπτική αξία, συχνά περιέχει μελάνια και επιχρίσματα και μεταβάλλει τον λόγο C/N μειώνοντας την αποδοτικότητα της διεργασίας. Επιπλέον, η αποδόμησή του οδηγεί σε εκπομπές CO₂ (και ενδεχομένως CH₄), χωρίς να υποκαθιστά τη χρήση παρθένων ινών· αντιθέτως, η ανακύκλωση επιτρέπει την επαναφορά του υλικού στον παραγωγικό κύκλο.

Η ανακύκλωση υπερτερεί της καύσης και της κομποστοποίησης διότι διατηρεί τα υλικά σε κυκλική χρήση, μειώνοντας την ανάγκη για νέες πρώτες ύλες και την περιβαλλοντική επιβάρυνση, ενώ παράλληλα εξοικονομεί σημαντικά περισσότερη ενέργεια και μειώνει τις συνολικές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.

A.7. Βασικές έννοιες της συσκευασίας

Τόσο στο παγκόσμιο εμπόριο μέσω διαδικτύου (e-shops κλπ.) όσο και στο παραδοσιακό εμπόριο με τον τοπικό χαρακτήρα, δηλ. στα μαγαζιά, στα εμπορικά κέντρα, στα giga-stores κ.α. προσφέρονται αμέτρητες επιλογές προϊόντων που υπόσχονται να ικανοποιήσουν ανάγκες που πραγματικά έχει ή/και νομίζει ότι έχει, ο αγοραστής.

Τα προϊόντα αυτά μπορεί να είναι φυσικά, τεχνητά ή συνθετικά με διάρκεια ζωής από λίγα λεπτά και ώρες (π.χ. παγωτά, έτοιμο φαγητό κ.α.), λίγες ημέρες (π.χ. είδη διατροφής, μαναβικής, γαλακτοκομικά, ψάρια κλπ.) μέχρι αρκετά χρόνια, (π.χ. έπιπλα, οχήματα, μηχανήματα, ηλεκτρονικές συσκευές κλπ.), ανεξαρτήτως όμως του αγαθού/προϊόντος που θέλει να αποκτήσει ο καταναλωτής υπάρχει σχεδόν καθολικά **πάντα ένα κοινό στοιχείο μεταξύ τους και αυτό είναι η συσκευασία** του προϊόντος. Χιλιάδες είδη και κατηγορίες προϊόντων μεταφέρονται σε αποστάσεις είτε μικρές (π.χ. γειτονιά, εντός της πόλης κλπ.), είτε μεγάλες (π.χ. εντός του κράτους ή σε γειτονικά κράτη κλπ.), είτε σε τεράστιες αποστάσεις (διαφορετικές ηπείρους) μέσω της εφοδιαστικής αλυσίδας (logistics) σε συσκευασίες από διάφορα υλικά (χαρτί, ξύλο, πλαστικό κλπ.). Η συσκευασία ενός προϊόντος ξεκινά συνήθως από τη παραγωγική διαδικασία ή τον τόπο παραγωγής και συνοδεύει το προϊόν μέχρι την πώληση του στον τελικό χρήστη/καταναλωτή.

Σήμερα, οι στόχοι μιας συσκευασίας είναι πολλά παραπάνω από το προστατευτικό περιτύλιγμα του προϊόντος, αφού αποτελεί ένα βασικό στοιχείο της παραγωγής, της εμπορίας και της εμπειρίας του καταναλωτή. Οι λειτουργικές παράμετροι μιας συσκευασίας είναι οι εξής:

- 1. Προστασία του προϊόντος**
- 2. Διευκόλυνση της μεταφοράς και αποθήκευσης**
- 3. Ενημέρωση και επικοινωνία και**
- 4. Προσέλκυση καταναλωτών και μάρκετινγκ.**

Σύμφωνα με τον Gordon L. Robertson στο βιβλίο Food Packaging, ο ρόλος της συσκευασίας από τη πρόταση “Containment – Protection – Convenience – Communication” αφορά και τον πρωταρχικό στόχο - που είναι τόσο αυτονόητος που συχνά παραβλέπετε - **ότι η συσκευασία του προϊόντος βασικά είναι ένας περιέκτης**, δηλ. το υλικό που πρέπει να περιέχει το προϊόν προς πώληση π.χ. αλεύρι, ζάχαρη, παντζάρια, ψάρια, κεράσια, φράουλες, καρπούζια, αναψυκτικά, αλκοόλ, τσιγάρα, τσιμέντο, laptop κλπ. – όλα τα προϊόντα που υπάρχουν στον κόσμο, με εξαίρεση λίγα, ίσως π.χ. τα ευμεγέθη με εύκολη διακριτή γεωμετρία, πρέπει «κάπου» να περιέχονται - άρα η συσκευασία καταρχάς είναι ένας περιέκτης καταστάσεων (στερεών, υγρών, αέριων, γέλης και συνδυασμών) σε διάφορα περιβάλλοντα (εξωτερικές συνθήκες, ήλιος, αποθήκη, κατάψυξη κ.α.) (Robertson, 2016a)

A.8. Κοινωνίες, Πολιτισμός και Συσκευασίες - τα επίπεδα συσκευασίας

Ο W. Soroka αναφέρει πως το φαινόμενο της συσκευασίας έχει εξελιχθεί παράλληλα με την εξέλιξη των κοινωνιών και ότι από τα αρχαία χρόνια (βλ. **αρχαιολογικές ανασκαφές και ευρήματα π.χ. αμφορείς σε ναύαγια αρχαίων πλοίων κ.α.**) μέχρι σήμερα, ο κλάδος της συσκευασίας διαμορφώθηκε σύμφωνα με τις ανάγκες του εμπορίου, της αγοράς και του τρόπου ζωής των ανθρώπων της εποχής. (Soroka, 1999)

Σήμερα, η πώληση προϊόντων ικανοποιεί ανάγκες των καταναλωτών και οι συσκευασίες πρέπει να ικανοποιούν τις ανάγκες του προϊόντος προς πώληση. Ο καταναλωτισμός και η αγορά προϊόντων αποτελούν ένα δυναμικό κοινωνικό φαινόμενο που αντικατοπτρίζει τις ανάγκες, τις αξίες και διαχρονικά τις επιθυμίες μιας κοινωνίας. Η κατανάλωση πλέον σήμερα δεν περιορίζεται μόνο στην ικανοποίηση βασικών αναγκών, αλλά συνδέεται με την ταυτότητα, το κοινωνικό status και τις πολιτισμικές επιρροές. Οι διαφημίσεις, τα μέσα κοινωνικής δικτύωσης και οι τάσεις της αγοράς επηρεάζουν τις αγοραστικές αποφάσεις, ενώ παράλληλα **ο υπερκαταναλωτισμός έχει εγείρει ανησυχίες για τις περιβαλλοντικές και ηθικές του επιπτώσεις.**

Στον σύγχρονο κόσμο, η κατανάλωση έχει μεταμορφωθεί από μια οικονομική πράξη σε έναν τρόπο έκφρασης και συμμετοχής στο κοινωνικό γίνεσθαι και αυτό έχει σοβαρές συνέπειες τόσο κοινωνικά όσο και περιβαλλοντικά, καθώς με την αγορά οποιουδήποτε προϊόντος δημιουργείται τουλάχιστον ένα απόρριμμα – η συσκευασία του - και πολλές φορές μπορεί να πεταχτεί και το ίδιο το προϊόν πολύ άμεσα ή αργότερα...

Η επιλογή της κατάλληλης συσκευασίας εξαρτάται από το είδος του προϊόντος, τις ανάγκες αποθήκευσης και μεταφοράς, καθώς και τις απαιτήσεις της αγοράς και του περιβάλλοντος. Υπάρχουν διάφορα είδη συσκευασιών ανάλογα με τη χρήση, το υλικό και τη λειτουργικότητά τους και ο πίνακας 1, παρουσιάζει τη βασική κατηγοριοποίηση τους στα επίπεδα λειτουργίας.

Είδος Συσκευασίας	Περιγραφή	Παραδείγματα
Πρωτογενής (Primary Packaging)	Η συσκευασία που έρχεται σε άμεση επαφή με το προϊόν και το προστατεύει από εξωτερικούς παράγοντες.	Μπουκάλι νερού, Συσκευασία δημητριακών κ.α.
Δευτερογενής (Secondary Packaging)	Συγκεντρώνει πολλές πρωτογενείς συσκευασίες για διευκόλυνση της πώλησης, της αποθήκευσης και της μεταφοράς.	Πολυσυσκευασία αναψυκτικών (6-pack), Χαρτόκουτα γαλακτοκομικών προϊόντων κ.α.

Τριτογενής (Tertiary Packaging)	Χρησιμοποιείται για τη μεταφορά και αποθήκευση μεγάλων ποσοτήτων προϊόντων, παρέχοντας ανθεκτικότητα και προστασία.	Παλέτες με κουτιά προϊόντων, Stretch film (διαφανής μεμβράνη περιτύλιξης φορτίων), Κιβώτια μεταφοράς σε αποθήκες κ.α.
Τεταρτογενής (Quaternary Packaging)	Αναφέρεται σε συσκευασίες που διευκολύνουν τη διανομή μεγάλης κλίμακας, συνήθως για διεθνείς μεταφορές ή αυτοματοποιημένα logistics.	Containers για μεταφορά με πλοίο, Μεταλλικά κιβώτια για βαριά φορτία, Ειδικές θερμομονωτικές συσκευασίες για εξαγωγές τροφίμων κ.α.

Πίνακας 1 Είδη συσκευασιών

Ο “βασιλιάς” της δευτερογενούς συσκευασίας είναι το χαρτοκιβώτιο.

Α.9. Χάρτινες συσκευασίες και η διαδικασία της Ανακύκλωσης

Το χαρτί και το χαρτόνι είναι από τα πιο διαδεδομένα υλικά συσκευασίας λόγω της ανακυκλωσιμότητας και της ευκολίας επιστροφών και εκτυπώσεων. Υπάρχουν διάφοροι τύποι κιβωτίων και συσκευασιών από χαρτί, ανάλογα με τη χρήση τους, όπως δείχνει και ο πίνακας 2, κάτω:

Τύπος Συσκευασίας	Περιγραφή	Παράδειγμα χρήσεων
Κυματοειδές χαρτοκιβώτιο (Corrugated Box)	Αποτελείται από 3 ή περισσότερα στρώματα χαρτονιού με κυματοειδές φύλλο στο εσωτερικό για αντοχή.	Μεταφορά βαρέων προϊόντων (ηλεκτρονικά, τρόφιμα, ποτά, έπιπλα).
Χαρτοκιβώτιο folding (Folding Carton)	Λεπτό χαρτόνι που διπλώνει εύκολα.	Συσκευασίες δημητριακών, καλλυντικών, φαρμάκων, τσαγιού, παιχνιδιών.
Χαρτόκουτο τύπου "pizza box"	Ανθεκτικό χαρτόνι με ειδική επίστρωση που αντέχει στη λίπανση και την υγρασία.	Πίτσες, fast food και άλλα έτοιμα φαγητά.
Χαρτοσακούλες (Paper Bags)	Διατίθενται σε διάφορα μεγέθη και αντοχές (απλό χαρτί ή kraft).	Τρόφιμα, λιανικό εμπόριο, σακούλες δώρων.
Tetra Pak & Liquid Packaging Board (LPB)³	Πολυστρωματικό χαρτί με πλαστική και αλουμινένια επικάλυψη για διατήρηση υγρών.	Γάλα, χυμοί, σάλτσες, ποτά.
Μορφοποιημένος χαρτοπολτός (Molded Pulp Packaging)	Ανακυκλωμένο χαρτί σε συμπίεσμένη μορφή για προστασία προϊόντων.	Θήκες αυτών, προστατευτικά για μπουκάλια και ηλεκτρονικά.
Χαρτί περιτύλιγματος (Wrapping Paper)	Ελαφρύ χαρτί που χρησιμοποιείται για την προστασία προϊόντων.	Αρτοποιία, ρούχα, δώρα, κερωμένο χαρτί για τρόφιμα.

Πίνακας 2 Κυριότερα είδη χάρτινης συσκευασίας

³ Δεν ανακυκλώνονται τυπικά / συμβατικά, όπως και οποιοδήποτε πολυστρωματικό υλικό.

Η βιομηχανία της παραγωγής χάρτινης συσκευασίας είναι ο μεγαλύτερος κλάδος υλικών συσκευασίας και αποτελείται από πιο καθιερωμένες επιχειρήσεις, με προϊόντα τόσο χαρτιού όσο κυρίως πολύφυλλων χαρτοκιβωτίων διακίνησης (πάνω από το 75% της δραστηριότητας).

Τα χαρτοκιβώτια χρησιμοποιούνται ευρέως στη μεταφορά και αποθήκευση προϊόντων, προσφέροντας ανθεκτικότητα και προστασία. Επιπλέον, είναι ελαφριά, μειώνοντας το κόστος μεταφοράς και τις εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα σε σύγκριση με άλλες εναλλακτικές. Επιπρόσθετα, παράγονται εύκολα σε παραλλαγές ανάλογα με το προοριζόμενη χρήση. Στα είδη χάρτινων συσκευασιών υπάρχουν πολλά προϊόντα όπως χαρτοδίσκοι, χάρτινα stand / ειδικά προϊόντα, διαχωριστικά χαρτόκουτας κλπ. και για διάφορες χρήσεις όπως στις βιομηχανίες, το e-commerce, τον πρωτογενή τομέα με τα αγροτικά τελάρα κλπ.

Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των χαρτοκιβωτίων είναι η μεγάλη ευελιξία που προσφέρουν ως προς τις διαστάσεις, τον σχεδιασμό, τα γραφικά και τις εκτυπώσεις, καθώς και τη γεωμετρία της κατασκευής τους. Επιπλέον, η δυνατότητα επιλογής διαφορετικών τύπων χαρτιού, ανάλογα με την ποιότητα και το βάρος τους, επιτρέπει τη δημιουργία χαρτοκιβωτίων προσαρμοσμένων στις ανάγκες κάθε προϊόντος. Αυτή η μεγάλη ποικιλία επιλογών καθιστά τα χαρτοκιβώτια ιδανική λύση τόσο για τους παραγωγούς όσο και για τους τελικούς χρήστες - καταναλωτές, καθώς μπορούν να καλύψουν πλήρως τις απαιτήσεις προστασίας, αισθητικής και εμπορικής προβολής των προϊόντων.

Το κόστος συσκευασίας ανά προϊόν, σαν ποσοστό της τιμής πώλησης ποικίλει από 1% έως 40%, ενώ για κάποια προϊόντα όπως τα εμφιαλωμένα ποτά, τα αρώματα και τα αεροζόλ, η συσκευασία μπορεί να κοστίζει και περισσότερο από τα συστατικά του ίδιου του προϊόντος. Η ύπαρξη αυτών των προϊόντων εξαρτάται από την ίδια την συσκευασία. Αντίθετα σε άλλα προϊόντα, η συσκευασία – ειδικά η δευτερογενής - αποτελεί απλά το μέσο μεταφοράς και το σχετικό κόστος είναι πολύ χαμηλό. Το συνολικό κόστος της συσκευασίας εξαρτάται από το κόστος του υλικού και την μέθοδο παραγωγής του. Η δε επιλογή του υλικού, είναι άμεσα εξαρτώμενη από την προστασία που απαιτείται και τις απαιτήσεις της αγοράς. (Καναβούρας, 2015)

A.9.1. Η διαδικασία της ανακύκλωσης του χαρτιού (Paper Mill)

Η διαδικασία αυτή αφορά την παραγωγή χαρτιού μέσω ανακύκλωσης. Τα ανακτημένα χαρτιά - προερχόμενα από εμπόρους, ΚΔΑΥ ή εισαγωγές - συγκεντρώνονται στη χαρτοποιία και αποτελούν πλέον το απόθεμα πρώτων υλών. Σύμφωνα με την Οδηγία 2008/98/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου «για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών», τα χαρτιά αυτά δεν χαρακτηρίζονται πλέον ως αστικά απορρίμματα, αλλά ως ανακυκλώσιμες πρώτες ύλες χαρτιού. Τα παλαιά χαρτιά οδηγούνται συνήθως μέσω ταινιόδρομου σε δεξαμενή, όπου η ισχυρή

ανάδευση τα ‘αποδιοργανώνει’, δημιουργώντας τον χαρτοπολτό. Ακολουθούν στάδια καθαρισμού, κατά τα οποία ο χαρτοπολτός διέρχεται από εξειδικευμένο βιομηχανικό εξοπλισμό - όπως υδροκυκλώνες και κόσκινα - για την απομάκρυνση προσμίξεων.

Σε πολλές βιομηχανίες, ο πολτός περνά και από Μονάδα Απομελάνωσης. (*The Recycling Process - European Paper Recycling Council, n.d.*) Στη συνέχεια, ο πολτός κατευθύνεται προς τη Χαρτοποιητική Μηχανή, όπου μέσω των Κιβωτίων Ροής (Headboxes) στρώνεται σε ειδικά υφάσματα (wires) που επιτρέπουν τη διέλευση του νερού, συγκρατώντας όμως τις ίνες ώστε να σχηματιστεί ο νέος ιστός χαρτιού στο Υγρό Τμήμα (Wet Section).

Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται αρχικά αφυδάτωση μέσω αποστράγγισης σε διατάξεις υποπίεσης (vacuum boxes), ενώ τα επιμέρους στρώματα του χαρτιού ενώνονται, σχηματίζοντας πλέον ένα ενιαίο φύλλο. Στη συνέχεια, η αφυδάτωση ενισχύεται με τη βοήθεια πιεστηρίων και απορροφητικών πρεσών, οι οποίες απομακρύνουν περαιτέρω την υγρασία του χαρτιού, προετοιμάζοντάς το για το επόμενο στάδιο ξήρανσης. Ακολουθεί το Ξηρό Τμήμα (Dry Section), όπου το χαρτί περνά από θερμαινόμενους κυλίνδρους για να ολοκληρωθεί η ξήρασή του, πριν τυλιχθεί σε μεγάλους κυλίνδρους (reels). Τέλος, στην επόμενη φάση της παραγωγής, στη ρολοκοπτική φάση, το χαρτί κόβεται στις επιθυμητές διαστάσεις και μορφές, σύμφωνα με τις προδιαγραφές και τις ανάγκες του πελάτη.

Η ανακύκλωση είναι μια ιδιαίτερα ενεργοβόρα δραστηριότητα κι έτσι τα τελευταία χρόνια, το ιδιαίτερα αυξημένο ενεργειακό κόστος για την ανακύκλωση χαρτιών, αποτελεί έναν ιδιαίτερα επιβαρυντικό παράγοντα που οι ελληνικές βιομηχανίες δυσκολεύονται πάρα πολύ να αντιμετωπίσουν - πέρα από τη δυσκολία μετάβασης σε Πράσινη Ενέργεια.

Το αυξημένο ενεργειακό κόστος σχετίζεται με τη τιμή της κιλοβατώρας και την διασύνδεση αυτής με τις σχετιζόμενες συνδεδεμένες χρεώσεις στους λογαριασμούς αλλά κυρίως από την υψηλή τιμή καθορισμού της από το Χρηματιστήριο της Ενέργειας. Το ενεργειακό κόστος αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες στη βιομηχανία χαρτιού, καθώς η διαδικασία παραγωγής - από την προετοιμασία του χαρτοπολτού έως την ξήρανση του χαρτιού - είναι ιδιαίτερα ενεργοβόρα. Το μεγαλύτερο μέρος της κατανάλωσης ενέργειας εντοπίζεται στο Ξηρό Τμήμα της Χαρτοποιητικής Μηχανής, όπου απαιτούνται μεγάλες ποσότητες θερμότητας για την απομάκρυνση της υπολειπόμενης υγρασίας από το χαρτί. Παράλληλα, σημαντική κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας απαιτείται για τη λειτουργία κινητήρων, αντλιών, συστημάτων κενού και αυτοματισμών. Το σύνολο της ενέργειας (θερμικής και ηλεκτρικής) αντιπροσωπεύει ένα μεγάλο ποσοστό (~ 30%) του συνολικού κόστους παραγωγής. (*Net Zero: How the Paper Industry Can Help the EU Go Carbon Neutral by 2050, n.d.*)

Το ανακυκλωμένο χαρτί εξακολουθεί να παρέχει τα πλεονεκτήματα της χάρτινης συσκευασίας που αναφέρθηκαν προηγουμένως, προσφέροντας οικολογικά οφέλη και μειώνοντας το περιβαλλοντικό αποτύπωμα σε σχέση με τις συσκευασίες από πρωτογενές χαρτί (kraft paper) που παράγεται από ξυλοπολυτό δέντρων. Επιπλέον, η χρήση ανακυκλωμένου χαρτιού για την παραγωγή χαρτοκιβωτίων διατηρεί το χαμηλότερο οικονομικό κόστος σε σύγκριση με τα πρωτογενή χαρτιά, παρά το γεγονός ότι ποιοτικά μπορεί να υστερεί σε ορισμένες ιδιότητες όπως αντοχή και λευκότητα.

Α.9.2. Κιβωτοποιία (Converting plant)

Τα παραγόμενα ρολά χαρτιών αποτελούν τη πρώτη ύλη για τη δημιουργία χαρτοκιβωτίων στις κιβωτοποιίες. Η παραγωγή χαρτοκιβωτίων πραγματοποιείται στις μονάδες μεταποίησης χαρτιού, γνωστές ως *converting plants*, όπου τα ρολά ή τα φύλλα κυματοειδούς χαρτονιού μετατρέπονται σε τελικά προϊόντα συσκευασίας. Η διαδικασία περιλαμβάνει τη δημιουργία κύματος στα χαρτιά fluting και τη κόλληση τους με liners και στάδια όπως η κοπή, η χάραξη, η διαμόρφωση και η συγκόλληση των χαρτονιών, ώστε να δημιουργηθούν τα επιθυμητά σχήματα και διαστάσεις κιβωτίων.

Παράλληλα, εφαρμόζονται εκτυπώσεις και γραφικά ή επεξεργασίες επιφανείας για την εμπορική ταυτότητα του προϊόντος. Μια κατηγοριοποίηση που σχετίζεται με τα χαρτοκιβώτια με κυματοειδές χαρτιά είναι η εξής:

Είδος	Εικόνα	Περιγραφή	Κύριες Χρήσεις
Single Wall Box (SWB)		Αποτελείται από ένα στρώμα κυματοειδούς χαρτονιού ανάμεσα σε δύο επίπεδα φύλλα χαρτιού.	Ελαφριά αντικείμενα, e-commerce, μεταφορά τροφίμων.
Double Wall Box (DWB)		Δύο στρώματα κυματοειδούς χαρτονιού για μεγαλύτερη αντοχή.	Μεταφορά βαρέων προϊόντων, βιομηχανικές εφαρμογές.
Triple Wall Box (TWB)		Τρία στρώματα κυματοειδούς χαρτονιού, πολύ ανθεκτικό.	Μεταφορά εξαιρετικά βαριών αντικειμένων, logistics.

Πίνακας 3 Χαρτοκιβώτια SWB, DWB, TWB

Οι σύγχρονες μονάδες χρησιμοποιούν αυτοματοποιημένες γραμμές παραγωγής και τεχνολογίες υψηλής ακρίβειας, που εξασφαλίζουν ομοιομορφία, ποιότητα και βελτιστοποίηση πρώτων υλών. Το τελικό προϊόν, μετά τον ποιοτικό έλεγχο, συσκευάζεται και αποστέλλεται στους πελάτες για χρήση σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας και του εμπορίου.

B' Μέρος – Συσκευασίες και προκλήσεις ποιότητας & βιωσιμότητας

B.1. Βιώσιμη συσκευασία

Η βιώσιμη συσκευασία αναφέρεται στη σχεδίαση και χρήση συσκευασιών που έχουν ελάχιστο περιβαλλοντικό αντίκτυπο καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους. Στόχος της είναι η μείωση της σπατάλης πόρων, η ελαχιστοποίηση των αποβλήτων και η προώθηση της κυκλικής οικονομίας. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται με τη χρήση ανακυκλώσιμων ή βιοδιασπώμενων υλικών (π.χ. χαρτί, βιοπλαστικά, ανακυκλωμένο γυαλί κ.α.) όταν η παραγωγή τους γίνεται με μείωση της κατανάλωσης πρώτων υλών και ενεργειακής δαπάνης, καθώς και μεταξύ άλλων στο επίπεδο σχεδιασμού έχει προβλεφθεί η επαναχρησιμοποίηση ή ανακύκλωση στο τέλος της ζωής της.

Σύμφωνα με τον οργανισμό “*Sustainable Packaging Coalition*” η βιώσιμη συσκευασία θα πρέπει να αποτελείται από υλικά ασφαλή και μη τοξικά σε όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής της, να σχεδιάζεται με στόχο τη βελτιστοποίηση της χρήσης υλικών και ενέργειας, συμβάλλοντας στη μείωση της σπατάλης πόρων και να ανακτάται αποτελεσματικά και να εντάσσεται σε βιολογικούς ή βιομηχανικούς κύκλους κλειστών συστημάτων, υποστηρίζοντας την κυκλική οικονομία. (*Definition of Sustainable Packaging I. A Vision for Sustainable Packaging The Sustainable Packaging Coalition*® (SPC), a Project of GreenBlue®, n.d.)

Η βιώσιμη συσκευασία διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος της βιομηχανίας και στην προώθηση μιας κυκλικής οικονομίας. Με τη χρήση ανακυκλώσιμων, βιοδιασπώμενων και επαναχρησιμοποιούμενων υλικών, μειώνεται η παραγωγή αποβλήτων και η κατανάλωση φυσικών πόρων. Παράλληλα, οι επιχειρήσεις που επενδύουν σε οικολογικές συσκευασίες ενισχύουν τη φήμη τους, προσελκύουν περιβαλλοντικά συνειδητοποιημένους καταναλωτές και συμμορφώνονται με αυστηρότερους κανονισμούς βιωσιμότητας. Επιπλέον, η βιώσιμη συσκευασία συμβάλλει στη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, στη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης και στην προστασία των οικοσυστημάτων από τη ρύπανση που προκαλείται από τα μη ανακυκλώσιμα υλικά. (W. Liu et al., 2023)

Μια ποιοτική μελέτη με 60 συμμετέχοντες διερεύνησε τις απόψεις των καταναλωτών σχετικά με τα βιώσιμα υλικά συσκευασίας από χαρτί μέσω συνεδριών (*focus groups*). Οι συμμετέχοντες εξέφρασαν ανησυχίες για την υπερβολική χρήση πλαστικού και τη σπατάλη υλικών, ενώ η τιμή και η ποιότητα αναδείχθηκαν ως κύριοι παράγοντες πρόθεσης αγοράς. Παρότι εκτίμησαν τη βιώσιμη φύση των πρωτότυπων χάρτινων συσκευασιών, δεν ήταν πρόθυμοι να πληρώσουν περισσότερο. Το βασικό μήνυμα της μελέτης συνοψίστηκε στις αρχές των “3R” “REDUCE-REUSE-RECYCLE” που πρέπει να καθοδηγούν τον σχεδιασμό βιώσιμων συσκευασιών. (Oloyede & Lignou, 2021)

B.2. Ιδιαίτερα θέματα στη χάρτινη συσκευασία

Ενώ η βιώσιμη συσκευασία αποτελεί βασικό στόχο τόσο για τη σύγχρονη βιομηχανία συσκευασιών όσο και για την Ευρωπαϊκή Ένωση, αλλά και για τους ίδιους τους καταναλωτές, η επίτευξή της προϋποθέτει ισορροπία μεταξύ περιβαλλοντικής υπευθυνότητας, λειτουργικότητας και οικονομικής αποδοτικότητας. Σε ότι αφορά την ανακύκλωση των χάρτινων συσκευασιών, τα παρακάτω αποτελούν ιδιάζοντες ανασταλτικοί παράγοντες στην δημιουργία βιώσιμων και ποιοτικών συσκευασιών από το ανακυκλωμένο χαρτί.

B.3. Χημικές ουσίες στην παραγωγή χαρτιών

Στην παραγωγική διαδικασία των ανακυκλωμένων χαρτιών η χρήση διαφόρων χημικών ουσιών είναι αναγκαστική, είτε αφορούν τη βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων χαρτιού (π.χ. χρώμα, αδιαβροχοποίηση κλπ.) είτε για τη βελτίωση της απόδοσης της ίδιας της παραγωγικής διαδικασίας (π.χ. χημικά συγκράτησης ινών κ.α.) και είναι αρκετές οι ουσίες που εμπεριέχονται σε αυτά τα εμπορικά βιομηχανικά προϊόντα.

Συχνά, οι χημικές ουσίες που μπορεί να υπάρχουν στο ανακυκλωμένο χαρτί προέρχονται από εμπορικά σκευάσματα τα οποία είτε έχουν ήδη ελεγχθεί από εξειδικευμένα εργαστήρια είτε διαθέτουν πιστοποιήσεις καταλληλότητας πριν από τη χρήση τους π.χ. FDA-approved.

Εκτός όμως από κάποια χημικά που χρησιμοποιούνται στη χαρτοποιία, το ίδιο συμβαίνει και στο επόμενο στάδιο, στη μεταποίηση του χαρτιού σε χαρτοκιβώτια, στις κιβωτοποιίες – εκεί ιδιαίτερη κατηγορία χημικών αποτελούν τα μελάνια των χρωμάτων και βερνίκια των γραφικών εκτυπώσεων.

B.4. Χημικές ουσίες - υπολείμματα στις πρώτες ύλες

Σημαντικότερα όμως από τα χημικά που χρησιμοποιούνται στη παραγωγική διαδικασίας στην ανακύκλωση του χαρτιού είναι ότι τα ίδια τα χάρτινα απόβλητα που ανακυκλώνονται έχουν κι αυτά προηγουμένως επεξεργαστεί / μεταποιηθεί και εκτυπωθεί με χρήση επιπρόσθετων χημικών ουσιών (π.χ. χρώματα, λευκαντικοί παράγοντες κ.α.). Επιπρόσθετα, ως υλικά που βρισκόταν στο τέλος της ζωής τους και ανακτήθηκαν – σίγουρα προηγουμένως περιείχαν ένα «προϊόν».

Το προϊόν αυτό μπορεί να περιείχε κάποια χημική ουσία, να είχε μέσα ένα ηλεκτρονικό εξάρτημα, μπαταρίες κλπ. και γενικά οποιαδήποτε χημική ουσία που μπορεί να επιμόλυνε την συσκευασία πριν την ανάκτηση της. Σε αυτή τη κατηγορία χημικών ουσιών, είναι πιο δύσκολο να ταυτοποιηθεί κάποια ουσία που μπορεί να βρίσκεται στο χαρτί συσκευασίας κι αυτό διότι είναι άγνωστο το τι περιείχε η χάρτινη συσκευασία προηγουμένως!

B.5. Χημικές ουσίες από την ανάμιξη Α΄ Υλών

Η ανάμιξη των χάρτινων συσκευασιών με άλλα ρεύματα ανακύκλωσης αλλά και μη-ανακυκλώσιμα υλικά εμπεριέχει επίσης την περίπτωση της “μετανάστευσης” χημικών ουσιών από το ένα υλικό στο άλλο. Ειδικά στη περίπτωση συνύπαρξης χαρτιού – πλαστικού ή άλλου συνδυασμού χαρτιού με κάποιο υλικό, τότε πλέον οι χημικές ουσίες που εμπεριέχονται σε κάποιο ποσοστό επί του χάρτινου απορρίμματος είναι άγνωστος και ως προς τις ουσίες αυτές αλλά και ως προς την εμπεριεχόμενη ποσότητα αυτών των χημικών ουσιών. Επίσης, τα μολυσμένα ή υγρά χαρτιά, ιδίως από τρόφιμα ή υγειονομικά απόβλητα, ενδέχεται να περιέχουν μικροβιακούς ή χημικούς ρύπους που δημιουργούν ανθυγιεινές συνθήκες εργασίας και δυνητικούς κινδύνους επιμόλυνσης του παραγόμενου χαρτοπολτού.

B.6. NIAS (Non-Intentionally Added Substances)

Τέλος, υπάρχει και η ιδιαίτερη περίπτωση των NIAS (Non-intentionally added substances) που είναι χημικές ουσίες που υπάρχουν σε ένα ‘Υλικό’ ή ‘Αντικείμενο’ σε επαφή με τρόφιμα (Food Contact Material ή Food Contact Article, FCM ή FCA), αλλά δεν έχουν προστεθεί σκόπιμα για κάποιο τεχνικό λόγο κατά τη παραγωγή. Ο όρος NIAS εισήχθη αρχικά για τα πλαστικά υλικά σε επαφή με τρόφιμα, στον Κανονισμό (ΕΕ) αριθ. 10/2011. Ωστόσο, οι NIAS δεν περιορίζονται στα πλαστικά, αλλά εμφανίζονται και σε όλα τα άλλα μη πλαστικά υλικά σε επαφή με τρόφιμα και η πλήρης κατανόηση και ο έλεγχος αυτών των διαδικασιών είναι πολύ δύσκολος.



Εικόνα 7 NIAS κατηγοριοποίηση

Πηγή εικόνας: <https://foodpackagingforum.org/resources/background-articles/non-intentionally-added-substances-nias>

Οι NIAS προέρχονται από διάφορες πηγές και μπορούν να ταξινομηθούν σε παράγωγα προϊόντα, προϊόντα αποδόμησης και ρυπαντές. Τα παράγωγα προϊόντα σχηματίζονται συχνά κατά την παραγωγή των αρχικών ουσιών και στα επόμενα στάδια κατεργασίας, ενώ η πολυμερισμένη μορφή αυτών μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα αποδόμησης. Οι ρυπαντές μπορεί να έχουν πολύ διαφορετικές προελεύσεις: οι αρχικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή των FCM συχνά περιέχουν προσμίξεις ή περιβαλλοντικούς ρύπους, που μπορεί να παραμείνουν στο τελικό προϊόν· επίσης, η επεξεργασία και η ανακύκλωση μπορούν να εισαγάγουν επιπλέον ρυπαντές στα υλικά και

αντικείμενα σε επαφή με τρόφιμα. (*Non-Intentionally Added Substances (NIAS) / Food Packaging Forum*, n.d.)

B.6.1. Πολυμερισμός και Οξείδωση

Ο πολυμερισμός (πλαστικά υλικά) αναφέρεται στη δημιουργία ελαττωματικών ή ανολοκλήρωτων εσωτερικών αλυσίδων (ολιγομερών) λόγω ατελών διεργασιών παραγωγής, π.χ. «κύκλοι ολιγομερών» που δεν ενσωματώθηκαν πλήρως στο τελικό υλικό αλλά παραμένουν ως υπολείμματα ή ένθετα στοιχεία.

Η οξείδωση είναι ένας τύπος αποδόμησης κατά την οποία υλικά επαφής με τρόφιμα, όπως χαρτί/χαρτόνι με επικαλύψεις, εκτυπώσεις ή κόλλες, υποβάλλονται σε αντίδραση με οξυγόνο, θερμότητα ή/και υγρασία, προκαλώντας σχηματισμό προϊόντων αποδόμησης (π.χ. υπεροξειδία, αιθέρες, οξέα) που εντάσσονται στα NIAS.

Το πεδίο αυτό είναι ιδιαίτερα θολό και περίπλοκο ακόμη και σήμερα, καθώς μερικές ουσίες εντάσσονται ως NIAS και άλλες όχι, σύμφωνα με τις γνωμοδοτήσεις της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) που αναφέρονται στον Ενωσιακό Κατάλογο του Κανονισμού για τα Πλαστικά. (*U.S. and EU Approaches to Defining and Evaluating Impurities and NIAS in Food Contact Materials / Food Safety*, n.d.)

B.7. Μη-ανακυκλώσιμα υλικά και τρόφιμα

Καθώς ήδη έχει αυξηθεί το εύρος των χρήσεων του χαρτιού ως υλικό, το χαρτί έρχεται ακόμη περισσότερο σε επαφή με τρόφιμα (π.χ. φρούτα με φλούδα, ξηρούς καρπούς με φλοιό κλπ.) αλλά και κάποιοι ειδικοί τύποι χαρτιών που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα έτοιμου φαγητού - ιδιαίτερα τα greasproof χαρτιά που χρησιμοποιούνται με έτοιμα φαγητά (π.χ. τυρόπιτες και σφολιάτες γενικά, πίτες, σουβλάκια, γλυκά κ.α.). Είτε αυτά τα χαρτιά, είτε ο συνδυασμός υλικών π.χ. χαρτί και φιλμ PE (που λειτουργεί ως “barrier” για το περιορισμό της μικροβιακής επιμόλυνσης) χρησιμοποιούνται στις περιπτώσεις όπου το χαρτί έρχεται σε επαφή με τρόφιμα – **δημιουργώντας όμως έτσι μη-ανακυκλώσιμες συσκευασίες.**

Υπάρχει μεγάλο ποσοστό υλικών όπου το χαρτί έχει επενδυθεί / συνυπάρχει / αποτελεί τμήμα ή εμπεριέχει άλλα μη-χάρτινα υλικά π.χ. ντοσιέ, laminated papers, κ.α. Η ύπαρξη πολλών μη-ανακυκλώσιμων συσκευασιών π.χ. ποτήρια από καφετέριες, χυμοί, γάλατα και συσκευασίες TETRAPAK, πολυσυσκευασίες με δυσκολία διαχωρισμού των επιμέρους υλικών, δίσκοι και κουτιά ζαχαροπλαστείου που περιέχουν φιλμ αλουμινίου ή/και πλαστικά φιλμ και πολλά άλλα κοινώς παρεννοημένα μη-ανακυκλώσιμα υλικά που βρίσκονται μέσα στους μπλε κάδους συνηγορεί στο

γεγονός ότι οι Βιομηχανίες συνεχίζουν και προτιμούν να χρησιμοποιούν συσκευασίες οι οποίες δεν ανακυκλώνονται! Με αυτή τη πρακτική τους «διασφαλίζουν» την ασφάλεια της υγείας των καταναλωτών χωρίς να θέτουν σε κίνδυνο το ίδιο τους το προϊόν από μια συσκευασία που πιθανώς να είναι φιλικότερη προς το περιβάλλον / ανακυκλώσιμη αλλά να μην καλύπτει άλλες από τις λειτουργικές παραμέτρους και κυρίως τη προστασία του ίδιου του προϊόντος. Ο πίνακας κάτω δίνει επιγραμματικά τα χαρακτηριστικά μιας συσκευασίας σύμφωνα με τον Gordon L. Robertson.

Λειτουργία	Περιγραφή
1. Προστασία του προϊόντος	Προστατεύει από φυσικές φθορές (πτώσεις, χτυπήματα, πίεση).
	Διατηρεί την ποιότητα του προϊόντος από εξωτερικούς παράγοντες (υγρασία, φως, αέρας).
	Παρέχει ασφάλεια από μόλυνση, ειδικά στα τρόφιμα και τα φαρμακευτικά προϊόντα.
2. Διευκόλυνση της μεταφοράς και αποθήκευσης	Επιτρέπει την εύκολη μεταφορά και στοίβαξη των προϊόντων.
	Διευκολύνει τη διαχείριση των αποθεμάτων στις αποθήκες και τα καταστήματα.
3. Ενημέρωση και επικοινωνία	Παρέχει πληροφορίες για το προϊόν, όπως συστατικά, τρόπος χρήσης, ημερομηνία λήξης.
	Περιλαμβάνει οδηγίες ασφαλείας και προειδοποιήσεις.
	Διευκολύνει τη σωστή επιλογή από τον καταναλωτή.
4. Προσέλκυση καταναλωτών και μάρκετινγκ	Η αισθητική της συσκευασίας επηρεάζει την απόφαση αγοράς.
	Δίνει ταυτότητα στο προϊόν και ενισχύει το brand name.
	Χρησιμοποιείται για προωθητικούς σκοπούς, όπως εκπτώσεις και προσφορές.

Πίνακας 4 Βασικές λειτουργίες συσκευασιών

Ο ίδιος, στο βιβλίο του *Food Packaging: Principles and Practice*, αναφέρει ότι η συσκευασία ενός προϊόντος αλληλοεπιδρά με τρία διαφορετικά περιβάλλοντα και υπογραμμίζει ότι μια επιτυχημένη συσκευασία πρέπει να λαμβάνει υπόψη και τα τρία αυτά περιβάλλοντα, ώστε να εξασφαλίζει την προστασία, τη λειτουργικότητα και την εμπορική της αξία. (Robertson, 2016b) Αυτά είναι:

Περιβάλλον	Περιγραφή	Παράδειγμα
Το φυσικό περιβάλλον	Αφορά τις φυσικές συνθήκες που μπορεί να επηρεάσουν το προϊόν κατά τη μεταφορά, την αποθήκευση και τη χρήση.	<ul style="list-style-type: none"> Μηχανικές καταπονήσεις (κραδασμοί, πτώσεις, συμπίεσεις). Κλιματικές συνθήκες (υγρασία, θερμοκρασία, ηλιακή ακτινοβολία). Επαφή με χημικές ουσίες ή ατμοσφαιρικούς ρύπους.
Το βιολογικό περιβάλλον	Αναφέρεται στην προστασία του προϊόντος από βιολογικούς	<ul style="list-style-type: none"> Μικροοργανισμούς (βακτήρια, μύκητες, μούχλα).

	παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την ποιότητα και την ασφάλειά του.	<ul style="list-style-type: none"> • Έντομα και παράσιτα που μπορεί να επιμολύνουν το προϊόν. • Βιολογικές αλλαγές (π.χ. οξείδωση, αλλοίωση τροφίμων).
Το ανθρώπινο περιβάλλον	Αφορά τον τρόπο με τον οποίο οι άνθρωποι αλληλεπιδρούν με τη συσκευασία.	<ul style="list-style-type: none"> • Ευκολία στη χρήση (άνοιγμα, επανασφράγιση, μεταφορά). • Ενημέρωση του καταναλωτή (ετικέτες, οδηγίες χρήσης, προειδοποιήσεις). • Ελκυστικότητα και μάρκετινγκ, καθώς η εμφάνιση της συσκευασίας επηρεάζει την αγοραστική απόφαση.

Πίνακας 5 Τα τρία περιβάλλοντα μιας συσκευασίας

B.7.1. Οι Βιομηχανίες προτιμούν...

Υπάρχουν αρκετοί λόγοι για τους οποίους οι βιομηχανίες εξακολουθούν να επιμένουν στη χρήση μη ανακυκλώσιμων συσκευασιών, παρά τη διαθεσιμότητα βιώσιμων εναλλακτικών:

- 1) **Κόστος παραγωγής και πρώτων υλών:** Οι μη ανακυκλώσιμες συσκευασίες (όπως πολυστρωματικά υλικά /πλαστικά ή σύνθετα υλικά κ.α.) είναι συχνά φθηνότερες στην παραγωγή και απαιτούν λιγότερη τεχνολογική επένδυση σε εξοπλισμό ή διαδικασίες.
- 2) **Τεχνική απόδοση και προστασία προϊόντος:** Ορισμένα προϊόντα - ιδίως τρόφιμα, φάρμακα ή καλλυντικά - χρειάζονται υψηλό φραγμό (barrier) σε υγρασία, φως ή οξυγόνο. Οι συμβατικές μη ανακυκλώσιμες συσκευασίες παρέχουν καλύτερη διάρκεια ζωής και σταθερότητα ποιότητας.
- 3) **Έλλειψη διαθέσιμων βιώσιμων εναλλακτικών:** Οι ανακυκλώσιμες ή βιοδιασπώμενες λύσεις δεν είναι πάντα τεχνικά ισοδύναμες ή διαθέσιμες σε επαρκείς ποσότητες και σταθερή ποιότητα για βιομηχανική παραγωγή μεγάλης κλίμακας.
- 4) **Κανονιστικές και πιστοποιητικές προκλήσεις:** Οι νέες βιώσιμες συσκευασίες χρειάζονται πιστοποιήσεις ασφάλειας τροφίμων (π.χ. για μετανάστευση ουσιών) και συμμόρφωση με αυστηρά πρότυπα επαφής με τρόφιμα, κάτι που συνεπάγεται χρονοβόρες και δαπανηρές διαδικασίες.
- 5) **Καταναλωτικές προσδοκίες και εμφάνιση προϊόντος:** Πολλοί καταναλωτές εξακολουθούν να δίνουν βαρύτητα στην αισθητική, διαφάνεια ή στιλπνότητα της συσκευασίας - χαρακτηριστικά που επιτυγχάνονται πιο εύκολα με σύνθετα ή πλαστικά υλικά.
- 6) **Έλλειψη υποδομών ανακύκλωσης:** Ακόμα και βιώσιμες συσκευασίες μπορεί να μην ανακυκλώνονται στην πράξη, λόγω ανεπαρκούς διαλογής στην πηγή ή απουσίας υποδομών για συγκεκριμένους τύπους υλικών (π.χ. βιοπλαστικά). (THE GLOBAL COMMITMENT 2022 PROGRESS REPORT / 2, n.d.)

B.8. Θέματα Ποιότητας σε Πρώτες Ύλες και Τελικά Προϊόντα

Η απόρριψη συσκευασιών και η δημιουργία αποβλήτων συσκευασίας αποτελούν σημαντική περιβαλλοντική πρόκληση στη σύγχρονη κοινωνία αφού καθημερινά, τεράστιες ποσότητες πλαστικού, χαρτιού, μετάλλου και γυαλιού καταλήγουν σε χωματερές ή στο φυσικό περιβάλλον, συμβάλλοντας στη ρύπανση και την κλιματική αλλαγή.

Αν και η ανακύκλωση και η επαναχρησιμοποίηση μπορούν να μειώσουν τις αρνητικές επιπτώσεις, εντούτοις πολλοί τύποι συσκευασιών παραμένουν μη βιοδιασπώμενοι ή δύσκολα ανακυκλώσιμοι. Ακόμα όμως και στο χαρτί συσκευασίας το πλέον διαδεδομένο υλικό ανάκτησης και ανακύκλωσης υπάρχουν σοβαρά θέματα όπως π.χ. το ότι δεν υπάρχουν προδιαγραφές στο παλαιό χαρτί που ανακτάται προς ανακύκλωση είτε από τους ‘Μπλε Κάδους’ μέσω ΚΔΑΥ, είτε από τους αδειοδοτημένους εμπόρους παλαιού χαρτιού - παρά το κατευθυντήριο έγγραφο EN 643.

Κάθε φορτίο ανακτημένων χαρτιών είναι διαφορετικής σύστασης από οποιαδήποτε άλλο, ως προς τη σύσταση ομοειδών χαρτιών και τις επιμιξίες του με άλλα χάρτινα προϊόντα (π.χ. καφέ χαρτιά, χαρτοκιβώτια, λευκά χαρτιά, χαρτιά γραφής, περιοδικά, βιβλία, άλλα ελαφριά χαρτιά, εφημερίδες, τιμολόγια, διαφημιστικά, εκτυπωμένα A4 κλπ.).

Επίσης, όλα τα φορτία διαφέρουν κι ως προς τη περιεχόμενη υγρασία τους και κυρίως τις επιμιξίες τους με μη-χάρτινες ύλες (π.χ. πλαστικά, νάιλον, γυαλιά, μέταλλα, χρώματα και αδρανή υλικά, φελιζόλ, υφάσματα, κ.α.), αλλά και οποιοδήποτε μη-χάρτινο υλικό που μπορεί να βρεθεί στη ροή της ανακύκλωσης του χαρτιού, κυρίως τα πλαστικά υλικά - λόγο προβλημάτων στη «Διαλογή στη Πηγή».

Το προηγούμενο αποτελεί ιδιαίτερο πρόβλημα στις χαρτοποιίες καθώς οι πρώτες ύλες που εμπεριέχουν όλα αυτά υλικά και δεν είναι χαρτί είναι δύσκολο να απομακρυνθούν αποτελεσματικά και προκαλούν ζημιές στον μηχανολογικό εξοπλισμό (σωληνώσεις, αντλίες, κόσκινα κ.α.).

Αυτά τα προβλήματα συσσωρευτικά προκαλούν εκτενή σταματήματα και πέρα από το κόστος επισκευών και αντικαταστάσεων υπάρχει και ο νεκρός χρόνος παραγωγής. Επιπρόσθετα, ένα σημαντικό θέμα της ανακύκλωσης του χαρτιού είναι το εξής: **Μεγάλο ποσοστό των χάρτινων υλικών που ανακυκλώνονται έχουν ήδη ανακυκλωθεί ξανά.**

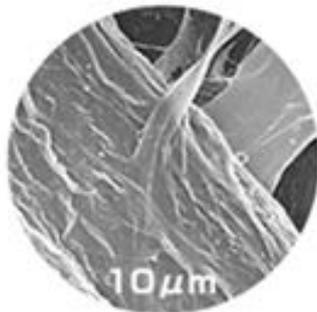
B.8.1.Μήκος ινών

Στα ανακυκλωμένα χαρτιά δεν μπορούμε να γνωρίζουμε το πόσες φορές έχουν ανακυκλωθεί αλλά γνωρίζουμε ότι σε κάθε διαδικασία οι ίνες του χαρτιού έχουν γίνει κοντύτερες και πιο αδύναμες, αυτό έχει ως συνέπεια τα ανακυκλωμένα χαρτιά να υστερούν ποιοτικώς έναντι των πρωτογενών.

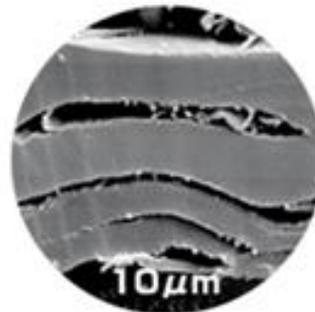
Πόσες φορές μπορεί να ανακυκλωθεί ένα χαρτί;

Μετά από 5 - 7 κύκλους ανακύκλωσης του ίδιου χαρτιού, οι ίνες του γίνονται πολύ κοντές για να προσκολληθούν μεταξύ τους και να δημιουργήσουν ένα στιβαρό νέο ιστό (paper web). Σε αυτό το σημείο, οι ίνες του χαρτιού εκτός από κοντύτερες έχουν και σπασίματα και δεν μπορούν πλέον να ενωθούν αποτελεσματικά, έτσι το χαρτί που παράγεται έχει χαμηλή μηχανική αντοχή και μειωμένα γενικά ποιοτικά χαρακτηριστικά. (Deshwal et al., 2019; Ervasti et al., 2016)

Virgin fibers

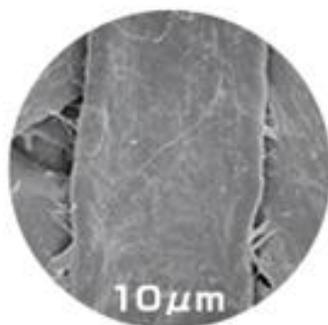


Fiber surface has a number of folds and fibers can be tightly entangled with each other. Therefore, high strength paper can be produced.

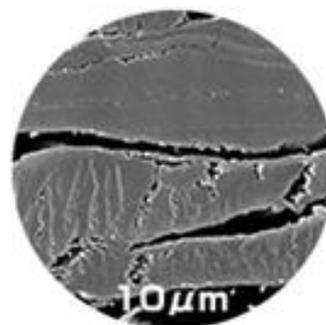


There is no crack on the section of fiber and fibers have high strength. Therefore, high-quality and tear-resistant paper can be produced.

Recycled fibers



Since folds on fiber surface are worn out due to rubbing between fibers when recycled, fibers can not be easily entangled with each other. Therefore, strength of recycled paper tends to diminish.



Ο βασικός λόγος που τα πρωτογενή χαρτιά υπερτερούν έναντι των ανακυκλωμένων είναι η διαφορά στην ποιότητα των ινών. Ο παρθένος χαρτοπολτός (ειδικά από μαλακό ξύλο kraft) περιέχει μακριές, άθικτες ίνες, της τάξης των ~2,3 mm με μέσο σταθμισμένο μήκος. Οι ίνες ανακυκλωμένου πολτού OCC⁴ έχουν περάσει από έναν ή περισσότερους κύκλους χρήσης και πολτοποίησης και οι μελέτες δείχνουν ότι είναι περίπου δύο φορές μικρότερες κατά μέσο όρο από τις παρθένες ίνες από την ίδια πηγή, δηλαδή, οι ίνες παρθένου μαλακού ξύλου έχουν μήκος ~2300 μm έναντι των ανακυκλωμένων ινών OCC μήκους ~1150 μm. Οι κοντύτερες ίνες μειώνουν την αντοχή του χαρτιού επειδή παρουσιάζουν λιγότερα σημεία σύνδεσης ινών-ινών και δημιουργούν ένα λιγότερο 'μπερδεμένο' δίκτυο. (Małachowska et al., 2023)

B.8.2 Μικροινίδια (Fines)

Ο ανακυκλωμένος πολτός περιέχει επίσης **μεγαλύτερο ποσοστό λεπτών ινών (μικροσκοπικά θραύσματα ινών < 0,2 mm) γνωστά ως μικροινίδια (fines)**. Η μικροσκοπική ανάλυση δείχνει ότι οι δευτερογενείς (ανακυκλωμένοι) πολτοί έχουν ασύγκριτα υψηλότερη περιεκτικότητα σε αυτά τα λεπτά σωματίδια σε σχέση με τους παρθένους πολτούς. Αυτά τα λεπτά σωματίδια μπορούν να γεμίσουν τη δομή του φύλλου και να βελτιώσουν την απαλότητα, αλλά μειώνουν γενικά την αντοχή του χαρτιού στο σκίσιμο και την αναδίπλωση. (Małachowska et al., 2023)

B.8.3. Καθαρότητα πολτού - Λειτουργικές και Ποιοτικές Προκλήσεις

Ο παρθένος χαρτοπολτός αποτελεί εξαιρετικά καθαρή μορφή κυτταρίνης - ιδιαίτερα ο χαρτοπολτός kraft, από τον οποίο έχουν αφαιρεθεί σχεδόν πλήρως η λιγνίνη και τα εκχυλίσματα, χωρίς να περιέχει ουσιαστικά καθόλου ορυκτά συστατικά. Αντίθετα, οι ανακυκλωμένες ίνες περιέχουν ρύπους που προέρχονται από την προηγούμενη χρήση τους, όπως μελάνια, κόλλες, αυτοκόλλητες ταινίες, υλικά πλήρωσης, επιστρώσεις και σκόνη. Παρά τις διεργασίες καθαρισμού κατά την ανακύκλωση, οι ρύποι αυτοί είναι δύσκολο να απομακρυνθούν πλήρως και συχνά παραμένουν στο χαρτοπολτό. Ως αποτέλεσμα, **τα ανακυκλωμένα χαρτιά παρουσιάζουν συνήθως υψηλότερη περιεκτικότητα σε τέφρα (ανόργανα υλικά λόγω πληρωτικών ή ρύπων) σε σύγκριση με τα παρθένα χαρτιά.**

Οι υπολειμματικοί ρύποι μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά τη δημιουργία του νέου ιστού του χαρτιού (π.χ. μελάνια ή θερμοκολλητικά υπολείμματα που παρεμποδίζουν την καθαρή επαφή των ινών μεταξύ τους), οδηγώντας σε αδύναμα σημεία ή ανομοιογένειες στο τελικό προϊόν. Επιπλέον, οι ρύποι αυτοί μπορούν να προκαλέσουν λειτουργικά προβλήματα στις χαρτοποιητικές μηχανές, όπως εναποθέσεις κολλωδών ουσιών ("*stickies*"), αυξάνοντας τις ανάγκες καθαρισμού και συντήρησης. Η

⁴ Old Corrugated Containers

ποιότητα των ανακυκλωμένων ινών μεταβάλλεται επίσης σημαντικά ανάλογα με την προέλευση του ανακτημένου χαρτιού, ενώ ο παρθένος χαρτοπολτός χαρακτηρίζεται από σταθερή ποιότητα και ομοιομορφία - στοιχεία που αντικατοπτρίζονται άμεσα στη συνοχή και εμφάνιση του τελικού χαρτιού.(Rahman et al., 2024; *Using Recycled Fiber Vs. Virgin Fibers - Challenges & Benefits* / Pulmac, n.d.)

B.8.4. Ικανότητα δεσμών (Bonding Ability)

Πέρα από το μήκος, οι ανακυκλωμένες ίνες έχουν μειωμένη ικανότητα δημιουργίας δικτύου ινών στον νέο ιστό, λόγω του φαινομένου “Hornification⁵” και της απώλειας ευκαμψίας. Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται στις μόνιμες φυσικοχημικές αλλαγές που συμβαίνουν στις κυτταρινικές ίνες του χαρτιού όταν αυτές ξηραίνονται ή εκτίθενται σε θερμότητα (όπως στο Ξηρό Τμήμα της Μηχανής). Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, οι μικροΐνες (*microfibrils*) μέσα στις κυτταρινικές ίνες πλησιάζουν πολύ μεταξύ τους και δημιουργούνται ισχυροί δεσμοί υδρογόνου, έτσι οι ίνες χάνουν μέρος της ικανότητάς τους να ξανά-διογκωθούν με το νερό. Το χαρτί γίνεται πιο άκαμπτο, πιο εύθραυστο και λιγότερο ικανό να επαναχρησιμοποιηθεί (δηλαδή να “ξηνά-πολτοποιηθεί” αποτελεσματικά στην ανακύκλωση).

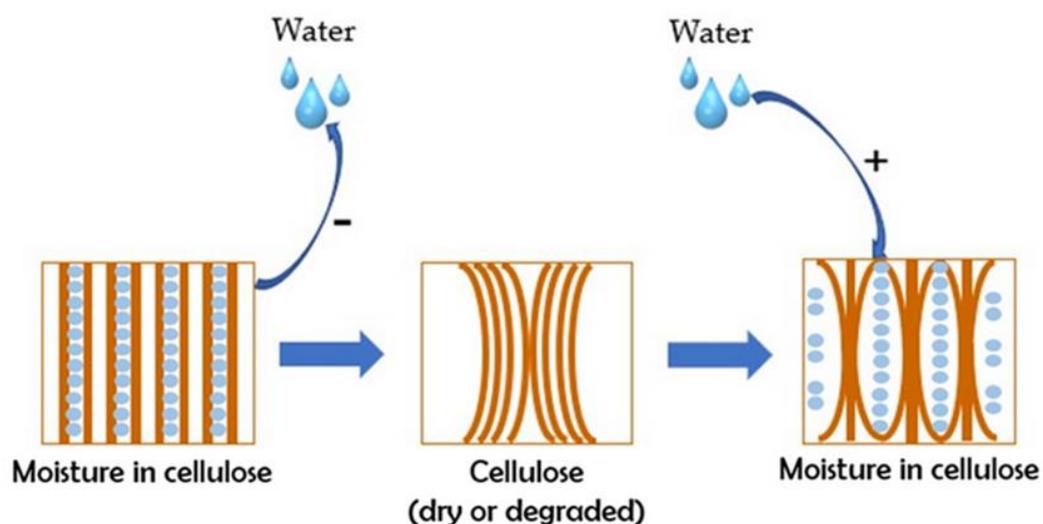


Illustration of the hornification phenomenon of microfibrils during thermal ageing of the paper.

Εικόνα 9 “Hornification” phenomenon

Πηγή εικόνας: <https://www.researchgate.net/figure/illustration-of-the-hornification-phenomenon-of-microfibrils-during-thermal-ageing-of-the-fig6-370414630>

Δηλαδή όταν οι ίνες κυτταρίνης ξηραίνονται, υφίστανται **μη αναστρέψιμες αλλαγές** αφού οι πολυμερικές αλυσίδες σχηματίζουν πρόσθετους εσωτερικούς δεσμούς υδρογόνου και οι πόροι

⁵ Κρατάμε την αγγλική ορολογία λόγω κακής μετάφρασης του hornification ως “κερατοποίηση”

καταρρέουν, καθιστώντας την ίνα πιο άκαμπτη και λιγότερο ικανή να διογκωθεί με νερό στην επακόλουθη ανακύκλωση (Małachowska et al., 2023)

Αυτό μειώνει την ικανότητα της ίνας να προσαρμόζεται και να συνδέεται με άλλες. Οι ανακυκλωμένες ίνες είναι επομένως «πιο άκαμπτες και με χαμηλότερο δυναμικό ικανότητας δημιουργίας δεσμών», με αποτέλεσμα το χαρτί να είναι πιο αδύναμο - εκτός εάν αντισταθμιστεί σε κάποιο βαθμό, από ειδικές επεξεργασίες. (Rahman et al., 2024)

Η τιμή συγκράτησης νερού (retention value), η οποία υποδεικνύει πόσο νερό μπορεί να επαναπορροφήσει μια ίνα (και επομένως πόσο καλά διογκώνεται), μειώνεται σημαντικά με την ανακύκλωση. Ο ανακυκλωμένος πολτός OCC έχει περίπου 30% χαμηλότερη τιμή συγκράτησης νερού από τον αντίστοιχο παρθένο πολτό, άμεσα λόγω “hornification” από την προηγούμενη ξήρανση. Χαμηλότερη τιμή σημαίνει λιγότερη διόγκωση των ινών και επιφάνεια επαφής, άρα και ασθενέστερους δεσμούς μεταξύ των ινών. Οι χαρτοποιίες χρησιμοποιούν ‘πρόσθετα αντοχής’ (π.χ. άμυλο, κατιονικά πολυμερή) σε ανακυκλωμένα υλικά για την ενίσχυση της συγκόλλησης. Τα χημικά πρόσθετα σύνδεσης (ειδικά τροποποιημένα άμυλα και κατιονικά συνθετικά πολυμερή) αυξάνουν τα χαρακτηριστικά αντοχής του χαρτιού από 15% έως 20%. (Effect of Virgin Fiber Content on Strength and Stiffness Characteristics of a Three-Layer Testliner: BioResources, n.d.)

Τα χαρτιά χαρακτηρίζονται ως τρισδιάστατα υλικά με σχετική ομοιογένεια και ανισοτροπία αφού υπάρχει εγγενής τυχαιότητα στον τρόπο με τον οποίο οι ίνες ενώνονται μεταξύ τους και συνυπάρχουν στο τρισδιάστατο πλέγμα του χαρτιού.

B.9. Ανακυκλωμένα vs Πρωτογενή Χαρτιά

Τα χαρτιά από παρθένες ίνες (*kraftliner* και *semi-chemical medium*) έναντι των χαρτιών από ανακυκλωμένες ίνες (*testliner* και *recycled fluting*) παρουσιάζουν σαφείς διαφορές στην ποιότητα των ινών και την προκύπτουσα απόδοση σε ποιοτικά χαρακτηριστικά.

Τα παρθένα χαρτιά έχουν μακρύτερες, πιο εύκαμπτες ίνες με μεγαλύτερη ικανότητα “συγκόλλησης” και λιγότερες ακαθαρσίες, αποδίδοντας ανώτερη αντοχή σε σχεδόν όλες τις μετρήσεις - υψηλότερη αντοχή σε διάτρηση, μεγαλύτερη αντοχή σε συμπίεση (RCT/SCT), υψηλότερο CMT για τα κυματοειδή χαρτιά (*fluting*) και εγγενώς μεγαλύτερη ανθεκτικότητα. (Powers et al., 2013)

Τα ανακυκλωμένα χαρτιά είναι πιο οικονομικά και φιλικά προς το περιβάλλον και η σύγχρονη επεξεργασία έχει βελτιώσει την απόδοσή τους - τα υψηλής ποιότητας Testliner και τα βελτιστοποιημένα ανακυκλωμένα κυματοειδή χαρτιά (*fluting*) μπορούν να προσεγγίσουν παρθένες ποιότητες για πολλές ιδιότητες με πρόσθετα χημικά και ειδική επεξεργασία. (Tikhomirova et al., 2024)

B.10. Μικροβιολογικά ζητήματα στις χάρτινες συσκευασίες

Οι χάρτινες συσκευασίες αντιμετωπίζουν διάφορες προκλήσεις όσον αφορά την υγιεινή και την μικροβιολογική ασφάλεια. Η μετανάστευση μικροοργανισμών ή των σπορίων τους από το χαρτί στα τρόφιμα μπορεί να προκαλέσει σοβαρούς κινδύνους για την υγεία του καταναλωτή. Παρότι τα καφέ χαρτιά που προορίζονται για τη κατασκευή χαρτοκιβωτίων (δευτερογενής συσκευασία) δεν έρχονται επί τούτου σε επαφή με έτοιμα φαγητά, εντούτοις η παρουσία πηγών άνθρακα όπως η κυτταρίνη και το άμυλο στο χαρτί, κάνει διάφορα παθογόνα και μη παθογόνα μικρόβια να μπορούν να αναπτυχθούν καλά σε αυτά. Το χαρτί ως υλικό αποτελεί το ίδιο τροφή για μερικά τρωκτικά.

Το χαρτί, λόγω της φυσικής του σύστασης - ίνες κυτταρίνης φυτικής προέλευσης - αποτελεί ένα πορώδες και υγροσκοπικό υλικό, δηλ. απορροφά εύκολα την υγρασία από το περιβάλλον. Αυτή η ιδιότητα, σε συνδυασμό με την οργανική του φύση, δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη μικροοργανισμών όπως βακτήρια και μύκητες, ειδικά όταν η σχετική υγρασία και η θερμοκρασία είναι υψηλές. Οι μικροοργανισμοί αυτοί μπορεί να προέρχονται είτε από το περιβάλλον παραγωγής και αποθήκευσης, είτε από τα ανακυκλωμένα χαρτιά που περιέχουν ήδη βιολογικά φορτία ή υπολείμματα. Σε μελέτη μικροβιακής καθαρότητας που έγινε σε διάφορα χαρτιά με διαφορετικό περιεχόμενο ποσοστό ανακυκλωμένων ινών βρέθηκε ότι η υψηλότερη περιεκτικότητα σε μικροοργανισμούς παρατηρήθηκε στην περίπτωση του χαρτιού με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ανακυκλωμένες ίνες.(Hladíková et al., 2015a)

B.10.1. Μικροβιολογικά ζητήματα στη παραγωγή ανακυκλωμένου χαρτιού

Στις χαρτοβιομηχανίες, η ανάπτυξη μικροβίων μπορεί να προκαλέσει βιολογική βλέννα (*biofilm*) στα κυκλώματα νερού, δημιουργώντας προβλήματα ποιότητας ή οσμών στο χαρτί. Κατά την παραγωγή και διαχείρισή τους μπορεί να εισάγονται μικροοργανισμοί μέσω πρώτων υλών, υγρασίας, επανεπεξεργασίας ή αποθήκευσης σε μη κατάλληλες συνθήκες. Γι' αυτό, η ξηρή αποθήκευση, ο αερισμός και η χρήση κατάλληλων συντηρητικών ή αντιμικροβιακών μέτρων (π.χ. *biocides* στο νερό διεργασίας) είναι κρίσιμα για την υγιεινή και ασφάλεια στην παραγωγή του ανακυκλωμένου χαρτιού.(Mini-Review: *Microbial Problems in Paper Production* - PubMed, n.d.)

Παρά τις χημικές και θερμικές διαδικασίες κατά την ανακύκλωση, το ανακυκλωμένο χαρτί μπορεί να φέρει υψηλότερο φορτίο βακτηρίων σε σχέση με χαρτί από παρθένες ίνες. Συγκεκριμένα, σε μελέτη ανιχνεύθηκαν σημαντικές συγκεντρώσεις αερόβιων βακτηρίων σε χαρτί από ανακυκλωμένες ίνες, γεγονός που υποδηλώνει ότι υπό συνθήκες υγρασίας μπορεί να λειτουργήσει ως υπόστρωμα ανάπτυξης μικροοργανισμών. (McCusky Gendron et al., 2012)

Γ' Μέρος - Νομοθεσία

Γ.1. Κύριο Νομοθετικό Πλαίσιο

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θέσει τη βιώσιμη συσκευασία στο επίκεντρο της περιβαλλοντικής της πολιτικής, με στόχο τη μείωση των αποβλήτων, την αύξηση της ανακύκλωσης και τη πλήρη μετάβαση σε μια κυκλική οικονομία.

Γ.1.1. European Green Deal

Η «Ευρωπαϊκή Πράσινη Συμφωνία» είναι το ολοκληρωμένο σχέδιο δράσης της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τη μετάβαση σε μια βιώσιμη, κλιματικά ουδέτερη οικονομία έως το 2050. Οι στόχοι που έχει θέσει αφορούν τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, την προστασία του περιβάλλοντος και της βιοποικιλότητας και την προώθηση της πράσινης ανάπτυξης χωρίς να διακυβεύεται η οικονομική ευημερία.

European Green Deal: Αποτελεί ένα σύνολο πολιτικών, κανονισμών και στρατηγικών που καλύπτουν όλους τους τομείς της οικονομίας και ενώ η ανάπτυξη της ξεφεύγει από τα όρια αυτής της εργασίας αποτελεί σίγουρα το εγχειρίδιο των αλλαγών που θα δούμε όλοι μας, στην καθημερινότητα μας, τα επόμενα χρόνια. (EUR-Lex - 52019DC0640 - EL - EUR-Lex, n.d.)

Γ.1.2. Circular Economy Action Plan (CEAP).

Σχέδιο Δράσης για την Κυκλική Οικονομία Η περιεχόμενη στρατηγική του *CEAP 2020* αποτελεί το βασικό πλαίσιο της ΕΕ για τη μετάβαση σε μια κυκλική οικονομία, όπου τα προϊόντα και τα υλικά αξιοποιούνται για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα και τα απόβλητα μειώνονται στο ελάχιστο. Δίνει ιδιαίτερη έμφαση στον βιώσιμο σχεδιασμό, στην επαναχρησιμοποίηση και στην ανακύκλωση, με στόχο να στηρίξει την πράσινη ανάπτυξη και να μειώσει το περιβαλλοντικό αποτύπωμα της παραγωγής και κατανάλωσης στην Ευρώπη. Τα τέσσερα βασικά θέματα του CEAP είναι:

- 1. Να γίνουν τα βιώσιμα προϊόντα ο κανόνας στην ΕΕ**
- 2. Να ενδυναμωθούν οι καταναλωτές**
- 3. Να εστιαστεί η διάρκεια ζωής των προϊόντων**
- 4. Να διασφαλιστεί η μείωση των αποβλήτων.**

(*Circular Economy Action Plan (CEAP) 2020 Summary for Business Implications and next Steps*, n.d.; *Νέα & Αρθρογραφία - ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΛΙΚΩΝ & ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ*, n.d.; *Το Σχέδιο Δράσης Της ΕΕ Για Τη Μετάβαση Σε Μια Κυκλική Οικονομία Έως Το 2050 | Θέματα | Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο*, n.d.)

Γ.1.3. Packaging and Packaging Waste Regulation (PPWR).

Κανονισμός για τις Συσκευασίες και τα Απόβλητα Συσκευασίας (*Packaging Waste - Environment - European Commission, n.d.*) ο οποίος αντικαθιστά την προηγούμενη Οδηγία 94/62/ΕΚ και εισάγει ενιαία, δεσμευτικά μέτρα για όλα τα κράτη μέλη και μεταξύ άλλων ορίζει:

- Όλες οι συσκευασίες στην αγορά της ΕΕ πρέπει να είναι ανακυκλώσιμες έως το 2030.(!)
- Υποχρεωτικοί στόχοι μείωσης του συνολικού όγκου αποβλήτων συσκευασίας.
- Περιορισμός υπερσυσκευασίας (π.χ. διπλά κουτιά, ψεύτικος πάτος κ.α.)
- Καθορίζονται ποσοτικοί στόχοι επαναχρησιμοποίησης ανά κατηγορία
- Ελάχιστα ποσοστά ανακυκλωμένου πλαστικού περιεχομένου σε πλαστικές συσκευασίες.
- Υποχρεωτική σαφής σήμανση για το υλικό και τον τρόπο ανακύκλωσης.
- Κοινό ευρωπαϊκό σύστημα σήμανσης για όλους τους τύπους συσκευασιών.
- Διευρυμένη ευθύνη παραγωγού (EPR)
- Απαγορεύονται σταδιακά ορισμένες μίας χρήσης συσκευασίες, όπως:
 - Συσκευασίες για φρούτα/λαχανικά σε μικρές ποσότητες.
 - Μίνι μπουκάλια, μικρές συσκευασίες σε ξενοδοχεία ή εστίαση.

Με το PPWR να υιοθετείται ως Κανονισμός και όχι ως Οδηγία και λαμβάνοντας υπόψη τους επάνω στόχους που έχει θέσει, είναι εφικτό εντός των καθορισμένων χρονικών ορίων να θεσπιστούν τα τεχνικά κριτήρια ανακυκλωσιμότητας και σχεδιασμού, ώστε οι κατασκευαστές να επιλέγουν υλικά που μπορούν να ανακυκλωθούν σε βιομηχανική κλίμακα, εξασφαλίζοντας ότι όλες οι συσκευασίες στην αγορά της ΕΕ θα είναι πλήρως ανακυκλώσιμες έως το 2030; (*EUR-Lex - 52022PC0677 - EL - EUR-Lex, n.d.*)

Γ.1.4. Waste Framework Directive (WFD)

Η Οδηγία 2008/98/ΕΚ - Πλαίσιο για τα Απόβλητα, καθορίζει την ιεραρχία διαχείρισης αποβλήτων (πρόληψη, επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση), επιπρόσθετα όπως και η Οδηγία 2006/12/ΕΚ μεταξύ άλλων ορίζουν το “Pay-As-You-Throw” (PAYT) - δηλαδή το “Πληρώνω όσο πετάω” (ΠΟΠ) και συνδέεται άμεσα με την εφαρμογή της διευρυμένης ευθύνης του παραγωγού (EPR) και την αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει». Σύμφωνα με τις προηγούμενες Οδηγίες, τα κράτη μέλη οφείλουν να θεσπίσουν μέτρα, ώστε:

- Οι πολίτες και οι επιχειρήσεις να πληρώνουν ανάλογα με την ποσότητα των αποβλήτων που παράγουν
- Να ενθαρρύνεται η διαλογή στην πηγή, η επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση.

Έτσι, το Τέλος Ταφής στους ΧΥΤΑ έχει διπλασιαστεί τα τελευταία χρόνια! (Τέλος Ταφής Απορριμμάτων: Να Γίνει Πλήρως Ανταποδοτικό Για Τους ΟΤΑ! - Greenpeace Ελλάδα, n.d.) Ήδη πιλοτικά το Σύστημα ΠΟΠ έχει εφαρμοστεί σε κάποιους δήμους («Πληρώνω Όσο Πετάω» Για Μείωση Του Όγκου Των Απορριμμάτων - Δήμος Καρδίτσας, n.d.; ΠΟΠ Στην Πράξη: Σημαντική Πρόοδος Στο Πρόγραμμα «Πληρώνω Όσο Πετάω» Στον Δήμο Χερσονήσου | Neakriti, n.d.)

Όλα τα προηγούμενα αποτελούν Στρατηγικές Νομοθεσίες – Πλαίσια, οι οποίες θα ορίζουν στο εγγύς μέλλον, ακόμα περισσότερο και με μεγαλύτερη υπευθυνότητα, τον οικονομικό, τεχνολογικό και πολιτιστικό τρόπο που οι Βιομηχανίες θα παράγουν, θα συσκευάζουν, θα διακινούν, οι Τελικοί Χρήστες θα επιλέγουν, θα αγοράζουν, θα καταναλώνουν και θα απορρίπτουν καθώς και τον τρόπο που η Κυκλική Οικονομία θα επηρεάσει μέσα από τα προηγούμενα, τις κοινωνίες και το περιβάλλον.

Στα επόμενα χρόνια, η νομοθεσία της ΕΕ θα επικεντρωθεί κυρίως στην επίτευξη κλιματικής ουδετερότητας μέσω μιας ολοκληρωμένης πράσινης μετάβασης, στη σημαντική μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και στην επιτάχυνση της υιοθέτησης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και θα δοθεί επίσης έμφαση στη δημιουργία μιας κυκλικής οικονομίας μέσω της επιβολής αυστηρότερων στόχων ανακύκλωσης, της ελαχιστοποίησης των αποβλήτων και της εξάλειψης των πλαστικών μιας χρήσης. Επιπλέον, ο τομέας των τροφίμων θα βιώσει αυστηρότερα πρότυπα βιωσιμότητας, με στόχους τη μειωμένη σπατάλη τροφίμων, τη προώθηση εναλλακτικών πρωτεϊνών και την αυξημένη διαφάνεια μέσω βελτιωμένων συστημάτων ψηφιακής ιχνηλασιμότητας, αντανακλώντας μια σαφή δέσμευση για περιβαλλοντική ευθύνη και βιώσιμη ανάπτυξη.

Γ.2. Εθελοντικά Πρότυπα Βιομηχανίας

Εκτός από τις νομοθεσίες που διέπουν σχετικά τις Βιομηχανίες Συσκευασιών⁶ – μεταξύ αυτών και του ανακυκλωμένου χαρτιού - υπάρχουν και εθελοντικά (μη-υποχρεωτικά) βιομηχανικά πρότυπα που ακολουθούνται όπως αυτά του ISO 14001:2015 σχετικά με το περιβάλλον, Blue Angel, PEFC, του FSC CoC (Δασικής Αειφορικής Διαχείρισης), καθώς και άλλα, των οποίων η συμμόρφωση δίνει προστιθέμενη αξία στον οργανισμό.

Αυτά τα πρότυπα συμβάλλουν στον τρόπο που οι βιομηχανίες παράγουν και παρότι μη-υποχρεωτικά έχουν υιοθετηθεί σχεδόν από όλες τις Βιομηχανίες του Κλάδου, τις επηρεάζουν και αποτελούν κοινό σημείο αναφοράς του τρόπου λειτουργίας τους μέσω του συστήματος «Επιθεώρηση - Πιστοποίηση».

⁶ Στην Ελλάδα σημαντικό κείμενο για τις συσκευασίες, αποτελεί το Άρθρο 24 του Κώδικα Τροφίμων και Ποτών.

Γ.3. Κανονιστικό / Ρυθμιστικό Πλαίσιο

Οι Κανονισμοί (ΕΚ) αριθ. 1935/2004, αριθ. 2023/2006 και αριθ. 10/2011 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου αποτελούν ένα ενιαίο πλαίσιο που διασφαλίζει ότι τα υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα - όπως το χαρτί, το χαρτόνι ή τα πλαστικά - είναι ασφαλή για τον καταναλωτή.

Framework Regulation on Food Contact Materials – Regulation (EC) 1935/2004

Ο Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1935/2004, γνωστός ως «Κανονισμός - Πλαίσιο για τα Υλικά και Αντικείμενα που Προορίζονται σε Επαφή με Τρόφιμα» (*Framework Regulation on Food Contact Materials - FCMs*), θέτει τις γενικές αρχές για την ασφάλεια των υλικών που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα, καθορίζει τις βασικές αρχές, δηλαδή ότι τα υλικά αυτά δεν πρέπει να μεταφέρουν στα τρόφιμα ουσίες που μπορεί να τα αλλοιώσουν ή να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία του καταναλωτή. Απαιτεί συμμόρφωση με τον δεύτερο κανονισμό, τις Καλές Πρακτικές Παραγωγής (*GMP*).

Good Manufacturing Practices (GMP) – Regulation (EC) 2023/2006

Ο δεύτερος Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 2023/2006 - Ορθή Πρακτική Παραγωγής (*Good Manufacturing Practice - GMP*) εξασφαλίζει ότι η παραγωγή τους γίνεται με τρόπο ελεγχόμενο και υπεύθυνο, μέσα από Ορθές Πρακτικές και ορίζει τα μέτρα ελέγχου ποιότητας για υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα, συμπεριλαμβανομένων των συσκευασιών με βάση το χαρτί.

Plastics Regulation – Regulation (EU) 10/2011

Ο τρίτος Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 10/2011 της Επιτροπής είναι ένα Ειδικό Μέτρο που θεσπίστηκε και εστιάζει ειδικά στα πλαστικά αλλά και τα πολυστρωματικά υλικά με πλαστικά, που προορίζονται για επαφή με τρόφιμα, καθορίζοντας ποια συστατικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε ποια όρια. Σχετικό με τις χάρτινες συσκευασίες με πλαστικές επιστρώσεις, κόλλες ή φράγματα.

Μαζί, οι τρεις κανονισμοί δημιουργούν μια αλυσίδα προστασίας που ξεκινά από τον σχεδιασμό και την παραγωγή και φτάνει μέχρι το τελικό προϊόν που φτάνει στον καταναλωτή.

Από τα παραπάνω διακρίνεται ότι ειδικά και μόνο για το χαρτί / χαρτόνι δεν υπάρχει ακόμη ένας και ενιαίος κανονισμός – αλλά το παραπάνω πλαίσιο αφορά και άλλα υλικά συσκευασίας δηλ. οι τρεις αυτές νομοθετικές διατάξεις αποτελούν ένα πλαίσιο ασφάλειας που αφορά τα υλικά συσκευασίας - μεταξύ αυτών και το ανακυκλωμένο χαρτί όταν αυτό με προϋποθέσεις μπορεί να έρθει σε επαφή με τρόφιμα!

Γ.4. Κανονισμός REACH

Ο Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006, ευρύτερα γνωστός ως Κανονισμός REACH, είναι η κεντρική νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τα χημικά προϊόντα. Ο κανονισμός REACH εφαρμόζεται σε όλη τα κράτη της Ευρωπαϊκής Ένωσης και μέσω αυτού περιορίζεται, μεταξύ άλλων, και η χρήση επικίνδυνων χημικών ουσιών και στην παραγωγή χαρτιού και στις χάρτινες συσκευασίες.

Γ.5. Εθνική Νομοθεσία – Η περίπτωση της Γερμανίας

Η Γερμανία έχει θεσπίσει στην εθνική της νομοθεσία, κανονισμούς και συστάσεις για τα υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα που αποτελούν σημαντικά σημεία αναφοράς για τη βιομηχανία χαρτιού και συσκευασίας σε ολόκληρη την Ευρώπη.

BfR Recommendation XXXVI (Paper & Board for Food Contact)

Η σύσταση *BfR XXXVI* καθορίζει τις προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούν το χαρτί και το χαρτόνι, διασφαλίζοντας ότι οι πρώτες ύλες και οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι ασφαλείς και κατάλληλες για επαφή με τρόφιμα και υπό ποιες προϋποθέσεις. Αν και δεν είναι νομικά δεσμευτικά, τα πρότυπα BfR ακολουθούνται ευρέως. Ορίζει τα πρότυπα καθαρότητας για το παρθένο και το ανακυκλωμένο χαρτί και περιορίζει με τιμές - όρια σε κατηγορίες χημικών ενώσεων – ρύπων όπως τα βαρέα μέταλλα, τις φθαλικές ενώσεις κ.α.

German Mineral Oil Ordinance (Mineralölverordnung) (2021)

Συμπληρωματικά, η Γερμανική Διάταξη για τους Υδρογονάνθρακες από Ορυκτέλαια (ΜΟΗ/ΜΟΑΗ) (*Mineralölverordnung*, 2021) θεσπίζει όρια και μέτρα για τη μείωση της μετανάστευσης υδρογονανθράκων ορυκτέλαιου (ΜΟΗ) από ανακυκλωμένες ίνες ή μελάνια εκτύπωσης στα τρόφιμα, απαιτεί λειτουργικά φράγματα (π.χ., επιστρώσεις, επενδύσεις) στις συσκευασίες ανακυκλωμένου χαρτιού που χρησιμοποιούνται για τρόφιμα. Επίσης, περιορίζει τη μετανάστευση αρωματικών υδρογονανθράκων ορυκτελαίων (ΜΟΑΗ) σε κάτω από 0,5 mg/kg τροφίμων με δοκιμές μέσω αναλυτικών μεθόδων.

German Ink Ordinance (Druckfarbenverordnung) (2021)

Τέλος, η Διάταξη για τα Μελάνια Εκτύπωσης (*Druckfarbenverordnung*, 2021) ρυθμίζει τη σύνθεση και χρήση των μελανιών που εφαρμόζονται σε υλικά συσκευασίας και τις επιστρώσεις που χρησιμοποιούνται σε συσκευασίες ώστε να αποτρέπεται η μεταφορά ανεπιθύμητων ουσιών στα τρόφιμα. Περιορίζει τις επικίνδυνες ουσίες στα μελάνια, απαιτώντας δοκιμές μετανάστευσης και επηρεάζει τόσο την πρωτογενή όσο και τη δευτερογενή συσκευασία τροφίμων που φέρουν εκτυπώσεις.

Δ' Μέρος – Ανασκόπηση της γημείας του ανακυκλωμένου χαρτιού

Δ.1. Χημικά κατάλοιπα στο ανακυκλωμένο χαρτί συσκευασίας

Το ανακυκλωμένο χαρτί μπορεί να περιέχει υπολείμματα από μελάνια, κόλλες ή άλλες ουσίες που υπήρχαν στα αρχικά προϊόντα, τα οποία, αν δεν ελεγχθούν, ενδέχεται να περάσουν στο περιεχόμενο της συσκευασίας. Για τον λόγο αυτό, η παρακολούθηση και ο έλεγχος των χημικών καταλοίπων είναι απαραίτητοι ώστε να διασφαλίζεται η ασφάλεια του καταναλωτή και η ποιότητα των ανακυκλωμένων υλικών.

Ποιες είναι αυτές οι κατηγορίες υπολειμματικών χημικών ουσιών που μπορεί να υπάρχουν στο ανακυκλωμένο χαρτί συσκευασιών;

Δ.1.1. Υδρογονάνθρακες ορυκτέλαιων (MOSH & MOAH)

Οι υδρογονάνθρακες ορυκτελαίων μπορούν να εισέλθουν στα τρόφιμα με πολλούς τρόπους, μέσω της μόλυνσης του περιβάλλοντος, της χρήσης λιπαντικών για μηχανήματα, των βοηθημάτων επεξεργασίας, των πρόσθετων τροφίμων ή των ζωοτροφών και της μετανάστευσης από υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα. Συσσώρευση MOSH παρατηρείται σε διάφορους ιστούς, με ειδικές διαφορές για κάθε είδος. (Schrenk et al., 2023)

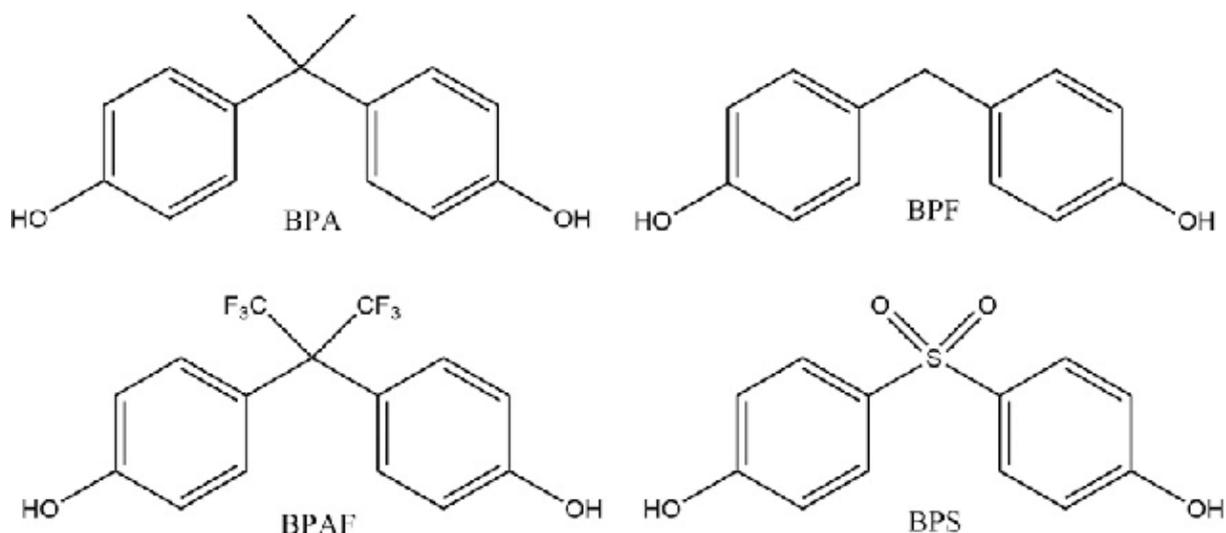
Οι υδρογονάνθρακες ορυκτελαίου (Mineral Oil Hydrocarbons), που περιλαμβάνουν τους κορεσμένους (MOSH) και τους αρωματικούς (MOAH) υδρογονάνθρακες, αποτελούν ευρέως διαδεδομένους ρύπους στο ανακυκλωμένο χαρτόνι και χαρτί. Προέρχονται κυρίως από μελάνια εκτύπωσης με βάση το ορυκτέλαιο, τα οποία χρησιμοποιούνται σε εφημερίδες και περιοδικά. Επιπλέον, οι MOH μπορούν να προέρχονται από κεριά, συγκολλητικές ουσίες και παραφίνες που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία του χαρτιού ή από συσκευασίες που είχαν προηγουμένως επικαλυφθεί με κεριά. (Geueke et al., 2018a)

Οι ουσίες αυτές παραμένουν στο ανακυκλωμένο χαρτί μετά τη διαδικασία ανακύκλωσης και εντοπίζονται συχνά σε υλικά συσκευασίας τροφίμων που παράγονται από ανακυκλωμένες ίνες, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι μπορούν να μεταναστεύσουν σε ξηρά τρόφιμα σε επίπεδα που φτάνουν τα μέρη ανά εκατομμύριο (ppm). (*Recycled Paperboard Food Packaging Is a Manageable Source of Chemical Contaminants / Food Packaging Forum*, n.d.) Τόσο η Γερμανία στην Εθνική της νομοθεσία όσο και η Ευρώπη ως ρυθμιστικές αρχές αναγνωρίζουν τα MOAH στα τρόφιμα ως πιθανό κίνδυνο καρκίνου, υποστηρίζοντας αυστηρά όρια. (Di Mario et al., 2023a; *EUROPEAN COMMISSION DIRECTORATE-GENERAL FOR HEALTH AND FOOD SAFETY Directorate E-Food and Feed Safety, Innovation E2-Food Processing Technologies and Novel Foods Information Document on the Ongoing Discussions*

in the EU on Regulatory Measures on Mineral ... , n.d.; Germany Notifies WTO of MOAH Restrictions / Food Packaging Forum, n.d.) Το αρωματικό κλάσμα των υδρογονανθράκων ορυκτελαίων (MOAH) θεωρείται ιδιαίτερα επικίνδυνο, καθώς έχει δείξει μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες επιδράσεις σε εργαστηριακές δοκιμές. Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες ορυκτελαίων (MOSH) είναι λιγότερο άμεσα τοξικοί, μπορούν να συσσωρευτούν σε ανθρώπινους ιστούς όπως το ήπαρ, ο σπλήνας και οι λεμφαδένες. Κατά συνέπεια, η χρόνια διατροφική έκθεση σε MOSH και MOAH από ανακυκλωμένα υλικά συσκευασίας αποτελεί αυξανόμενη ανησυχία.

4.1.2. Δισφαινόλη Α και παράγωγα (Bisphenols)

Η δισφαινόλη Α (BPA) και τα συγγενικά της παράγωγα, όπως η BPS και η BPF, είναι συνθετικές φαινολικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται σε ορισμένα χάρτινα προϊόντα. Εισέρχονται συνήθως στο ρεύμα ανακύκλωσης του χαρτιού μέσω θερμικού χαρτιού (όπως οι αποδείξεις ταμειακών μηχανών), το οποίο περιέχει BPA ή BPS ως θερμοευαίσθητη επικάλυψη. Έρευνες έχουν εντοπίσει BPA σχεδόν σε όλα τα δείγματα ανακυκλωμένου χαρτονιού και συσκευασιών που εξετάστηκαν. (Suci et al., 2013) Για παράδειγμα, σε μια ανάλυση οικιακών αποβλήτων χαρτιού, η BPA ανιχνεύθηκε στο 100% των δειγμάτων και η BPS στο 73%, με το θερμικό χαρτί να παρουσιάζει τα υψηλότερα επίπεδα. (Pivnenko et al., 2014, 2015)



Εικόνα 10 Δισφαινόλη BPA και παράγωγα BPS, BPF και BPAF.

Πηγή εικόνας: https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structures-of-BPA-BPS-BPF-and-BPAF-Note-BPA-bisphenol-A-BPAF-bisphenol_fig1_326341598 (Karrer et al., 2018)

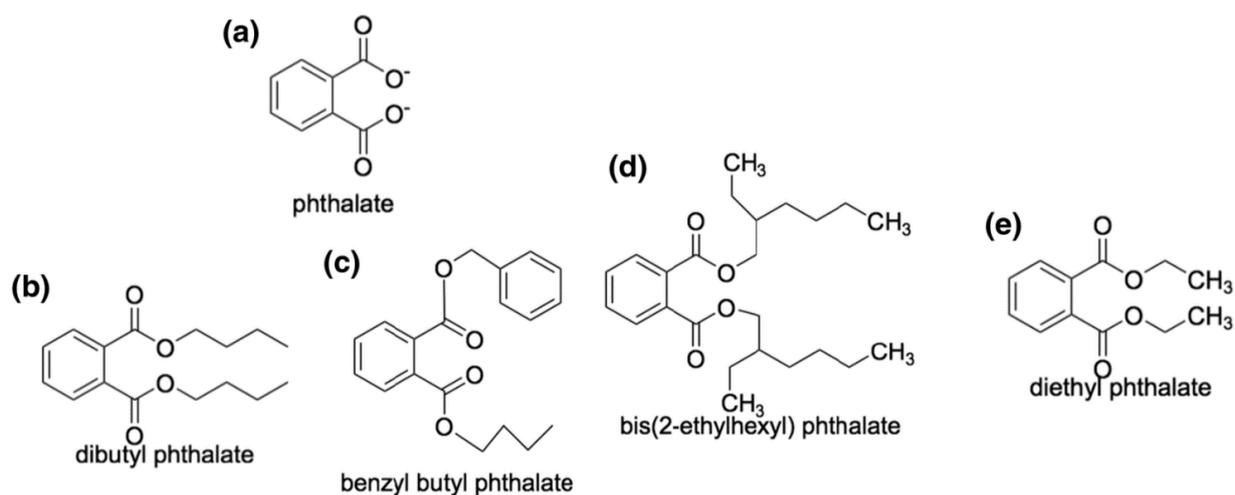
Πέρα από τις αποδείξεις, οι δισφαινόλες μπορούν επίσης να προέρχονται από μελάνια εκτύπωσης, επικαλύψεις χαρτιού ή κόλλες που περιέχουν ρητίνες βασισμένες στη BPA. Αυτοί οι ρύποι παραμένουν στο ανακυκλωμένο χαρτόνι και υπάρχει πιθανότητα να μεταναστεύσουν σε τρόφιμα, εάν το υλικό χρησιμοποιηθεί για συσκευασία τροφίμων. (Geueke et al., 2018b)

Η BPA είναι ένας γνωστός ενδοκρινικός διαταράκτης. Μπορεί να μιμηθεί τα οιστρογόνα και να διαταράξει την ορμονική ισορροπία. Η έκθεση σε αυτήν έχει συνδεθεί με αναπτυξιακές, αναπαραγωγικές και μεταβολικές διαταραχές. Λόγω αυτών των επιπτώσεων, η BPA απαγορεύεται από τα μπιμπερό και περιορίζεται σε χρήσεις που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα στην ΕΕ. Τα ανάλογά της (BPS, BPF), που χρησιμοποιούνται συχνά ως υποκατάστατα, ενδέχεται επίσης να έχουν ορμονική δράση. (Edaes & de Souza, 2022)

Η παρουσία δισφαινολών σε ανακυκλωμένες συσκευασίες είναι προβληματική, καθώς ακόμη και χαμηλές δόσεις μπορούν να συμβάλουν στη συνδυασμένη διατροφική έκθεση. Η επιστημονική συναίνεση υπογραμμίζει ότι χημικές ουσίες όπως η BPA και ορισμένες φθαλικές ενώσεις μπορούν να συμβάλουν σε χρόνιες ασθένειες μέσω ενδοκρινικής διαταραχής. (Edaes & de Souza, 2022; Geueke et al., 2018b)

4.1.3. Φθαλικές ενώσεις (Phthalates)

Οι φθαλικές ενώσεις είναι μια κατηγορία πλαστικοποιητών που χρησιμοποιούνται συνήθως για να προσδώσουν ευκαμψία σε πλαστικά, μελάνια και κόλλες. Συγκεκριμένα, ο φθαλικός διαιθυλεξυλεστέρας (DEHP), ο φθαλικός δι-n-βουτυλεστέρας (DBP), ο φθαλικός δισοβουτυλεστέρας (DiBP), ο φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP) και άλλοι, έχουν ανιχνευθεί τακτικά σε ανακυκλωμένο χαρτί και χαρτόνι. (Geueke et al., 2018b)



Εικόνα 11 Δομές τυπικών φθαλικών ενώσεων

a) General structure of phthalates. b) Dibutyl phthalate (DBP) structure, c) benzyl butyl phthalate (BBP) structure, d) bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) structure, e) diethyl phthalate (DEP)

Πηγή εικόνας: https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-common-phthalates-The-structures-of-the-phthalates-a-General-structure-of_fig1_330855406 (Gutiérrez-García et al., 2019)

Τυπικές πηγές φθαλικών ενώσεων στον ανακυκλωμένο χαρτοπολλτό περιλαμβάνουν μελάνια εκτύπωσης (τα οποία μπορεί να περιέχουν διαλύτες ή πρόσθετα μελανιού με βάση τον φθαλικό εστέρα), επιστρώσεις βερνικιού και κόλλες που χρησιμοποιούνται σε ετικέτες και ταινίες. Επειδή αυτοί οι πλαστικοποιητές δεν είναι χημικά δεσμευμένοι, μπορούν να διαρρεύσουν και να προσροφηθούν στις ίνες χαρτιού κατά τη χρήση και την ανακύκλωση. Οι συσκευασίες τροφίμων από ανακυκλωμένο χαρτόνι συχνά περιέχουν υψηλότερα επίπεδα φθαλικών ενώσεων από τα αντίστοιχα προϊόντα παρθένων ινών (Geueke et al., 2018c)

Η χρόνια έκθεση σε φθαλικές ενώσεις σχετίζεται με επιπτώσεις στο ήπαρ και τον θυρεοειδή, και ορισμένες (DEHP, DBP, BBP) αναφέρονται ως ουσίες που προκαλούν πολύ μεγάλη ανησυχία στην ΕΕ. Πολλές φθαλικές ενώσεις ταξινομούνται ως τοξικές για την αναπαραγωγή και ενδοκρινικές διαταραχές. Μπορούν να επηρεάσουν την τεστοστερόνη και άλλες ορμόνες, επηρεάζοντας την αναπαραγωγική ανάπτυξη (π.χ. οι DEHP, DBP έχουν συνδεθεί με μειωμένη γονιμότητα και αναπτυξιακές ανωμαλίες). Οι φθαλικές ενώσεις μπορούν επίσης να δράσουν ως παράγοντας αύξησης βάρους, σύμφωνα με αναδυόμενες έρευνες. (Maria F Poças et al., 2010)

Το γεγονός ότι οι φθαλικές ενώσεις μεταναστεύουν εύκολα στα τρόφιμα (ειδικά στα λιπαρά τρόφιμα) σημαίνει ότι η παρουσία τους στις συσκευασίες αποτελεί άμεση οδό έκθεσης του ανθρώπου. (Biedermann et al., 2013a)

4.1.4 Υπολείμματα μελανιού εκτύπωσης και φωτοεκκινητές

Printing Ink Residues and Photoinitiators: Πέρα από τα MOSH/MOAH και τις φθαλικές ενώσεις, τα μελάνια εκτύπωσης συνεισφέρουν και άλλους ρύπους στο ανακυκλωμένο χαρτί. Οι φωτοεκκινητές από μελάνια που έχουν σκληρύνει με υπεριώδη ακτινοβολία (*UV-cured*) αποτελούν ένα αξιοσημείωτο παράδειγμα. Ενώσεις όπως η βενζοφαιρόνη και η 4-μεθυλοβενζοφαιρόνη βρίσκονται συχνά ως υπολείμματα σε ανακυκλωμένο χαρτόνι. (Geueke et al., 2018c) Τα μελάνια που σκληραίνουν με υπεριώδη ακτινοβολία δεν αντιδρούν πάντα πλήρως, αφήνοντας υπολείμματα φωτοεκκινητών που μπορούν να μεταφερθούν στις ίνες χαρτιού. Έχουν αναφερθεί περισσότερες από 20 διαφορετικές χημικές ουσίες φωτοεκκινητών που μεταναστεύουν από τις συσκευασίες τροφίμων, με τα παράγωγα βενζοφαιρόνης να ανιχνεύονται συχνότερα στο ανακυκλωμένο χαρτόνι. (Anderson & Castle, 2003; Aparicio & Elizalde, 2015)

Μελέτες έχουν επιβεβαιώσει τη μετανάστευση αρκετών φωτοεκκινητών από τη συσκευασία στα τρόφιμα, μεταφέροντας – σύμφωνα με μελέτη – μερικές φορές ένα σημαντικό κλάσμα (έως ~24%) της ποσότητας που υπάρχει στη συσκευασία (Biedermann et al., 2013b)

Ένας άλλος ρύπος που προέρχεται από μελάνι και είναι μοναδικός για την ανακύκλωση χαρτιού είναι το δισοπροπυλναφθαλίνιο (DIPN). Τα DIPN (π.χ. 2,6- και 2,7-δισοπροπυλναφθαλίνιο) χρησιμοποιήθηκαν ως διαλύτες σε αυτογραφικό χαρτί αντιγραφής (ως υποκατάστατο των απαγορευμένων PCB) (Geueke et al., 2018c) Ευτυχώς η χρήση του έχει σχεδόν εξαλειφθεί.

Άλλα πρόσθετα μελανιού εκτύπωσης, όπως ορισμένες αμίνες ή διαλύτες, μπορούν επίσης να παραμείνουν ως μη σκόπιμα προστιθέμενες ουσίες (NIAS) σε ανακυκλωμένες ίνες, αν και τα παραπάνω είναι τα πιο γνωστά.

4.1.5. Βαρέα μέταλλα και ανόργανοι ρύποι

Heavy Metals and Inorganic Contaminants: Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να εισαχθούν στον κύκλο του χαρτιού μέσω χρωστικών, βαφών και άλλων προσθέτων. Οι πηγές περιλαμβάνουν κυρίως χρωστικές ουσίες (π.χ. χρωστικές με βάση το κάδμιο, μελάνια χρωμίου μολύβδου σε παλαιότερες εκτυπώσεις), μελάνια και τόνερ εκτύπωσης, ορυκτά πληρωτικά ή ακόμα και μόλυνση από τη διαδικασία ανακύκλωσης (φθορά μηχανημάτων κ.λπ.).

Το χαρτί και το χαρτόνι που εκτυπώνονται με χρωματιστά μελάνια ή ορισμένες χρωστικές ουσίες μπορεί να περιέχουν μέταλλα όπως μόλυβδο (Pb), κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr), υδράργυρο (Hg), ψευδάργυρο (Zn), χαλκό (Cu) ή άλλα ως συστατικά χρωστικών και ξηραντικών μέσων. (Geueke et al., 2018c)

Γενικά, οι συσκευασίες από πρωτογενή ίνες τείνουν να έχουν χαμηλότερη περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα από το ανακυκλωμένες ίνες. Έρευνες έχουν δείξει ότι το ανακυκλωμένο χαρτί/χαρτόνι συχνά περιέχει ανιχνεύσιμα επίπεδα μετάλλων όπως μόλυβδο, κάδμιο, ψευδάργυρο, χαλκό και άλλα, μερικές φορές σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα επιτρεπόμενα όρια. Για παράδειγμα, το ανακυκλωμένο κυματοειδές χαρτόνι σε μια μελέτη περιείχε μετρήσιμο μόλυβδο, κάδμιο και ψευδάργυρο, ενώ αυτά τα μέταλλα ήταν ελάχιστα στο παρθένο χαρτόνι. (Mertoglu-Elmas, 2017)

Αυτά τα μέταλλα μπορούν να μεταναστεύσουν σε μικρές ποσότητες: μια μελέτη σημείωσε χαμηλή αλλά ανιχνεύσιμη μετανάστευση ψευδαργύρου και σιδήρου από ανακυκλωμένο χαρτί σε τρόφιμα. (Castle et al., 1997; Parry & Aston, 2004)

Τα τοξικά μέταλλα όπως ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd), ο υδράργυρος (Hg) και το αρσενικό (As) δεν έχουν ασφαλές επίπεδο έκθεσης για τους ευάλωτους πληθυσμούς. Βιοσυσσωρεύονται και μπορούν να προκαλέσουν χρόνια τοξικότητα.

Ο μόλυβδος είναι μια ισχυρή νευροτοξίνη που επηρεάζει αρνητικά τη νευρολογική ανάπτυξη στα παιδιά. Το κάδμιο βλάπτει τα νεφρά και μπορεί να προκαλέσει απομετάλλωση των οστών. Ο υδράργυρος επηρεάζει το νευρικό σύστημα και είναι ιδιαίτερα επιβλαβής στη μήτρα της γυναίκας.

Η Οδηγία για τα Απόβλητα Συσκευασιών (94/62/EK) περιορίζει έμμεσα τα βαρέα μέταλλα στις συσκευασίες (συμπεριλαμβανομένου του χαρτιού) και πρόκειται για ένα περιβαλλοντικό μέτρο για τη μείωση των τοξικών στοιχείων στα απόβλητα συσκευασίας, διασφαλίζοντας ότι το ανακυκλωμένο χαρτί δεν συσσωρεύει βαρέα μέταλλα.

Τα βαρέα μέταλλα στις συσκευασίες που καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής ή ως απορρίμματα μπορούν να διαρρεύσουν στο έδαφος και το νερό, παραμένοντας επ' αόριστόν.

4.1.6. Φλογεπιβραδυντικές ουσίες (PBDEs)

Οι χημικές ουσίες επιβράδυνσης φλόγας (flame retardants) δεν προστίθενται συνήθως σε συνηθισμένες χάρτινες συσκευασίες, αλλά μπορούν να εμφανιστούν ως ρύποι σε ανακυκλωμένες ίνες. Αυτό μπορεί να συμβεί εάν χαρτί από εξειδικευμένες χρήσεις (επεξεργασμένο για αντοχή στη φλόγα) ή σκόνη από ηλεκτρονικά απόβλητα και πλαστικά εισέλθει στο ρεύμα ανακύκλωσης. Για παράδειγμα, έχουν ανιχνευθεί βρωμιωμένα επιβραδυντικά φλόγας όπως οι πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (polybrominated diphenyl ethers - PBDEs) σε ανακυκλωμένα υλικά, ακόμη και σε καταναλωτικά προϊόντα, λόγω διασταυρούμενης μόλυνσης από την ανακύκλωση ηλεκτρονικών ειδών. (*EU Bans Recycling of Materials Containing PBDEs / Food Packaging Forum*, n.d.; M. Liu et al., 2024)

Παρόλο που τα δεδομένα για τα επιβραδυντικά φλόγας στο ανακυκλωμένο χαρτί είναι ελάχιστα (το ζήτημα είναι περισσότερο τεκμηριωμένο στα ανακυκλωμένα πλαστικά), η πιθανή παρουσία τους αναγνωρίζεται. Στην Ευρώπη, οι ρυθμιστικές αρχές θεωρούν τα βρωμιωμένα επιβραδυντικά φλόγας τόσο επικίνδυνα που η ανακύκλωση υλικών που περιέχουν ορισμένα PBDE απαγορεύεται πλέον για να αποτραπεί η μεταφορά τους σε νέα προϊόντα. Ορισμένα PBDE ταξινομούνται ως πιθανά καρκινογόνα για τον άνθρωπο και παρατίθενται στη Σύμβαση της Στοκχόλμης ως επίμονοι οργανικοί ρύποι (*Persistent Organic Pollutants*) που πρέπει να εξαλειφθούν. (*EU Bans Recycling of Materials Containing PBDEs / Food Packaging Forum*, n.d.)

Τα PBDEs αποτελούν επίμονους οργανικούς ρύπους με σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, κυρίως ως ενδοκρινικοί διαταράκτες, νευροτοξικοί και πιθανοί καρκινογόνοι παράγοντες. Η έκθεση σε PBDEs έχει συνδεθεί με διαταραχές στη λειτουργία του θυρεοειδούς⁷ και των ορμονών

⁷ Endocrine Disrupting Chemicals, (EDCs) που δρουν παρόμοια με θυρεοειδικές ορμόνες (T3, T4), ανταγωνιζόμενα τη σύνδεσή τους με τους υποδοχείς.

φύλου, οδηγώντας σε μειωμένη γονιμότητα και αναπαραγωγικά προβλήματα (*Brominated Flame Retardants* / EFSA, n.d.; Esch, 1994) Επιπλέον, η προγεννητική και παιδική έκθεση σχετίζεται με νευροαναπτυξιακές διαταραχές, όπως μειωμένες γνωστικές επιδόσεις και προβλήματα προσοχής, πιθανώς λόγω παρεμβολής στη νευρογένεση και συναπτική πλαστικότητα. (Herbstman et al., 2010; ‘Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food’, 2011)

Σύμφωνα με μελέτες ορισμένα μίγματα PBDEs έχουν χαρακτηριστεί ως πιθανώς καρκινογόνα (Group 2B), καθώς προκαλούν ηπατικούς και θυρεοειδικούς όγκους μέσω οξειδωτικού στρες και επαγωγής ενζύμων CYP450. (*IARC Monographs – Volume 128 – IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans*, n.d.; *IRIS Toxicological Review of Decabromodiphenyl Ether (Final Report) / Risk Assessment Portal / US EPA*, n.d.)

4.1.7. Υπερφθοροαλκυλιωμένες ενώσεις (PFAS)

Τα PFAS (Per- and Polyfluoroalkyl Substances) είναι μια μεγάλη οικογένεια συνθετικών χημικών ουσιών⁸, ενώ το PFOS (Perfluorooctane Sulfonate) και το PFOA (Perfluorooctanoic Acid) είναι δύο από τα πιο γνωστά και μελετημένα μέλη αυτής της ομάδας. Όλες τους χαρακτηρίζονται από ισχυρούς δεσμούς C - F, που καθιστούν τις ουσίες αυτές εξαιρετικά ανθεκτικές στη βιοαποδόμηση - γι’ αυτό και αποκαλούνται “*forever chemicals*” - λόγω της ακραίας επίμονης επίδοσής τους.

Τα PFAS χρησιμοποιούνταν σε διευρυμένο εύρος και μεταξύ αυτών, ιστορικά για να προσδώσουν αντοχή στο λάδι και το νερό σε προϊόντα χαρτιού (για παράδειγμα, περιτυλίγματα τροφίμων που είναι ανθεκτικά στο λίπος και συσκευασίες fast food). Εάν το εν λόγω επεξεργασμένο χαρτί ανακυκλωθεί, τα PFAS μπορούν να μεταφερθούν στις νέες ίνες χαρτιού. Αρκετές έρευνες έχουν βρει ενώσεις PFAS ή ολικό φθόριο σε υλικά συσκευασίας τροφίμων από χαρτί. (Begley et al., 2008; Trier et al., 2011) Τα κοινά PFAS που χρησιμοποιούνται στο χαρτί περιλαμβάνουν π.χ. PFOA, PFOS ή επεξεργασίες με βάση τα φθοροτελομερή, είναι χημικά σταθερά, δεν καταστρέφονται από τη διαδικασία πολτοποίησης. Τα PFAS έχουν μετρηθεί τακτικά σε συσκευασίες ανακυκλωμένου χαρτιού και χαρτονιού. (Geueke et al., 2018c; Vápenka et al., 2016)

Σε κάθε περίπτωση, η παρουσία τους είναι προβληματική: τα PFAS εκτός από επίμονα χημικά για το περιβάλλον, μπορούν να μεταναστεύσουν στα τρόφιμα (ειδικά εάν το τρόφιμο είναι λιπαρό ή η συσκευασία είναι θερμαινόμενη) και στη συνέχεια να συσσωρευτούν στο ανθρώπινο σώμα.

Ορισμένα PFAS έχουν συνδεθεί με προβλήματα υγείας, όπως αυξημένη χοληστερόλη, καταστολή του ανοσοποιητικού συστήματος, νόσο του θυρεοειδούς και αυξημένο κίνδυνο ορισμένων

⁸ Η οικογένεια PFAS περιλαμβάνει πάνω από 12.000 γνωστές ενώσεις. (CompTox Chemicals Dashboard)

καρκίνων.(Jane L Espartero et al., 2022; Panieri et al., 2022) Ενώ δεν υπάρχει ακόμη ενοποιημένη νομοθεσία της ΕΕ για τις συσκευασίες τροφίμων, πολλές ευρωπαϊκές χώρες προσπαθούν να εισάγουν ολικές απαγορεύσεις για τα PFAS στις συσκευασίες τροφίμων.(*Ουσίες Ανά Και Πολυφθοροαλκυλίου (PFAS) - ECHA*, n.d.)

4.1.8 Λοιπά χημικά κατάλοιπα (Biocides, PAHs, etc.)

Αρκετές άλλες χημικές ουσίες έχουν εντοπιστεί σε προϊόντα ανακυκλωμένου χαρτιού, οι οποίες συχνά προέρχονται από εισροές ανακτημένων χαρτιών που δεν προορίζονται για τρόφιμα ή από ειδικά επεξεργασμένα χαρτιά. (Geueke et al., 2018c)

Η 2-φαινυλοφαινόλη (2-Phenylphenol ή OPP) – ένα αντιμικροβιακό και μυκητοκτόνο που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία χαρτιού για περιτύλιγμα φρούτων ή ως συντηρητικό έχει ανιχνευθεί στην πλειονότητα των δειγμάτων συσκευασίας τροφίμων από χαρτί που εξετάστηκαν. Αυτό υποδηλώνει ότι τα χαρτιά που έχουν υποστεί επεξεργασία με OPP (π.χ. επενδύσεις κουτιών εσπεριδοειδών) είχαν ανακυκλωθεί σε νέες συσκευασίες. Μία μελέτη την διαπίστωσε σε 20 από τα 23 δείγματα και τα επίπεδά της συσχετίζονται έντονα με την αναλογία των ανακυκλωμένων ινών. (Votavová et al., 2014)

Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) είναι υδρόφοβες, λιποδιαλυτές ενώσεις που προέρχονται κυρίως από ατελή καύση οργανικής ύλης (ξύλο, καύσιμα, άνθρακας, κ.λπ.), αλλά μπορούν να μεταφερθούν στο ανακυκλωμένο χαρτί. Οι PAH μπορεί να προέρχονται από υποπροϊόντα καύσης μελανιού εκτύπωσης, ανακυκλωμένο χαρτί που εκτέθηκε σε εκπομπές καύσης ή από μείγματα ορυκτελαίων (καθώς ορισμένα MOAH περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους).(Geueke et al., 2018c)

Η ανθρακινόνη (anthraquinone, AQ) είναι μια οργανική ένωση (C₁₄H₈O₂) με ιστορική χρήση ως πρόσθετο στη χημική πολυτοποίηση, αλλά μπορεί να παραμείνει σε ανακυκλωμένο χαρτί μέσω υπολειμμάτων από προηγούμενη χρήση, εκτυπωμένα έντυπα ή μολυσμένα υλικά συσκευασίας τροφίμων. Η παρουσία της στο τελικό χαρτί αποτελεί ανησυχία για την ανθρώπινη υγεία, καθώς έχει καταταχθεί από την EFSA ως πιθανώς καρκινογόνος ουσία (Group 2B)⁹ και έχει συσχετιστεί με ηπατοτοξικές και νεφροτοξικές επιδράσεις, ενώ μπορεί να μεταναστεύσει σε τρόφιμα, ειδικά λιπαρά. Η ουσία συμπεριλαμβάνεται και στον κατάλογο SVHC της REACH¹⁰. (*BfR Removes Anthraquinone from Its List of Recommendations for Food Packaging - BfR Opinion No. 005/2013, 12 February 2013*, n.d.; Valduga et al., 2023)

⁹ Η Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων (EFSA) χρησιμοποιεί την ταξινόμηση του Διεθνούς Οργανισμού Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) για τις καρκινογόνες ουσίες.

¹⁰ Κατάλογος υποψήφιων προς αδειοδότηση ουσιών που προκαλούν πολύ μεγάλη ανησυχία

Δ.2. Τύποι Χαρτιών και Επαφή με Τρόφιμα

Το χαρτί και το χαρτόνι αποτελούν από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά στη βιομηχανία συσκευασίας τροφίμων, ωστόσο, η άμεση ή έμμεση επαφή τους με τρόφιμα απαιτεί αυστηρή συμμόρφωση με τις κανονιστικές απαιτήσεις της Ευρωπαϊκής Ένωσης, καθώς ενδέχεται να περιέχουν ή να απελευθερώνουν ουσίες που επηρεάζουν την ασφάλεια των τροφίμων.

Η επιλογή κατάλληλου τύπου χαρτιού ή χαρτονιού εξαρτάται από τη φύση του τροφίμου (ξηρό, υγρό, λιπαρό ή όξινο), τις συνθήκες επαφής (θερμοκρασία, διάρκεια, υγρασία) και την ύπαρξη ή μη λειτουργικών φραγμάτων που περιορίζουν τη μετανάστευση χημικών ουσιών. Σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΚ) 1935/2004, τα υλικά που προορίζονται για επαφή με τρόφιμα δεν πρέπει να μεταφέρουν στα τρόφιμα ουσίες σε ποσότητες που θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία, ενώ η Σύσταση **BfR XXXVI** καθορίζει τις τεχνικές προδιαγραφές για τα χαρτιά και τα χαρτόνια που θεωρούνται κατάλληλα για τέτοιες εφαρμογές. Στον ακόλουθο πίνακα 6, παρουσιάζονται οι βασικές κατηγορίες χαρτιών, τα είδη τροφίμων για τα οποία είναι κατάλληλες και οι προϋποθέσεις χρήσης τους, σύμφωνα με το ισχύον ευρωπαϊκό και εθνικό κανονιστικό πλαίσιο.

Τύπος χαρτιού / χαρτονιού	Κατηγορία τροφίμου	Απαιτούμενος τύπος φράγματος ή επεξεργασίας	Προϋποθέσεις & νομοθεσία
Virgin fibre paper / board	Ξηρά τρόφιμα (π.χ. αλεύρι, ζάχαρη, ρύζι)	Δεν απαιτείται φράγμα	Επιτρέπεται άμεση επαφή – συμμόρφωση με BfR XXXVI & Reg. (EC) 1935/2004
Virgin fibre coated paper	Μέτρια υγρά τρόφιμα (π.χ. φρούτα, λαχανικά)	Επικάλυψη με υδατοαπωθητικό ή thin polymer coating	Επιτρέπεται άμεση επαφή, απαιτείται migration test (EN 1186)
Greaseproof / Parchment paper	Λιπαρά τρόφιμα (π.χ. βούτυρο, ψωμιά, αρτοσκευάσματα, fast food)	Ειδική επεξεργασία αντοχής σε λίπη (π.χ. sulphite pulp, sizing agents, BfR XXVI–XXIX)	Επιτρέπεται άμεση επαφή – χωρίς χρήση φθοριωμένων ουσιών (PFAS)
Baking paper (silicone coated)	Ψημένα τρόφιμα, χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες	Επικάλυψη σιλικόνης (σύμφωνη με Reg. (EU) 10/2011)	Ανθεκτικό έως 220 °C, χωρίς μετανάστευση >10 mg/dm ²
Recycled fibre paper / board	Ξηρά ή συσκευασμένα τρόφιμα χωρίς άμεση επαφή	Απαιτείται λειτουργικό φράγμα (PE, PET, bio-coating, Al foil)	Επιτρέπεται μόνο έμμεση επαφή, έλεγχος για MOSH/MOAH, ανθρακινόνη, PAHs < ορίων BfR
Laminated paperboard (PE, PLA, PET)	Υγρά, λιπαρά ή όξινα τρόφιμα (π.χ. γάλα, χυμοί, σάλτσες)	Πλήρες φράγμα πολυμερούς	Πρέπει να συμμορφώνεται με Reg.

			(EU) 10/2011 (SML όρια ανά ουσία)
Waxed paper / board	Τυριά, αλλαντικά, τρόφιμα υψηλής λιπαρότητας	Παραφινική ή φυτική επίστρωση	Επιτρέπεται αν η παραφίνη είναι food- grade και δεν περιέχει PAHs (BfR XXV)
Barrier-coated board (bio- coating, PVOH, chitosan)	Λιπαρά & υγρά τρόφιμα (eco alternatives)	Βιοδιασπώμενο φράγμα	Αποδεκτό αν τεκμηριωθεί migration < όρια EN 1186 & BfR XXXVI

Πίνακας 6 Βασικές κατηγορίες χαρτιών και επαφή με τρόφιμα

Ο επάνω πίνακας παρουσιάζει ενδεικτικά τους κύριους τύπους χαρτιών που χρησιμοποιούνται στην πρωτογενή συσκευασία τροφίμων, κατηγοριοποιώντας τους ανάλογα με το είδος των τροφίμων για τα οποία είναι κατάλληλοι.

Αξίζει να σημειωθεί ότι μεγάλο μέρος αυτών των υλικών αφορά πολυστρωματικές δομές - δηλαδή συνδυασμούς χαρτιού με ένα ή περισσότερα πρόσθετα υλικά (π.χ. πλαστικές ή αλουμιένιες επιστρώσεις), τα οποία λειτουργούν ως φράγματα έναντι υγρασίας, λιπαρών ή μετανάστευσης ουσιών. Επιπλέον, περιλαμβάνονται και ειδικά επεξεργασμένα χαρτιά, όπως επικαλυμμένα ή επιχρισμένα χαρτιά, που διαθέτουν βελτιωμένες ιδιότητες αντοχής ή φραγμού. Τα περισσότερα από αυτά τα σύνθετα ή επικαλυμμένα χαρτιά δεν είναι τυπικά ανακυκλώσιμα, λόγω της πολυπλοκότητας του συνδυασμού των στρωμάτων τους και της δυσκολίας διαχωρισμού των επιμέρους υλικών κατά την ανακύκλωση.

Η παρακολούθηση και ο έλεγχος των χημικών υπολειμμάτων στις συσκευασίες από ανακυκλωμένο χαρτί απαιτεί μια σειρά αναλυτικών τεχνικών. Οι ρύποι καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα χημικών κατηγοριών (από πτητικούς υδρογονάνθρακες έως πολικά πολυμερή και μέταλλα), επομένως τα εργαστήρια χρησιμοποιούν διαφορετικές μεθόδους σε συνδυασμό. (Di Mario et al., 2023b) Στον Πίνακα 7, παρουσιάζονται οι κατηγορίες των χημικών ενώσεων που μπορούν να βρεθούν ως κατάλοιπα στο νερό, το έδαφος καθώς και σε υλικά όπως και στο ανακυκλωμένο χαρτί συσκευασίας.

Δ.3. Χημικές ουσίες σε συσκευασίες ανακυκλωμένου χαρτιού και Ανίχνευση

Χημικό κατάλοιπο	Αναλυτική Μέθοδος	Πρότυπες Μέθοδοι ανίχνευσης
Mineral Oil Hydrocarbons (MOSH/MOAH)	GC-FID, GC-MS	BfR method (Germany), DIN EN 16995, ISO 17780
Bisphenol A and analogues (BPS, BPF)	LC-MS/MS	CEN/TS 13130-13:2005, ISO 18857-2, EPA Method 8270D
Phthalates and Plasticizers (DEHP, DBP, BBP, etc.)	GC-MS, LC-MS/MS	EPA Method 8061A, EPA Method 8270D, ISO 18856
Photoinitiators (Benzophenone derivatives)	GC-MS, LC-MS/MS	DIN EN 14338, ISO 18856
Diisopropylnaphthalene (DIPN)	GC-MS	BfR Recommendation XXXVI (Germany)
Heavy Metals (Pb, Cd, Hg, Cr, Zn, Cu)	ICP-MS, ICP-OES	EPA Method 6020B, ISO 17294-2, EN 12497
Flame Retardants (PBDEs, TBBPA, OPFRs)	GC-MS, LC-MS/MS	EPA Method 1614 (PBDEs), IEC 62321
Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)	LC-MS/MS	EPA Method 537.1, ASTM D7968, ISO 21675
Biocides (2-Phenylphenol, OPP)	GC-MS, LC-MS/MS	EPA Method 8270D
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)	GC-MS	EPA Method 8270D, ISO 17993, ISO 18287
Anthraquinone	GC-MS, LC-MS/MS	EPA Method 8270D
Aromatic Amines	LC-MS/MS, GC-MS	EN 71-11 (EU toy safety), DIN EN ISO 14362
Overall Organic Screening (NIAS)	GC-MS, LC-MS/MS	General screening: FDA 21 CFR 176.260, EU 10/2011
Coatings/Plasticizers (FTIR screening)	ATR-FTIR	ASTM E1252, ISO 10640
Total Fluorine Screening (for PFAS)	PIGE/Combustion Ion Chromatography	ASTM D7359 (PIGE)

Πίνακας 7 Χημικές ουσίες και Τεχνική Αναλυτικής Μεθόδου

Ο αριθμός και το είδος των ουσιών που υπάρχει πιθανότητα να έχει ανιχνεύσιμη περιεκτικότητα σε ένα δείγμα χαρτιού, στην πραγματικότητα, είναι άγνωστος, έτσι η ανίχνευση χημικών ενώσεων είναι ιδιαίτερα περίπλοκη και εξειδικευμένη τόσο με τη μέθοδο όσο και με τον εργαστηριακό εξοπλισμό. Η ταυτοποίηση των ενώσεων απαιτεί συχνά συνδυασμό διαφορετικών αναλυτικών τεχνικών, προκειμένου να διασφαλιστεί η αξιοπιστία και η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Επιπλέον, η ερμηνεία των δεδομένων προϋποθέτει εμπειρία και πρόσβαση σε εκτενείς βάσεις δεδομένων φασματομετρίας για την ορθή συσχέτιση των κορυφών με τις αντίστοιχες χημικές ουσίες.

Οι κατηγορίες από τα γνωστότερα χημικά υπολείμματα που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες σελίδες, απαιτούν ιδιαίτερα εξειδικευμένο εργαστηριακό εξοπλισμό – κυρίως φασματοσκοπικές και χρωματογραφικές μεθόδους για την ανάλυση χημικών ουσιών σε υλικά συσκευασίας τροφίμων, όπως το χαρτί και το χαρτόνι.

Κάθε κατηγορία από τις 2 βασικές και συμπληρωματικές τεχνικές βασίζεται σε διαφορετική αρχή και έχει ξεχωριστά πλεονεκτήματα και διαδικασίες σύμφωνα με τα πρότυπα – εφόσον αυτά υπάρχουν!

Φασματοσκοπικές Τεχνικές	Χρωματογραφικές Τεχνικές
Οι φασματοσκοπικές τεχνικές βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη, επιτρέποντας την αναγνώριση δομικών χαρακτηριστικών ή στοιχείων.	Οι χρωματογραφικές τεχνικές επιτρέπουν τον διαχωρισμό και ποσοτικό προσδιορισμό οργανικών ενώσεων, ακόμη και σε πολύπλοκα μίγματα.
<ul style="list-style-type: none"> • FTIR • Raman Spectroscopy • ICP-MS / ICP-OES • PIGE/Combustion-Ion Chromatography 	<ul style="list-style-type: none"> • GC-MS • GC-FID • LC-MS/MS

Πίνακας 8 Φασματοσκοπικές και Χρωματογραφικές Τεχνικές

Ο παρακάτω πίνακας 9, δίνει συνοπτικές περιγραφές στις κυριότερες αναλυτικές τεχνικές.

Ακρων.	Περιγραφή – Χρήση Αναλυτικής Μεθόδου
GC-MS	<p>Gas Chromatography - Mass Spectrometry Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρίας Μάζας</p> <p>Η GC-MS αποτελεί βασική τεχνική για τον εντοπισμό και την ποσοτικοποίηση οργανικών ρύπων πτητικών ή ημιπτητικών, όπως υδρογονάνθρακες από ορυκτέλαια (MOSH/MOAH), φθαλικές ενώσεις, DIPN και φωτοεκκινητές. Πριν την ανάλυση, τα δείγματα χαρτιού εκχυλίζονται με κατάλληλο διαλύτη, ώστε να απομονωθούν οι</p>

	<p>οργανικές ουσίες. Η GC–MS διαχωρίζει πολύπλοκα μίγματα και ανιχνεύει ενώσεις σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Σε ελέγχους για MOH, εφαρμόζεται συχνά σε συνδυασμό με προ-διαχωρισμό LC, επιτρέποντας την ακριβή ποσοτικοποίηση των κλασμάτων MOSH και MOAH.</p>
GC-FID	<p>Gas Chromatography - Flame Ionization Detector Αέρια Χρωματογραφία - Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας</p> <p>Μελέτες σε χάρτινα καλαμάκια και συσκευασίες τροφίμων έχουν δείξει, μέσω GC–MS και GC–FID, την παρουσία MOH, φωτοεκκινητών και πλαστικοποιητών που μετανάστευσαν από το χαρτί. Η GC με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (GC–FID) χρησιμοποιείται ειδικά για την ποσοτικοποίηση των MOSH/MOAH, χάρη στη γραμμική απόκρισή της στα υδρογονανθρακικά μίγματα.</p>
LC-MS/MS	<p>Liquid Chromatography - Tandem Mass Spectrometry Υγρή Χρωματογραφία - Διαδοχική Φασματομετρία Μάζας</p> <p>Η LC - MS/MS είναι η βασική τεχνική για την ανάλυση πολικών, μη πτητικών ή θερμικά ευαίσθητων ρύπων που δεν ανιχνεύονται αποτελεσματικά με GC, όπως οι δισφαινόλες (BPA, BPS), ορισμένοι φωτοεκκινητές και κυρίως οι PFAS. Η LC–MS/MS θεωρείται η «χρυσή μέθοδος» για PFAS, με ικανότητα ανίχνευσης σε επίπεδα ppt σε χαρτί ή προσομοιωτές τροφίμων. Συχνά εφαρμόζεται παράλληλα με GC για ολοκληρωμένο έλεγχο: η LC–MS/MS στοχεύει σε πολικούς ρύπους όπως δισφαινόλες, πλαστικοποιητές ή αρωματικές αμίνες, ενώ η GC χρησιμοποιείται για οργανικές ενώσεις πτητικών συστατικών και ορυκτέλαιων.</p>
ICP-MS/OES	<p>Inductively Coupled Plasma Mass - Optical Emission Spectrometry Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος /Οπτικής Εκπομπής</p> <p>Η ICP–MS και η ICP–OES χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων και ανόργανων στοιχείων σε χαρτί και χαρτόνια συσκευασίας. Τα δείγματα διαλύονται όξινα και εισάγονται στο πλάσμα του οργάνου, όπου τα μέταλλα ιονίζονται και ποσοτικοποιούνται. Η ICP–MS ανιχνεύει ίχνη μετάλλων σε επίπεδα ppb (όπως Pb, Cd, Hg), ενώ η ICP–OES χρησιμοποιείται για υψηλότερες συγκεντρώσεις. Οι τεχνικές ICP έχουν υψηλή ευαισθησία και εφαρμόζονται συστηματικά σε ελέγχους ποιότητας, για να διασφαλίζεται η συμμόρφωση με τα νομοθετικά όρια βαρέων μετάλλων στα υλικά συσκευασίας.</p>
FTIR	<p>Fourier Transform Infrared Spectroscopy Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier</p> <p>Χρησιμοποιείται για τον γρήγορο εντοπισμό επιστρώσεων και προσθέτων στα χαρτιά και χαρτόνια, όπως πλαστικά ή κηρώδη στρώματα. Μέσω χαρακτηριστικών απορροφήσεων (π.χ. δεσμών C-F για φθοριωμένες επιστρώσεις, C-H για πολυαιθυλένιο ή κερί) μπορεί να αποκαλύψει την παρουσία λειτουργικών ομάδων δηλ. πολυμερών ή πλαστικοποιητών, όπως φθαλικών ενώσεων. Συμπληρωματικά, η φασματοσκοπία Raman έχει χρησιμοποιηθεί ερευνητικά για τη χαρτογράφηση ρύπων στην επιφάνεια των ινών ανακυκλωμένου χαρτιού.</p>
PIGE	<p>Particle-Induced Gamma Emission/Combustion Ion Chromatography Επαγόμενη από Σωματίδια Εκπομπή Γ/Χρωματογραφία Ιόντων Καύσης</p> <p>Μια άλλη μέθοδος ταχείας ανίχνευσης για PFAS είναι η μέτρηση της ολικής φθορίου, μέσω τεχνικών όπως η PIGE ή η καύση με ιοντική χρωματογραφία, οι οποίες προσδιορίζουν το συνολικό οργανικό φθόριο στο χαρτί ως ένδειξη πιθανής επεξεργασίας με φθοριούχες ουσίες.</p>

Πίνακας 9 Αναλυτική μέθοδος και ανίχνευση χημικών ουσιών

Πειραματικό Μέρος

Ε' Μέρος – Πειραματικό Μέρος

E.1. Εισαγωγή της ερευνητικής εργασίας

Στις προηγούμενες ενότητες πραγματοποιήθηκε εκτενής ανάλυση του θέματος των ανακυκλώσιμων χαρτιών στην Ελλάδα, με βιβλιογραφικές αναφορές που καλύπτουν το σύνολο της αλυσίδας - από τη συλλογή και διαχείριση του παλαιόχαρτου έως το νομοθετικό πλαίσιο και τις αναλυτικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση χημικών καταλοίπων. Τα κατάλοιπα αυτά, ορισμένα εκ των οποίων ενδέχεται να είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία, αποκτούν ιδιαίτερη σημασία όταν το χαρτί προορίζεται για επαφή με τρόφιμα. Σε αρκετές περιπτώσεις παρατηρείται, είτε εκ προθέσεως είτε λόγω άγνοιας, χρήση ανακυκλωμένου χαρτιού για εφαρμογές που δεν συνάδουν με τις απαιτήσεις της νομοθεσίας. Δεδομένης της ελεύθερης κυκλοφορίας προϊόντων στην ευρωπαϊκή και παγκόσμια αγορά, τέτοιες συσκευασίες ενδέχεται να εισάγονται και να διακινούνται χωρίς τον απαιτούμενο έλεγχο, αυξάνοντας τους δυνητικούς κινδύνους για τον καταναλωτή.

E.1.1. Σκοπός

Ο σκοπός της μελέτης είναι η ποιοτική και ποσοτική αξιολόγηση του ανακυκλωμένου χαρτιού σε σύγκριση με το πρωτογενές, όσον αφορά τη μορφολογία των ινών, τη χημική σύσταση και τη δυνατότητα ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου. Επιπλέον, αποσκοπεί στη δημιουργία ενός χάρτη χημικών και φυσικών διαφορών που να αναδεικνύει τα κρίσιμα σημεία στα οποία η ανακύκλωση επηρεάζει την καθαρότητα και τη δομή του χαρτιού.

Παράλληλα, οι πληροφορίες που θα προκύψουν από την παρούσα ερευνητική εργασία μπορούν να αποτελέσουν πολύτιμο εργαλείο για τους φορείς χάραξης πολιτικής, τους οργανισμούς τυποποίησης και τη βιομηχανία χαρτιού και συσκευασίας. Η εμπειριστατωμένη κατανόηση της χημικής και μικροδομικής σύστασης των ανακυκλωμένων χαρτιών, καθώς και των πιθανών κινδύνων που ενδέχεται να προκύπτουν από τη χρήση τους, δύναται να υποστηρίξει τη διαμόρφωση τεκμηριωμένων κανονισμών και πρακτικών ελέγχου ασφάλειας σε εθνικό και ευρωπαϊκό επίπεδο.

Επιπλέον, τα αποτελέσματα της μελέτης μπορούν να αξιοποιηθούν για την προώθηση του οικολογικού σχεδιασμού (eco-design) στις βιομηχανίες παραγωγής και μεταποίησης χαρτιού, ενισχύοντας τη βιωσιμότητα του κύκλου ζωής των προϊόντων και συμβάλλοντας στην ελαχιστοποίηση της περιβαλλοντικής επιβάρυνσης. Η σύνδεση των επιστημονικών δεδομένων με την πράξη καθιστά τη συγκεκριμένη έρευνα ιδιαίτερα επίκαιρη και ουσιαστική, καθώς προσφέρει πρακτικά εργαλεία για τη μετάβαση προς μια κυκλική και ασφαλέστερη οικονομία συσκευασίας, όπου η ποιότητα, η ασφάλεια και η περιβαλλοντική ευθύνη συνυπάρχουν ισότιμα.

E.1.2. Στόχος

Το πειραματικό μέρος της εργασίας στοχεύει στη συστηματική διερεύνηση των διαφορών μεταξύ πρωτογενούς και ανακυκλωμένου χαρτιού που χρησιμοποιούνται στην ελληνική βιομηχανία ανακυκλωμένης συσκευασίας. Η μελέτη επικεντρώνεται στη μορφολογική, χημική και μικροβιολογική ανάλυση των υλικών αυτών, με σκοπό την κατανόηση του βαθμού αλλοίωσης που προκαλείται στις ίνες χαρτιού μετά από πιθανότατα πολλαπλούς κύκλους ανακύκλωσης και της πιθανής επίδρασης στη συνολική ασφάλεια και ποιότητα των τελικών προϊόντων.

Η έρευνα πραγματοποιείται στο Εργαστήριο Βιολογικής Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, αξιοποιώντας σύγχρονες αναλυτικές τεχνικές όπως Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) και Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ (XRF), καθώς και μικροβιολογικές αναλύσεις για την εκτίμηση της ανάπτυξης μικροοργανισμών σε δοκίμια χαρτιού. Μέσω των παραπάνω μετρήσεων επιδιώκεται η ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου εργαστηριακού πρωτοκόλλου εκτίμησης της κατάστασης των ανακυκλωμένων χαρτιών.

Ο απώτερος στόχος είναι η συμβολή στην αντίληψη των δομών των χαρτιών καθώς και της κατανόησης των πιθανών κινδύνων που ενδέχεται να σχετίζονται με τη χρήση των ανακυκλωμένων χαρτιών λαμβάνοντας υπόψη ότι στο μέλλον αναμένεται ακόμη μεγαλύτερη εξάρτηση από την ανακύκλωση χαρτιού και κατά συνέπεια, αύξηση της παρουσίας Μη Σκοπίμως Προστιθέμενων Ουσιών (NIAS) στα ανακυκλωμένα προϊόντα.

E.1.3. Διαδικασία

Η διαδικασία του πειραματικού μέρους αποτελεί το προτεινόμενο “Laboratory Workflow” ως μια πολυπαραμετρική ανάλυση που συνδυάζει μικροσκοπική δομή, χημική/στοιχειακή σύσταση και μικροβιολογική ανάλυση για την αξιολόγηση των χαρτιών.

Ένα πλεονέκτημα της διαδικασίας είναι ότι μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε δείγματα παλαιού χαρτιού, που προέρχονται από ανακύκλωση (Έλεγχος Α' Υλών), όσο και σε χαρτιά που παράγονται από χαρτοποιείες ή χαρτιά από διαμορφωμένα χαρτοκιβώτια (Ποιοτικός Έλεγχος Προϊόντων).

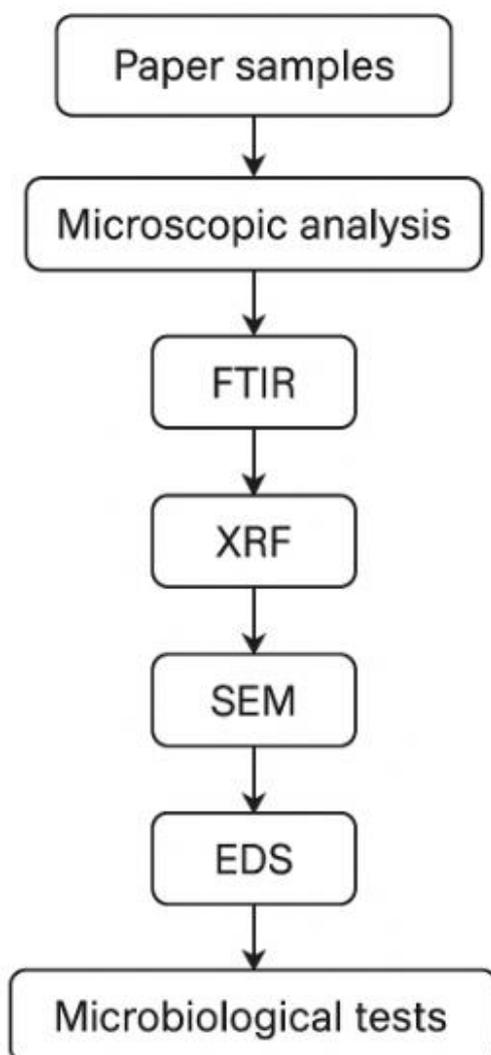
Επί τούτου, τα εξεταζόμενα δείγματα χαρτιού προέρχονται από βιομηχανικά παραγόμενα υλικά: το πρωτογενές χαρτί είναι τύπου semi-chemical, σχεδιασμένο για χρήση ως fluting, ενώ το ανακυκλωμένο χαρτί ανήκει στην κατηγορία Testliner.

Αρχικά, πραγματοποιείται οπτική εκτίμηση των δειγμάτων και μια μικροσκοπική ανάλυση για την προκαταρκτική αξιολόγηση της επιφάνειας και της δομής των ινών.

Η χημική ταυτοποίηση των δειγμάτων επιτυγχάνεται μέσω Φασματοσκοπίας Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR), ενώ η Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων Χ, χρησιμοποιείται για την ποσοτική ανάλυση στοιχείων, με επιδίωξη την ανίχνευση βαρέων μετάλλων.

Η μικροδομή των δειγμάτων εξετάζεται μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), η οποία επιτρέπει την αξιολόγηση της μορφολογικής ακεραιότητας, της καθαρότητας καθώς και του βαθμού διασύνδεσης των ινών. Παράλληλα, η Μικροανάλυση EDS παρέχει πληροφορίες σχετικά με την κατανομή των στοιχείων είτε σε εστιασμένα σημεία (spot) είτε σε μικροπεριοχές του δείγματος (map), συμβάλλοντας στην εις βάθος κατανόηση της χημικής και δομικής του σύστασης.

Τέλος, διεξάγονται μικροβιολογικές δοκιμές για την αξιολόγηση της βιοσταθερότητας των χαρτιών, ολοκληρώνοντας την πολυπαραμετρική ανάλυση των φυσικοχημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών τους.



Εικόνα 12 Διαδικασία Εργαστηριακού Πρωτοκόλλου (Laboratory workflow)

E.1.4. Εργαστηριακός Εξοπλισμός

Ο γενικός εξοπλισμός για την εκτέλεση των εργαστηριακών δοκιμών είναι ο εξής:

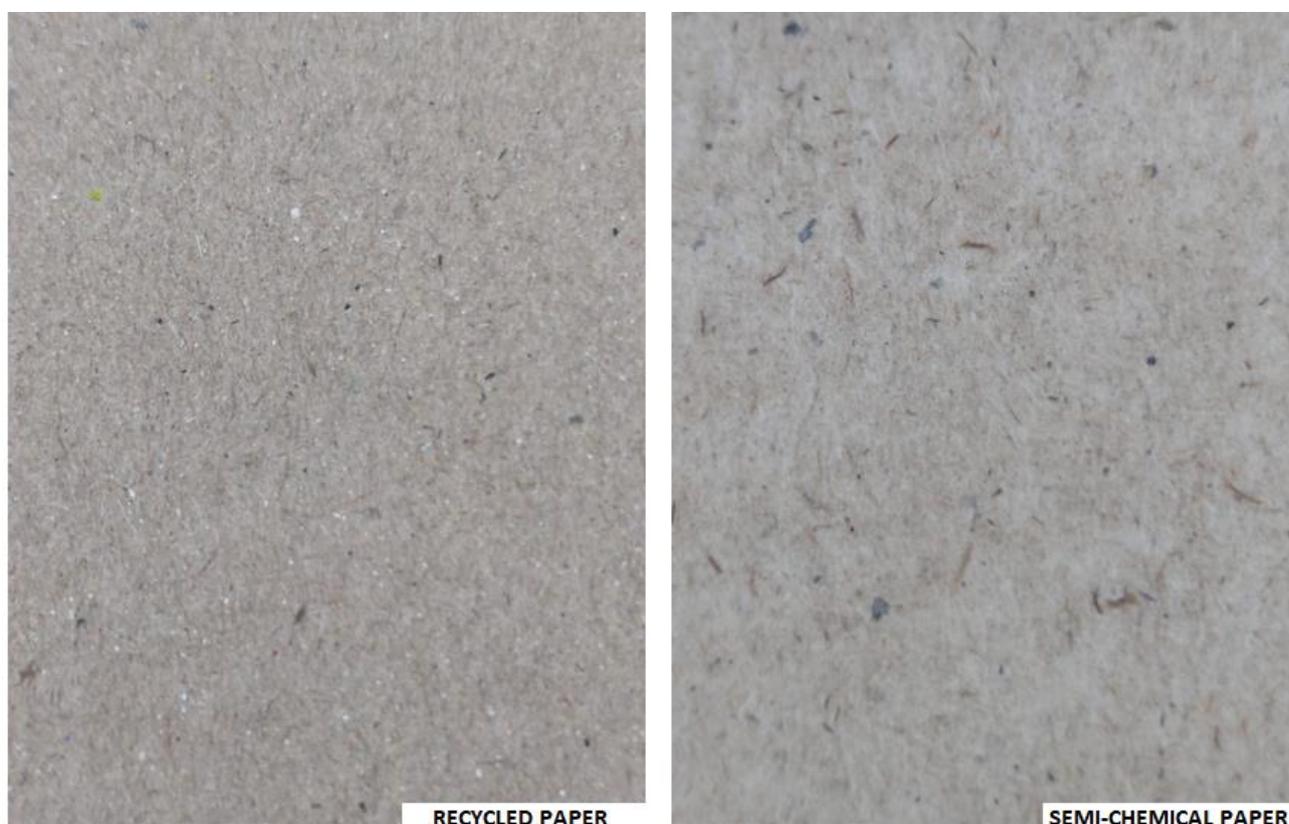
- **Οπτικό και Ψηφιακό Μικροσκόπιο**
- **Φασματογράφος FTIR Agilent Cary 630**
- **Φασματόμετρο Φθορισμού Ακτίνων X (XRF) Rigaku NEX QC**
- **Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (FEG-SEM) Phenom Pharos G2 με EDS**
- **Μικροβιολογικός εξοπλισμός για καλλιέργεια και επώαση μικροοργανισμών**

E.1.5. Δείγματα πειραματικών δοκιμών

Τα δείγματα χαρτιού που εξετάστηκαν, είναι τα εξής:

- **Semi-chemical fluting paper 150 gsm**
- **Testliner paper 150 gsm**

Το semi-chemical χαρτί παράγεται από πολτό που έχει υποστεί μερική χημική και μηχανική κατεργασία, διατηρεί μέρος της λιγνίνης (και μπορεί συχνά να περιέχει ανακυκλωμένες ίνες). Το ανακυκλωμένο χαρτί περιέχει 100% ανακυκλωμένες ίνες.



Εικόνα 13 Τα δείγματα χαρτιών (ανακυκλωμένο και πρωτογενές)

Ε.2. Ψηφιακό και Οπτικό Μικροσκόπιο

Η βασική πρώτη οργανοληπτική παρατήρηση των δοκιμίων χαρτιών είναι οπτική, όπου εμφανέστατα η επιφάνεια του semi-chemical φαίνεται τραχιά ενώ αντίθετα η επιφάνεια του ανακυκλωμένου πιο απαλή, κάτι που επιβεβαιώνεται έχοντας και περιεργάζοντας τα δείγματα στα χέρια. Επίσης, το πρωτογενές μοιάζει πιο άκαμπτο και αντοχής σε σχέση με το ανακυκλωμένο. Προφανώς η κυριότερη παρατήρηση αφορά την καθαρότητα των χαρτιών – κάτι που θα παρατηρήσουμε σε μεγαλύτερο βαθμό με τη χρήση οπτικής και ψηφιακής μικροσκοπίας.

Στην εικόνα 14, κάτω φαίνονται στοχευμένες παρατηρήσεις από το ανακυκλωμένο χαρτί.



Εικόνα 14 Ανακυκλωμένο χαρτί (Ψηφιακό μικροσκόπιο)

Στην εικόνα 15, κάτω, φαίνονται αντίστοιχες παρατηρήσεις από το πρωτογενές χαρτί.



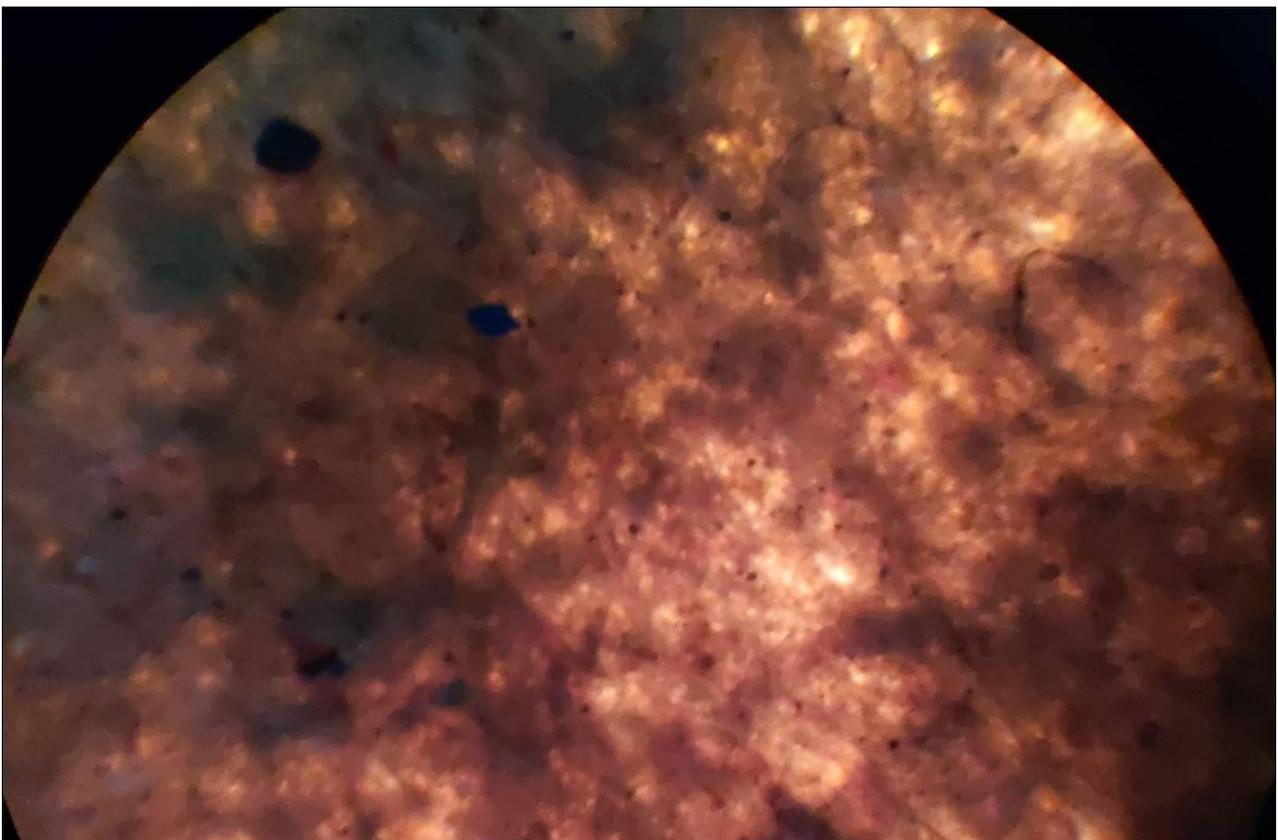
Εικόνα 15 Semi - chemical χαρτί (Ψηφιακό μικροσκόπιο)

Το ανακυκλωμένο χαρτί έχει πιο σκούρο χρώμα και περιέχει ξένα σωματίδια – ρύπους. Εμφανίζει ορισμένα σκούρα και χρωματισμένα σωματίδια και άλλες ξένες ίνες. Είναι πολύ πιθανό να περιέχει υπολείμματα μελανιού (σκούρα στίγματα), κόλλες, πλαστικά μικροσωματίδια ή άλλα ξένα σωματίδια από την προηγούμενη χρήση. Αντίθετα το semi-chemical χαρτί έχει πιο κίτρινο χρώμα, με λιγότερα έως καθόλου εμφανή ξένα σωματίδια και περιέχει ένα σημαντικό μέρος της λιγνίνης (σκουρόχρωμα σωματίδια) τα οποία σε αρκετές περιπτώσεις είναι εμφανέστατα και δια γυμνού οφθαλμού.

Η δεύτερη παρατήρηση επί της δομής του δικτύου ινών είναι ότι το semi-chemical χαρτί φέρει μεγαλύτερη ομοιομορφία στο μέγεθος και τη μορφή των ινών - οι ίνες είναι γενικά μακρύτερες, λιγότερο κατεστραμμένες και πιο άθικτες, καθώς έχουν υποστεί λιγότερη μηχανική καταπόνηση. Φέρει πιο ομοιόμορφο χρώμα και εμφανίζει μεγαλύτερη πυκνότητα και λιγότερο πορώδες.

Αντίθετα, στο ανακυκλωμένο χαρτί, η δομή του δικτύου ινών φαίνεται πιο διακριτή λόγω της ετερογένειας στο μήκος και το πλάτος των ινών, καθώς προέρχονται από διάφορες πηγές κάτι που συντελεί σε μεγαλύτερο πορώδες – αλλά και ανομοιογένεια στο πάχος του, με χώρους σαν “κενά” από ίνες – όπως δείχνει και η εικόνα 16 από το οπτικό μικροσκόπιο.

Μεγαλύτερη παρουσία "fines" (μικρά θραύσματα ινών) γεμίζουν τους κενούς χώρους. Οι ίνες αναμένεται να είναι πιο κοντές και να παρουσιάζουν μεγαλύτερο βαθμό φθοράς, θραύσης ή ξεφτίσματος. Η φθορά των ινών μπορεί να οδηγήσει σε λιγότερους δεσμούς ινών-ινών και επομένως σε ένα πιο χαλαρό δίκτυο, το οποίο επηρεάζει τη μηχανική αντοχή.



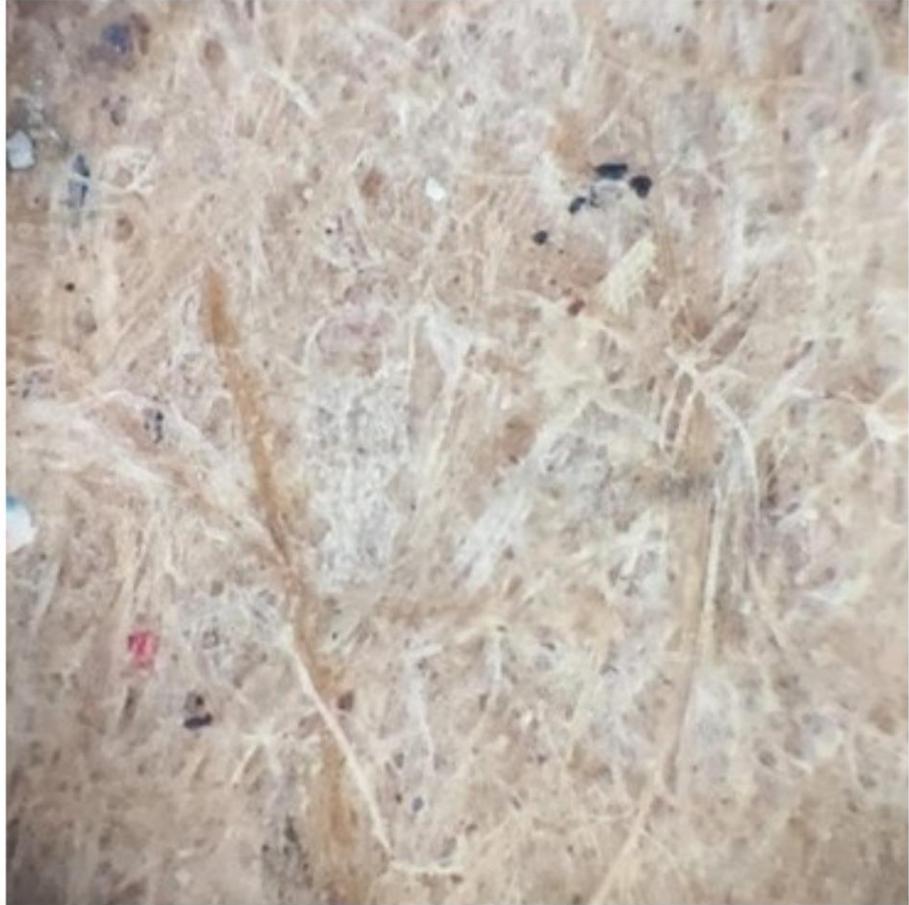
Εικόνα 16 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου στο ανακυκλωμένο χαρτί

Η ανομοιογενής κατανομή φωτεινότητας και αντίθεσης υποδηλώνει διαφοροποίηση στο πάχος των στρώσεων και την ανομοιόμορφη κατανομή των ινών, η οποία επηρεάζει ιδιότητες όπως η αντοχή σε εφελκυσμό, η διαπερατότητα του αέρα και η αντοχή στη διάτρηση (bursting).

Semi-Chemical



Ανακυκλωμένο



Εικόνα 17 Συγκριτική εικόνα οπτικού μικροσκοπίου σε πρωτογενές και ανακυκλωμένο χαρτί.

E.3. Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Σε αυτό το μέρος της εργαστηριακή διαδικασία γίνεται χρήση της φασματοσκοπίας για τον έλεγχο της οργανικής σύστασης του ανακυκλωμένου χαρτιού, βοηθώντας στη διασφάλιση της ποιότητας και της ασφάλειας των χαρτοκιβωτίων. Συγκεκριμένα, το Agilent Cary 630 FTIR είναι ένα φασματόμετρο υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), σχεδιασμένο για γρήγορη και ακριβή ανάλυση χημικών ουσιών και υλικών.

Στην περίπτωση δειγμάτων χαρτιών συσκευασίας, αυτός ο εξοπλισμός επιτρέπει την ταυτοποίηση οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στο χαρτί, καθώς και την ανίχνευση πιθανών ρυπαντών ή συνθετικών υλικών που μπορεί να μην είναι επιθυμητά σε χαρτοκιβώτια.

Ανίχνευση υπολειμμάτων χημικών ουσιών & ρύπων	Εντοπισμό οργανικών ρύπων από μελάνια εκτύπωσης, κόλλες και επικαλύψεις. Π.χ., κολλητικές ουσίες, πλαστικοποιητές, συνθετικά πολυμερή (PVC, PE, PP)
Ταυτοποίηση συνθετικών ινών ή επιμολύνσεων	Έλεγχος αν υπάρχουν πρόσθετα πολυμερή που βελτιώνουν την αντοχή αλλά μπορεί να επηρεάσουν την τελική ποιότητα ή πιθανή παρουσία πλαστικών ινών ή επικαλύψεων που μπορεί να επηρεάσουν την ανακυκλωσιμότητα.
Έλεγχος οργανικών επιστρώσεων ή επικαλύψεων	Μπορεί να βοηθήσει στον εντοπισμό κεριών και ελαίων που χρησιμοποιούνται για την ανθεκτικότητα στο νερό με τον εντοπισμό αδιάβροχων ή λιποαποθητικών επικαλύψεων (π.χ. PFAS).

Πίνακας 10 Πλεονεκτήματα της τεχνικής FTIR

Με βάση τα παραπάνω, και λαμβάνοντας υπόψη ότι η συγκεκριμένη μέθοδος είναι μη καταστροφική, ταχεία και παρέχει αποτελέσματα υψηλής ακρίβειας και επαναληψιμότητας, καθίσταται σαφές ότι η FTIR αποτελεί ιδιαίτερα αποτελεσματικό και αξιόπιστο εργαλείο ποιοτικού ελέγχου.

E.3.1. Αρχή λειτουργίας φασματοσκοπίας FTIR

Η αρχή λειτουργίας του FTIR βασίζεται στην αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) με τα μόρια ενός δείγματος, με σκοπό την αναγνώριση των χημικών δεσμών και λειτουργικών ομάδων που περιέχονται σε αυτό. Βασίζεται στην απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια του δείγματος, προκαλώντας χαρακτηριστικές δονήσεις στους χημικούς δεσμούς τους.

Συνοπτικά, η μέθοδος λειτουργεί ως εξής:

- Μία δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR) διέρχεται από το δείγμα.
- Τα μόρια απορροφούν επιλεκτικά συγκεκριμένα μήκη κύματος της ακτινοβολίας, ανάλογα με τις δονήσεις των δεσμών (π.χ. C–H, C=O, O–H).
- Το φως που δεν απορροφάται ανιχνεύεται και αναλύεται μαθηματικά μέσω του μετασχηματισμού Fourier, ώστε να παραχθεί ένα φάσμα απορρόφησης δηλαδή το καταγεγραμμένο σήμα μετατρέπεται σε φάσμα - ένα «μοριακό αποτύπωμα» του δείγματος.

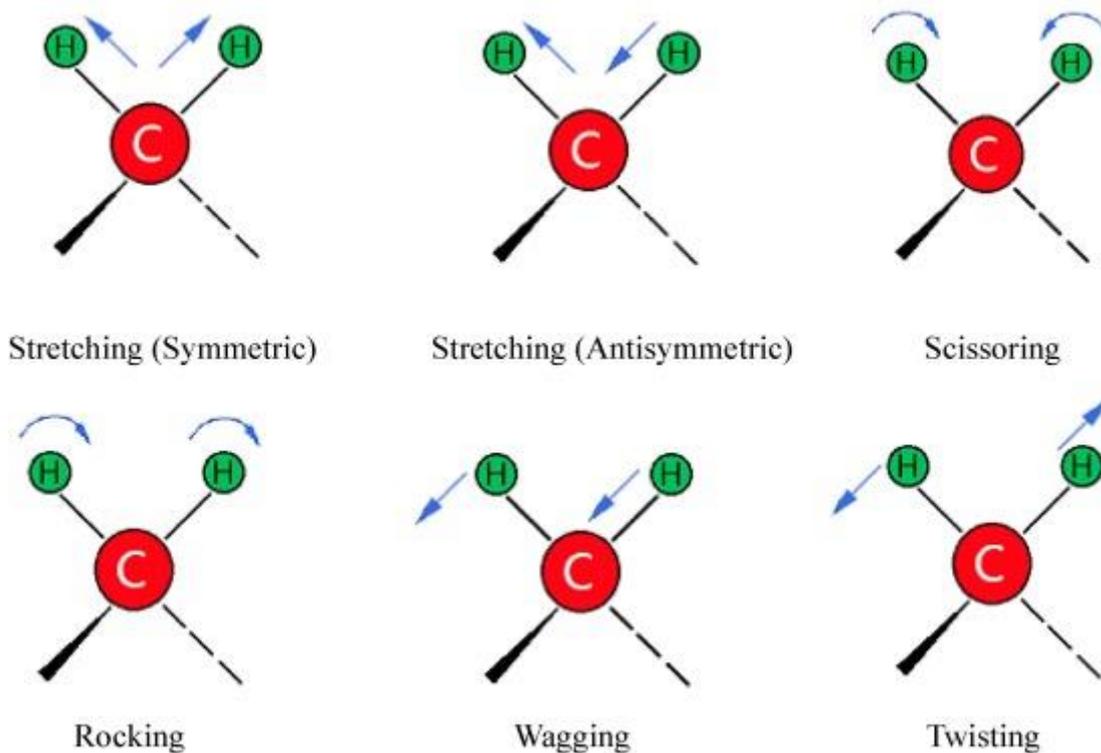
Κάθε λειτουργική ομάδα (όπως C–H, C=O, O–H κλπ.) απορροφά ενέργεια σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, δημιουργώντας ένα μοναδικό φάσμα απορρόφησης αφού κάθε κορυφή στο φάσμα αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο είδος δόνησης και άρα σε μια λειτουργική ομάδα. (Stuart, 2005)

E.3.2. Προέλευση απορροφήσεων στο υπέρυθρο φάσμα – Δονήσεις

Οι απορροφήσεις στο υπέρυθρο φάσμα προέρχονται από τις δονήσεις των χημικών δεσμών μέσα στα μόρια, όταν αυτά αλληλεπιδρούν με την υπέρυθρη ακτινοβολία. Κάθε μόριο διαθέτει χαρακτηριστικές δονητικές κινήσεις (τάσεις και κάμψεις), οι οποίες εμφανίζονται στο φάσμα ως κορυφές απορρόφησης σε συγκεκριμένα μήκη κύματος. Οι δονήσεις αυτές προκαλούνται μόνο όταν η συχνότητα της υπέρυθρης ακτινοβολίας αντιστοιχεί στη φυσική συχνότητα δόνησης ενός δεσμού και όταν η δόνηση προκαλεί μεταβολή στη διπολική ροπή του μορίου. Αυτό αποτελεί τον βασικό κανόνα επιλογής (selection rule) για το υπέρυθρο φάσμα: Μια δόνηση είναι ενεργή στο υπέρυθρο μόνο εάν μεταβάλλει τη διπολική ροπή του μορίου.

Έτσι, πολικά μόρια όπως το HCl ή το CO₂ παρουσιάζουν έντονες απορροφήσεις, ενώ συμμετρικά μόρια (π.χ. N₂, O₂) δεν είναι ενεργά στο υπέρυθρο. Οι θέσεις και οι εντάσεις των κορυφών στο φάσμα εξαρτώνται από τη φύση του δεσμού (ισχύς, μάζα ατόμων) και από το μοριακό περιβάλλον, παρέχοντας πολύτιμες πληροφορίες για τη δομή και τη χημική σύσταση του δείγματος. (Pavia et al., 2015)

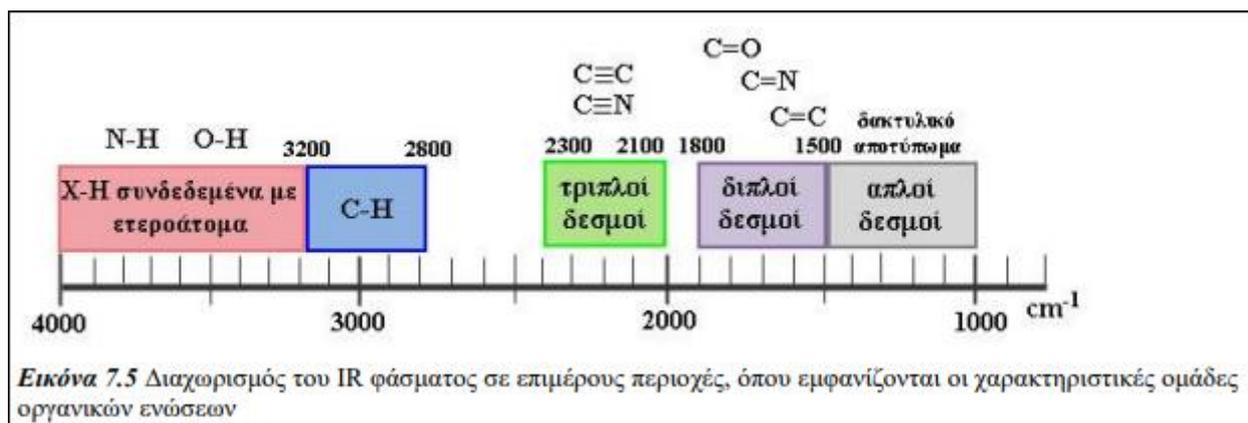
Στα μόρια εμφανίζονται δύο βασικοί τύποι δονήσεων: οι δονήσεις τάσης (stretching) και οι δονήσεις κάμψης (bending). Οι πρώτες προκύπτουν όταν δύο άτομα κινούνται κατά μήκος του δεσμού τους, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση. Μπορεί να είναι συμμετρικές ή ασύμμετρες, ανάλογα με το αν οι δεσμοί πάλλονται με τον ίδιο ή αντίθετο τρόπο. Οι δονήσεις κάμψης, αντίθετα, αφορούν μεταβολές της γωνίας μεταξύ δεσμών και περιλαμβάνουν τέσσερις μορφές: ψαλιδιού (scissoring), αιώρησης (rocking), σείσης (wagging) και συστροφής (twisting). Αυτές μπορεί να συμβαίνουν είτε εντός είτε εκτός του επιπέδου του μορίου, ανάλογα με τη γεωμετρία του. (Pavia et al., 2015)



Εικόνα 18 Βασικοί τύποι δονήσεων τάσης και κάμψης των μοριακών δομών
 Πηγή εικόνας: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/mode-of-vibration>

Οι δονήσεις τάσης, οι οποίες σημειώνονται με το σύμβολο ν ακολουθούμενο από τη χημική ομάδα όπως π.χ. $\nu(\text{C} = \text{O})$, απαιτούν συνήθως μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης οι οποίες γενικά αποδίδονται με το σύμβολο δ , όπως π.χ. $\delta(\text{C} - \text{H})$. Επιπλέον τα συμμετρικά μόρια εμφανίζουν λιγότερες ενεργά υπέρυθρες (*IR-active*) δονήσεις σε σχέση με τα ασύμμετρα μόρια. Το παραπάνω συνεπάγεται ότι οι συμμετρικές δονήσεις αναμένονται να είναι σε γενικές γραμμές πιο ασθενείς εν συγκρίσει με τις ασύμμετρες δονήσεις, λόγω της μικρής μεταβολής της διπολικής ροπής του μορίου. (Κουή et al., 2016)

Όταν η υπέρυθη ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα μεγάλο μόριο, η ενέργειά της απορροφάται επιλεκτικά από τους χημικούς δεσμούς του, προκαλώντας χαρακτηριστικές δονήσεις και κάμψεις των δεσμών αυτών. Κάθε τύπος δεσμού ή λειτουργικής ομάδας εμφανίζει απορρόφηση σε συγκεκριμένο εύρος μηκών κύματος, το οποίο εξαρτάται από τη μάζα των ατόμων και τη σταθερά δύναμης του δεσμού. Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχουν εκτενείς πίνακες χαρακτηριστικών απορροφήσεων, που έχουν προκύψει από πειραματικές μελέτες και επιτρέπουν την ταυτοποίηση των λειτουργικών ομάδων ενός μορίου μέσω της αντιστοίχισης των συχνοτήτων δόνησης με γνωστές τιμές αναφοράς.



Εικόνα 19 IR φάσμα: Κυματαριθμός και βασικοί δεσμοί
 Πηγή εικόνας: Σελ. 197 https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/6175/2/01_chapter_7.pdf

E.3.3. Φάσματα IR

Στα φάσματα IR, οι ταινίες απορρόφησης δείχνουν πόσο έντονα ένα μόριο απορροφά υπέρυθη ακτινοβολία. Αυτές οι ταινίες χωρίζονται ανάλογα με την έντασή τους σε ισχυρές, μέτριες και ασθενείς, και ανάλογα με το πόσο «φαρδιές» ή «στενές» είναι σε πλατιές/ευρείες και στενές. Το πόσο έντονη είναι μια απορρόφηση εξαρτάται κυρίως από το πόσο αλλάζει η διπολική ροπή του μορίου όταν τα άτομα του δονούνται. Δηλαδή, αν μια δόνηση αλλάζει πολύ την κατανομή των φορτίων μέσα στο μόριο (π.χ. η δόνηση του δεσμού C=O), τότε το μόριο απορροφά περισσότερη υπέρυθη ακτινοβολία και η ταινία είναι πιο έντονη. Επιπλέον, η διπολική ροπή εξαρτάται από το πόσο πολικός είναι ο δεσμός μεταξύ των ατόμων: όσο μεγαλύτερη η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων, τόσο πιο έντονη θα είναι η απορρόφηση. (Κουή et al., 2016)

E.3.4. Χημική σύσταση του Ξύλου

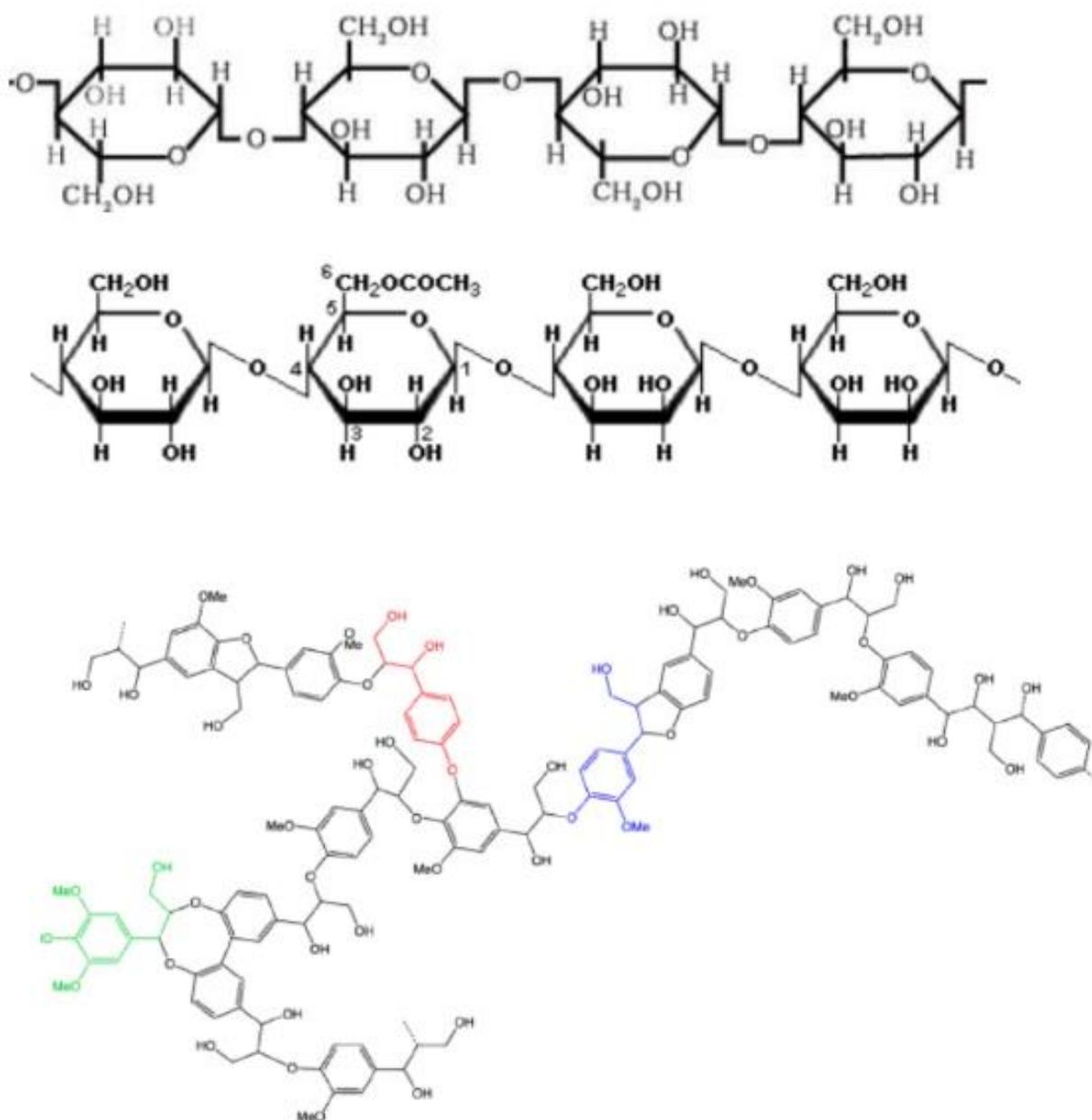
Το ξύλο αποτελείται από διάφορα συστατικά που μπορούν να ταξινομηθούν σε «δομικά» και «μη δομικά». Στα δομικά συστατικά περιλαμβάνονται κυρίως οι πολυσακχαρίτες, όπως η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες και οι πηκτινικές ουσίες, οι οποίοι αποτελούν το 65% - 75% της συνολικής σύστασης του ξύλου, καθώς και οι φαινολικές ενώσεις, κυρίως η λιγνίνη, η οποία ανέρχεται σε 25% - 35% στα κωνοφόρα είδη και σε 17% - 25% στα πλατύφυλλα. Στα μη δομικά συστατικά περιλαμβάνονται εκχυλίσματα και άλλες ουσίες.

Από στοιχειακής πλευράς, το ξύλο αποτελείται κυρίως από άνθρακα (C, 49% - 51%), οξυγόνο (O, 42% - 43%) και υδρογόνο (H, 6%), ενώ μικρότερες ποσότητες περιέχουν άζωτο (N, 0,5% - 1%) και ανόργανες ουσίες ή τέφρα (0,2% - 0,6%), όπως ασβέστιο, κάλιο, μαγνήσιο, σίδηρο και μαγγάνιο.

Η κυτταρίνη είναι πολυσακχαρίτης μεγάλου βαθμού πολυμερισμού που βρίσκεται στο ξύλο σε ποσοστό 40% - 50%, ενώ στο βαμβάκι 95% - 99% (καθαρότερη μορφή κυτταρίνης). Η στοιχειώδης

μονάδα δόμησης του μακρομορίου της είναι ο μονοσακχαρίτης της γλυκόζης. Ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης στο ξύλο εκτιμάται ότι είναι περίπου 10.000 - 12.000.

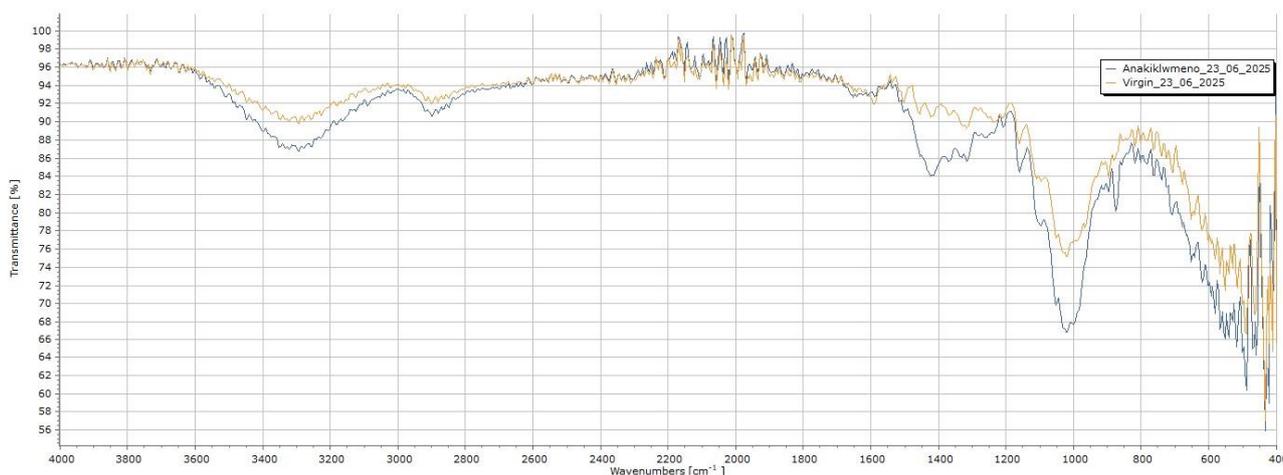
Η λιγνίνη είναι πολυμερές φαινολικής φύσης και βρίσκεται πάντοτε μαζί με την κυτταρίνη. Η λιγνίνη στο ξύλο παίζει το ρόλο της συγκολλητικής ουσίας, είναι η πλέον υδρόφοβη ουσία του και είναι πολύ ανθεκτική. Η λιγνίνη συγκεντρώνεται κυρίως στη μεσοκυττάρια στρώση, συγκρατεί τα μικροϊνίδια και βελτιώνει την αντοχή τους σε θλίψη. Η λιγνίνη είναι αδιάλυτη στους γνωστούς διαλύτες και δεν υδρολύεται. (Γεώργιος Μαντάνης, n.d.)



Εικόνα 20 Χημικές δομές Κυτταρίνης, Ημικυτταρίνης, Λιγνίνης
Πηγή εικόνας: <http://users.teilar.gr/~mantanis/do8.pdf>

E.3.5. Αποτελέσματα FTIR δειγμάτων χαρτιών

Ένα σπουδαίο πλεονέκτημα της FTIR είναι ότι ο έλεγχος γίνεται χωρίς κάποια ιδιαίτερη προετοιμασία του δείγματος. Ακολουθώντας τις οδηγίες του κατασκευαστή, εκτελέσαμε τις μετρήσεις και λάβαμε τα IR φάσματα των υλικών. Για την απεικόνιση και περαιτέρω επεξεργασία των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήσαμε το λογισμικό **Spectragryph v1.2.16.1** – από το οποίο και η παρακάτω εικόνα 21:



Εικόνα 21 IR φάσματα δειγμάτων πρωτογενούς και ανακυκλωμένου χαρτιού

Όπως φαίνεται και τα δύο φάσματα είναι παρόμοια - δείχνουν χαρακτηριστικές κορυφές όπως θα δούμε, για την κυτταρίνη, το κύριο συστατικό του χαρτιού, αλλά με ορισμένες αξιοσημείωτες διαφορές που μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τη σύνθεση και την επεξεργασία τους. Ακολουθεί μια ανάλυση των βασικών περιοχών και των συνεπειών τους:

1. Περιοχή Υδροξυλομάδας (Ευρεία ζώνη γύρω στα 3600-3000 cm^{-1}):

Και τα δύο φάσματα δείχνουν μια ευρεία και ισχυρή ζώνη απορρόφησης σε αυτή την περιοχή, η οποία είναι χαρακτηριστική των ταλαντώσεων εφελκυσμού O-H των υδροξυλομάδων που υπάρχουν στην κυτταρίνη και στο προσροφημένο νερό. Το ανακυκλωμένο χαρτί φαίνεται να έχει μια ελαφρώς ευρύτερη και ενδεχομένως πιο έντονη ζώνη σε αυτή την περιοχή, ιδιαίτερα γύρω στα 3300 cm^{-1} , κάτι που θα μπορούσε να υποδηλώνει υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία ή ίσως πιο προσβάσιμες υδροξυλομάδες λόγω ορισμένων δομικών αλλαγών κατά την ανακύκλωση.

2. Περιοχή Εφελκυσμού C-H (γύρω στα 2900 cm^{-1}):

Και τα δύο φάσματα παρουσιάζουν κορυφές γύρω στα 2900 cm^{-1} που αντιστοιχούν σε ταλαντώσεις εφελκυσμού C-H από τη δομή της κυτταρίνης. Αυτές οι κορυφές εμφανίζονται παρόμοιες και στα δύο δείγματα, υποδεικνύοντας ότι ο θεμελιώδης σκελετός υδατάνθρακα υπάρχει και στα δύο.

3. Ταλαντώσεις Κάμψης Νερού (γύρω στα 1640 cm⁻¹):

Υπάρχει μια μικρή κορυφή γύρω στα 1640 cm⁻¹ και στα δύο φάσματα, που αποδίδεται στην ταλάντωση κάμψης O-H του απορροφημένου νερού. Η ένταση φαίνεται παρόμοια, υποδεικνύοντας συγκρίσιμα επίπεδα φυσικά προσροφημένου νερού, αν και ενδέχεται να υπάρχουν λεπτές διαφορές.

4. Περιοχή Αποτυπώματος (κάτω από 1500 cm⁻¹):

Αυτή η περιοχή είναι ζωτικής σημασίας για τον εντοπισμό συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων και δομικών διαφορών.

- **1430 cm⁻¹ και 1370 cm⁻¹:** Αυτές οι κορυφές σχετίζονται με ταλαντώσεις κάμψης CH₂ και CH στην κυτταρίνη. Και τα δύο δείγματα παρουσιάζουν αυτές τις κορυφές.
- **1160 cm⁻¹ και 1060 cm⁻¹:** Αυτές οι ισχυρές ζώνες απορρόφησης είναι χαρακτηριστικές των ταλαντώσεων εφελκυσμού C-O εντός του σκελετού της κυτταρίνης, ιδιαίτερα της διάταξης C-O-C των γλυκοζιτικών δεσμών. Και τα δύο δείγματα παρουσιάζουν αυτές τις εμφανείς κορυφές.
- **Διαφορές στην περιοχή 1700-1500 cm⁻¹:** Το ανακυκλωμένο χαρτί παρουσιάζει έναν ελαφρώς πιο έντονο ώμο ή κορυφή γύρω στα 1730-1740 cm⁻¹ σε σύγκριση με το παρθένο χαρτί. Αυτό θα μπορούσε να υποδηλώνει την παρουσία καρβονυλικών (C=O) ομάδων, οι οποίες μπορεί να προκύπτουν από:
 - Ημικυτταρίνες: Ενώ υπάρχουν στον παρθένο πολτό, ορισμένες μπορεί να είναι πιο εκτεθειμένες ή αλλοιωμένες στο ανακυκλωμένο χαρτί.
 - Προϊόντα αποικοδόμησης: Η οξείδωση κατά την ανακύκλωση μπορεί να εισάγει καρβονυλικές ομάδες.
 - Πρόσθετα/Ρύποι: Υπολείμματα από προηγούμενες χρήσεις ή διαδικασίες ανακύκλωσης (π.χ., πρόσθετα χημικά, μελάνια που δεν αφαιρέθηκαν πλήρως) θα μπορούσαν να συμβάλουν σε αυτές τις κορυφές.
- **Διαφορές κάτω από 900 cm⁻¹:** Η περιοχή κάτω από 900 cm⁻¹ παρουσιάζει μεγαλύτερη διαφοροποίηση και δυνατότητα ταυτοποίησης των δειγμάτων. Το ανακυκλωμένο χαρτί φαίνεται να έχει ορισμένα ευρύτερα ή πιο έντονα χαρακτηριστικά σε αυτή την περιοχή, ειδικά γύρω στα 897 cm⁻¹ (χαρακτηριστικό των β-γλυκοζιτικών δεσμών στην κυτταρίνη) και πιο κάτω προς τα 600 - 500 cm⁻¹. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται σε:
 - Αλλαγές στην κρυσταλλικότητα: Οι διαδικασίες ανακύκλωσης μπορούν να επηρεάσουν την κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης.

- Ανόργανα πληρωτικά/χρωστικές: Το ανακυκλωμένο χαρτί συχνά περιέχει ανόργανα πληρωτικά (π.χ., άργιλο, CaCO_3) από την προηγούμενη χρήση του ή προστίθενται κατά τη διαδικασία ανακύκλωσης για τη βελτίωση των ιδιοτήτων. Πολλές ανόργανες ενώσεις έχουν ισχυρές απορροφήσεις στην περιοχή χαμηλού κυματαριθμού.

Επομένως και τα δύο φάσματα δείχνουν σαφώς ότι η κυτταρίνη είναι το κύριο συστατικό, όπως αποδεικνύεται από τις ισχυρές χαρακτηριστικές κορυφές των υδροξυλομάδων και της διάταξης C-O. Οι πιο αξιοσημείωτες διαφορές, ιδιαίτερα η ελαφρά αύξηση στις καρβονυλικές ομάδες (γύρω στα 1730 cm^{-1}) και οι πιθανώς αλλοιωμένες ή πρόσθετες κορυφές στην περιοχή χαμηλού κυματαριθμού (κάτω από 900 cm^{-1}), υποδηλώνουν την παρουσία υπολειμματικών ρύπων, προϊόντων αποικοδόμησης ή αλλαγών στη σύνθεση του χαρτιού λόγω της διαδικασίας ανακύκλωσης. Αυτά θα μπορούσαν να περιλαμβάνουν υπολείμματα μελανιών, sizing agents (π.χ. ASA, AKD) ή ανόργανων πληρωτικών που είναι πιο διαδεδομένα στο ανακυκλωμένο χαρτί από ότι στο semi-chemical χαρτί. Η ευρύτητα της διάταξης O-H μπορεί να υποδηλώνει διαφορές στην αλληλεπίδραση ή την περιεκτικότητα σε υγρασία.

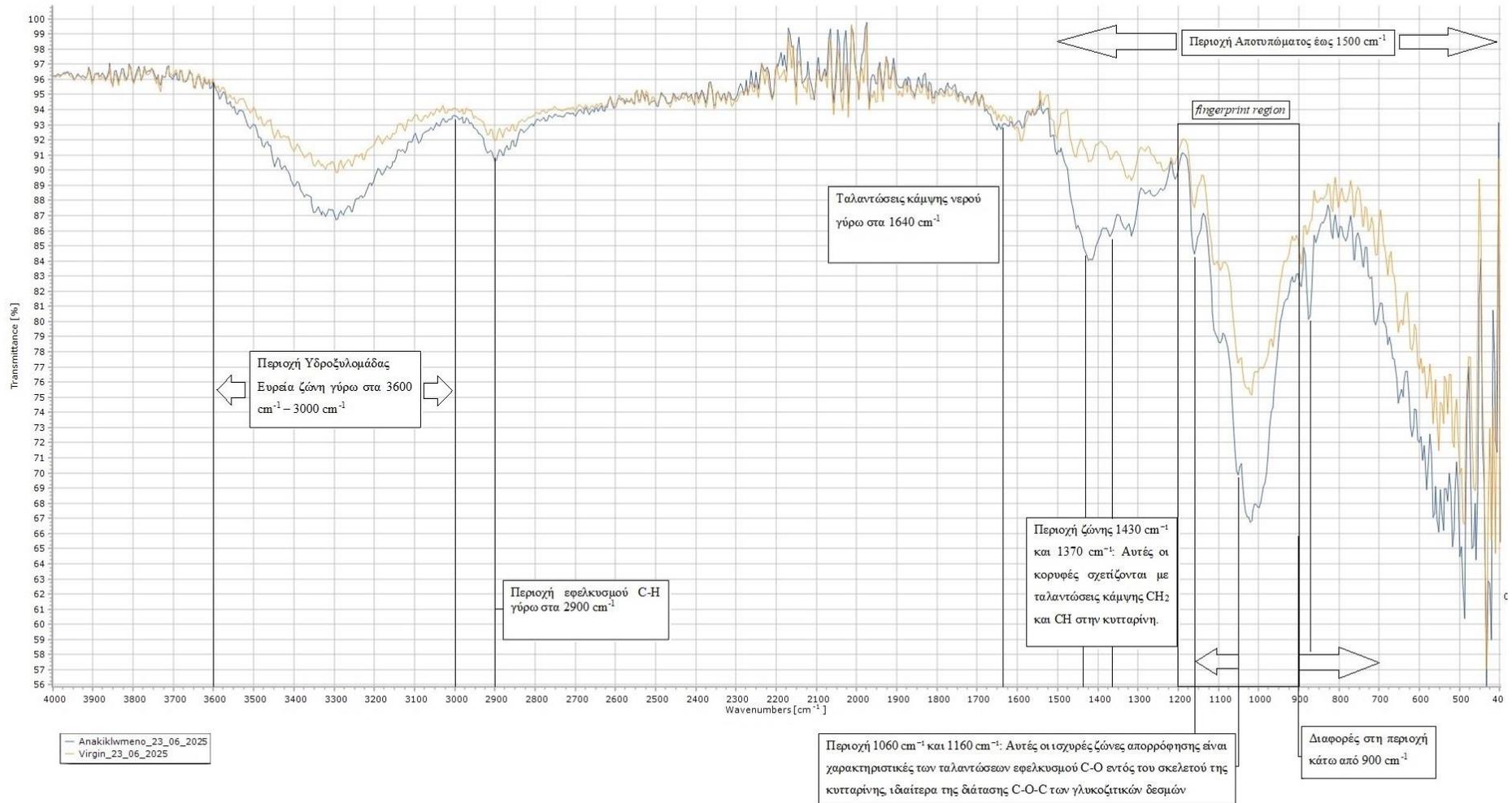
Συμπερασματικά, ενώ και τα δύο χαρτιά είναι κυρίως κυτταρινούχα, τα φάσματα FTIR δείχνουν ότι το ανακυκλωμένο χαρτί έχει υποστεί ορισμένες χημικές και φυσικές τροποποιήσεις, πιθανώς με αποτέλεσμα την παρουσία πρόσθετων λειτουργικών ομάδων (π.χ., καρβονυλίων) και ενδεχομένως ανόργανων συστατικών που δεν βρίσκονται στο παρθένο χαρτί, τα οποία είναι τυπικά χαρακτηριστικά του ανακυκλωμένου χαρτιού.

E.3.6. Πρόσθετο Άμυλο

Το κυριότερο πρόσθετο σε μια γαρτοποιία ανακυκλωμένου χαρτιού είναι το άμυλο. Το άμυλο (φυσικό ή τροποποιημένο) προστίθεται για να δώσει αντοχές στο χαρτί, βελτιώνοντας την ποιότητα. Η κυτταρίνη και το άμυλο είναι και τα δύο πολυσακχαρίτες, αλλά έχουν σημαντικές διαφορές στη δομή, τη λειτουργία και τις ιδιότητές τους. Η κυτταρίνη αποτελείται από μόρια γλυκόζης συνδεδεμένα με β -1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς, που σχηματίζουν ευθείες, γραμμικές αλυσίδες. Το άμυλο αποτελείται επίσης από γλυκόζη, αλλά οι αλυσίδες ενώνονται με α -1,4 και α -1,6 γλυκοζιτικούς δεσμούς, σχηματίζοντας ευθείες (αμυλόζη) και διακλαδισμένες (αμυλοπηκτίνη) δομές. Η κυτταρίνη σχηματίζει στερεές, γραμμικές αλυσίδες που μπορούν να σχηματίσουν ισχυρές ίνες μέσω υδρογόνων δεσμών, δίνοντας μηχανική αντοχή στα φυτά. Το άμυλο έχει κολλώδη ή ημικρυσταλλική δομή, αποθηκεύεται στα κύτταρα ως κόκκοι και είναι πιο εύκολα διαλυτό/αποδομήσιμο.

Στην επόμενη σελίδα παρουσιάζονται τα φάσματα IR από το ανακυκλωμένο χαρτί και το semi-chemical με τις απαραίτητες σημειώσεις.

Φάσματα FTIR για το ανακυκλωμένο χαρτί (μπλε γραμμή) και το semi-chemical χαρτί (πορτοκαλί γραμμή)



Εικόνα 22 Φάσματα IR δειγμάτων πρωτογενούς και ανακυκλωμένου χαρτιού.

Η διαφορά ανάμεσα στην κυτταρίνη και το άμυλο (δηλαδή ανάμεσα στους β-1,4 δεσμούς της πρώτης και τους α-1,4 / α-1,6 δεσμούς του δεύτερου) φαίνεται κυρίως στην περιοχή του μέσου υπερόθρου (*mid-IR*), και πιο συγκεκριμένα στο φάσμα 1200 – 900 cm^{-1} , το οποίο ονομάζεται και *δακτυλικό αποτύπωμα (fingerprint region)* των πολυσακχαριτών.

Στην περιοχή αυτή η κυτταρίνη εμφανίζει χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης γύρω στα 1160 cm^{-1} (C–O–C stretching του β-1,4 δεσμού) και βοηθητικές κορυφές στα 1110 και 1050 cm^{-1} . Το άμυλο παρουσιάζει διαφορές στην ένταση και στη θέση αυτών των κορυφών, κυρίως λόγω της παρουσίας α-1,4 και α-1,6 δεσμών, με χαρακτηριστικές απορροφήσεις γύρω στα 1155, 1080 και 1020 cm^{-1} . Έτσι, με FTIR φασματοσκοπία και ανάλυση της περιοχής 1200–900 cm^{-1} , μπορούμε να ξεχωρίσουμε άμυλο από κυτταρίνη, αφού οι διαφορές στους γλυκοζιτικούς δεσμούς προκαλούν μικρές αλλά χαρακτηριστικές μετατοπίσεις στις κορυφές απορρόφησης. (Bruijnes et al., n.d.; Hong et al., 2021)

E.3.7. Ανθρακικό ασβέστιο και πληρωτικά υλικά

Το ανθρακικό ασβέστιο χρησιμοποιείται στη χαρτοποιία είτε ως πληρωτικό υλικό, είτε ως υλικό επικάλυψης. Βοηθά στη βελτίωση της ποιότητας του χαρτιού, παρέχοντας καλύτερη φωτεινότητα, λευκότητα και αδιαφάνεια. Το ανθρακικό ασβέστιο έχει χαρακτηριστικές κορυφές στο φάσμα IR που το κάνουν εύκολα αναγνωρίσιμο με κύριες ταινίες απορρόφησης:

- ~1400–1470 cm^{-1} → ισχυρή και πλατιά ταινία λόγω ασύμμετρης τάσης (ν_3) του CO_3^{2-} .
- ~870 cm^{-1} → ταινία κάμψης (ν_2) του ανθρακικού ιόντος, χαρακτηριστική για το CaCO_3 .
- ~710 cm^{-1} → δόνηση κάμψης (ν_4) του CO_3^{2-} .

Έτσι διαπιστώνονται ακόμα μερικές διαφορές στα φάσματα του ανακυκλωμένου – που πιθανώς έχει κατασκευαστεί από ανάκτηση χαρτιών που είχαν πληρωτικά υλικά όπως CaCO_3 και του semi-chemical δείγματος. (*A Guide to Identifying Common Inorganic Fillers and Activators Using Vibrational Spectroscopy* | *The Infrared and Raman Discussion Group*, n.d.)

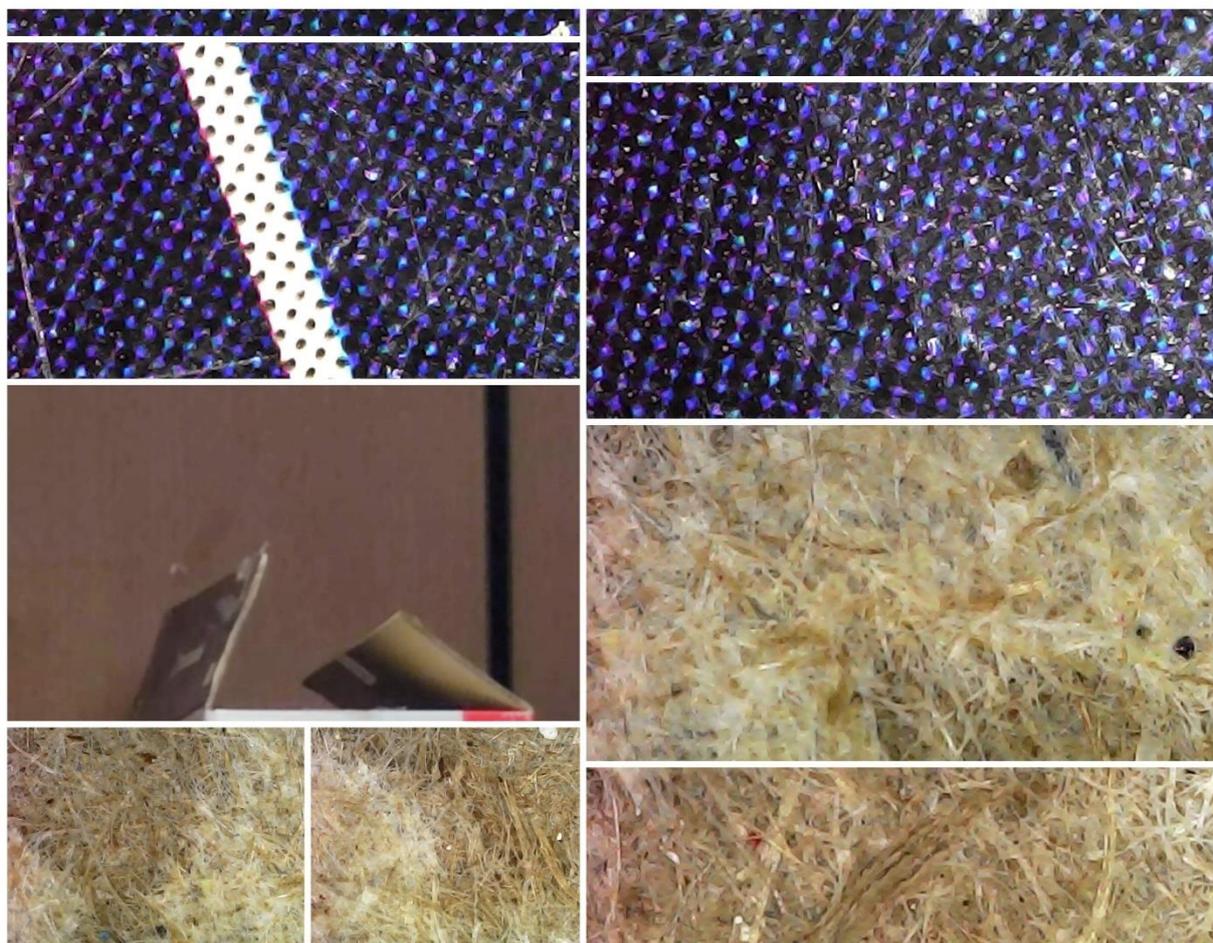
Η περιοχή 1300–1500 cm^{-1} στο φάσμα υπερόθρου είναι πλούσια σε πληροφορία και συχνά «πολύπλοκη», γιατί εκεί απορροφούν πολλές διαφορετικές ομάδες και περιλαμβάνει κυρίως δονήσεις κάμψης (bending) και ταλαντώσεις δεσμών C–H, C–N και C–O, οπότε είναι χαρακτηριστική τόσο για οργανικά συστατικά όσο και για ανόργανα πληρωτικά όπως και στα 400 - 700 cm^{-1} και ιδιαίτερα οι κορυφές στη περιοχή ~ 670 - 520 cm^{-1} , μπορεί να οφείλονται σε:

- Si–O–Si ή Si–O bending που υποδηλώνει πιθανή παρουσία πυριτικών (SiO_2 , kaolin, clay), επίσης κοινών πληρωτικών στο χαρτί.
- Al–O ή Mg–O δονήσεις που υποδεικνύουν αλουμινοπυριτικά ή ταλκ ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$).

E.3.8. FTIR σε φύλλο χαρτοκιβωτίου

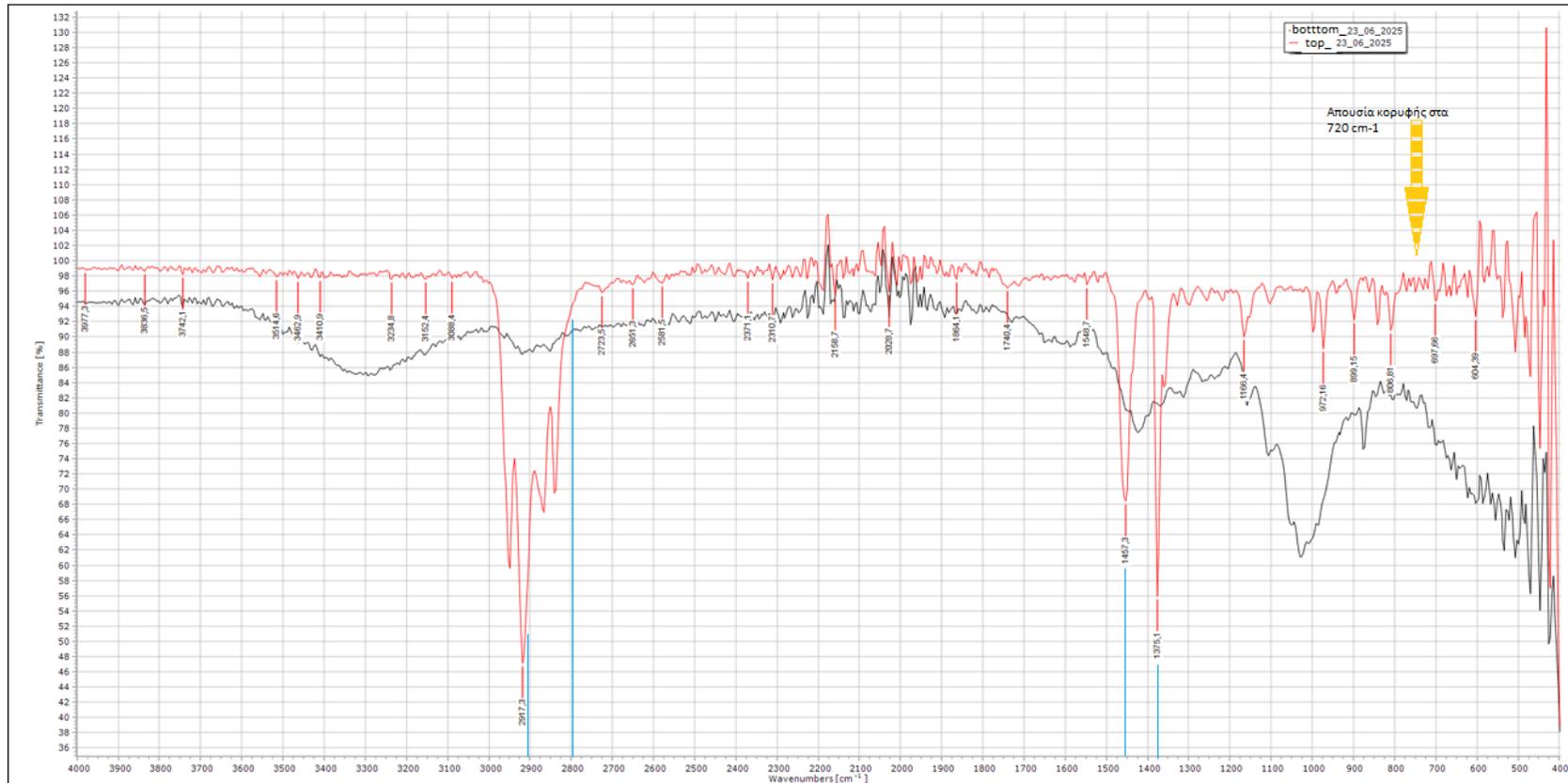
Στη συνέχεια της πειραματικής διαδικασίας επιλέχθηκε η ανάλυση δείγματος από χαρτοκιβώτιο συσκευασίας ηλεκτρονικής συσκευής, του οποίου το εξωτερικό στρώμα (liner) παρουσίαζε πολυστρωματική δομή με πλαστικοποιημένη επιφάνεια. Η επιλογή αυτού του δείγματος βασίστηκε στο γεγονός ότι η παρουσία της πλαστικοποίησης προσδίδει αυξημένη αντοχή στην υγρασία και στις μηχανικές καταπονήσεις, συμβάλλοντας στην προστασία της συσκευασίας. Σε αντίθεση με τα δύο προηγούμενα δείγματα - το ανακυκλωμένο και το semi-chemical χαρτί - τα οποία ήταν μη επικαλυμμένα, το συγκεκριμένο δείγμα κρίθηκε ιδιαίτερα ενδιαφέρον για φασματοσκοπική ανάλυση υπερέθρου (FTIR), καθώς αναμενόταν να αναδείξει διαφοροποιήσεις στο φάσμα απορρόφησης λόγω της παρουσίας πολυμερικών ή συνθετικών επιστρώσεων.

Έτσι, από το παλαιό αυτό χαρτοκιβώτιο το οποίο ήταν Regular Slotted Container (RSC) - Single Wall Box (Μονόφυλλο κυματοειδές χαρτόφυλλο – δηλ. αποτελείται από 1 στρώμα κυματοειδούς χαρτιού ανάμεσα σε 2 επίπεδα φύλλα χαρτιού) κόψαμε κατάλληλα ένα κομμάτι από το outer liner που έφερε επίστρωση και εκτελέσαμε την FTIR φασματοσκοπία.



Εικόνα 23 Φύλλο χαρτοκιβωτίου και διαχωρισμός εξωτερικού liner

Οι μετρήσεις έγιναν τόσο από την εσωτερική πλευρά του φύλλου (που έμοιαζε σαν χαρτί) όσο και την εξωτερική (laminated) πλευρά του φύλλου που είχε εκτύπωση και πλαστικοποίηση και τα φάσματα που λάβαμε παρουσιάζονται στην εικόνα 24, κάτω.



2900-2800 cm⁻¹ Πρόκειται για έντονες και αιχμηρές κορυφές χαρακτηριστικό γνώρισμα των υδρογονανθρακικών πολυμερών

Κορυφές στα ~1460 cm⁻¹ και ~1370 cm⁻¹ που επιβεβαιώνουν την παρουσία ενός πολυμερούς με βάση τα αλκάνια

Εικόνα 24 Φάσματα IR φύλλου χαρτοκιβωτίου: εξωτερική και εσωτερική στρώση.

E.3.8.1. Αποτελέσματα FTIR φύλλου χαρτοκιβωτίου

Τα φάσματα που λάβαμε ήταν ένα για την εσωτερική πλευρά του χαρτιού - η κόκκινη γραμμή - που ήταν τυπική κυτταρινούχου υλικού, ειδικά συγκρίνοντας με τις προηγούμενες μετρήσεις των δειγμάτων του ανακυκλωμένου χαρτιού και του semi-chemical και επίσης λάβαμε το φάσμα για την εξωτερική πλευρά του laminated χαρτιού - την μαύρη γραμμή - το οποίο ήταν τυπικό ενός πολυμερικού υλικού - τυπικώς, μιας πλαστικής μεμβράνης. Σε ότι αφορά το φάσμα της μαύρης γραμμής, την πλαστικοποιημένη στρώση, παρατηρούμε τα εξής:

1. Περιοχή 2800 – 2900 cm⁻¹:

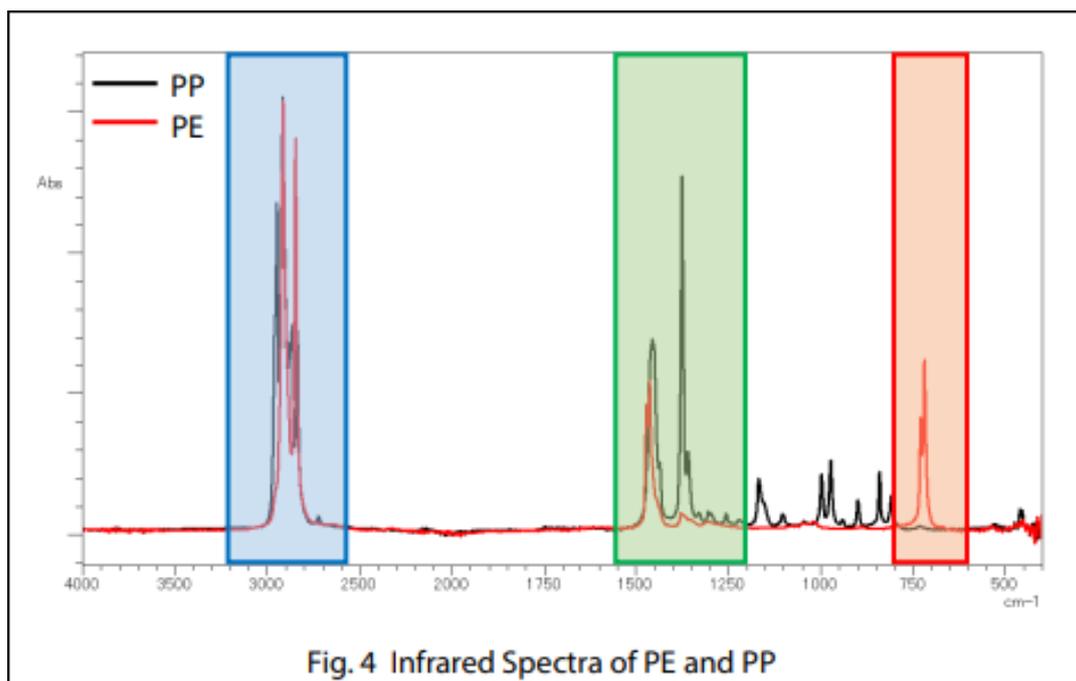
Οι ισχυρές κορυφές στην περιοχή 2900 - 2800 cm⁻¹ στο φάσμα υπερόθρου (FTIR) αντιστοιχούν τυπικά σε δονήσεις τάσης (stretching vibrations) των δεσμών C – H. Συγκεκριμένα, προέρχονται από ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις των –CH₂ και –CH₃ ομάδων που συναντώνται σε αλκυλικές αλυσίδες οργανικών ενώσεων. Είναι χαρακτηριστικές κορυφές για οργανικά υλικά αλλά και πλαστικοποιημένα ή πολυμερικά υλικά (π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυαιθυλενογλυκόλη). Σε δείγματα χαρτιού και ιδιαίτερα σε πολυστρωματικά ή πλαστικοποιημένα χαρτιά συσκευασίας, η έντονη απορρόφηση στην περιοχή 2900 - 2800 cm⁻¹ αποτελεί ένδειξη παρουσίας οργανικού ή πολυμερικού υλικού επίστρωσης, το οποίο περιέχει κορεσμένους υδρογονάνθρακες (–CH₂–, –CH₃).

2. Περιοχή 1375 – 1457 cm⁻¹:

Η περιοχή 1360 - 1470 cm⁻¹ στο φάσμα FTIR αντιστοιχεί κυρίως σε κάμψεις (bending vibrations) δεσμών C–H και δευτερευόντως σε ορισμένες λειτουργικές ομάδες οργανικών ενώσεων. Συγκεκριμένα:

- ~1457 cm⁻¹ → C–H scissoring των – CH₂ – ομάδων.
- ~1375 cm⁻¹ → C–H bending (umbrella) των – CH₃ ομάδων.

Στην περιοχή αυτή μπορεί επίσης να εμφανίζονται ασθενείς κορυφές από C–O–H ή φαινολικά C–O σε πολυσακχαρίτες όπως η λιγνίνη ή η κυτταρίνη. Στα δείγματα χαρτιού, ειδικά σε ανακυκλωμένο ή πολυστρωματικό/πλαστικοποιημένο χαρτί, οι κορυφές 1360–1470 cm⁻¹ αντιπροσωπεύουν κυρίως οργανικές αλκυλικές ομάδες (–CH₂–, –CH₃) που προέρχονται είτε από την κυτταρίνη/λιγνίνη, είτε από πλαστικοποιημένα ή πολυμερικά υλικά επίστρωσης, προσδίδοντας πληροφορία για το οργανικό περιεχόμενο του χαρτιού. (*Infrared Spectra of Some Common Functional Groups - Chemistry LibreTexts*, n.d.; Invernizzi et al., 2018)



Εικόνα 25 Συγκριτικά φάσματα IR για PE και PP

Πηγή εικόνας:

https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/applications/application_note/24068/an_01-00710-en.pdf

3. Περιοχή στα 720 cm⁻¹:

Αυτή είναι μια άκρως χαρακτηριστική ταλάντωση "rocking" για μακριές αλειφατικές αλυσίδες, ειδικά, για πολυαιθυλένιο με αρκετές ομάδες, LDPE ή HDPE, αφού αποτελεί χαρακτηριστική ένδειξη της παρουσίας αλειφατικών αλυσίδων, όπως αυτές που συναντώνται στο πολυαιθυλένιο – **η απουσία τέτοιας κορυφής σε συνδυασμό με την παρουσία κορυφών στα 2974 και 2871 cm⁻¹, 1457 cm⁻¹, 1375 cm⁻¹, 972 cm⁻¹ και 809 cm⁻¹ υποδεικνύει καταληκτικά φάσμα πολυπροπυλενίου** (Corporation, n.d.)

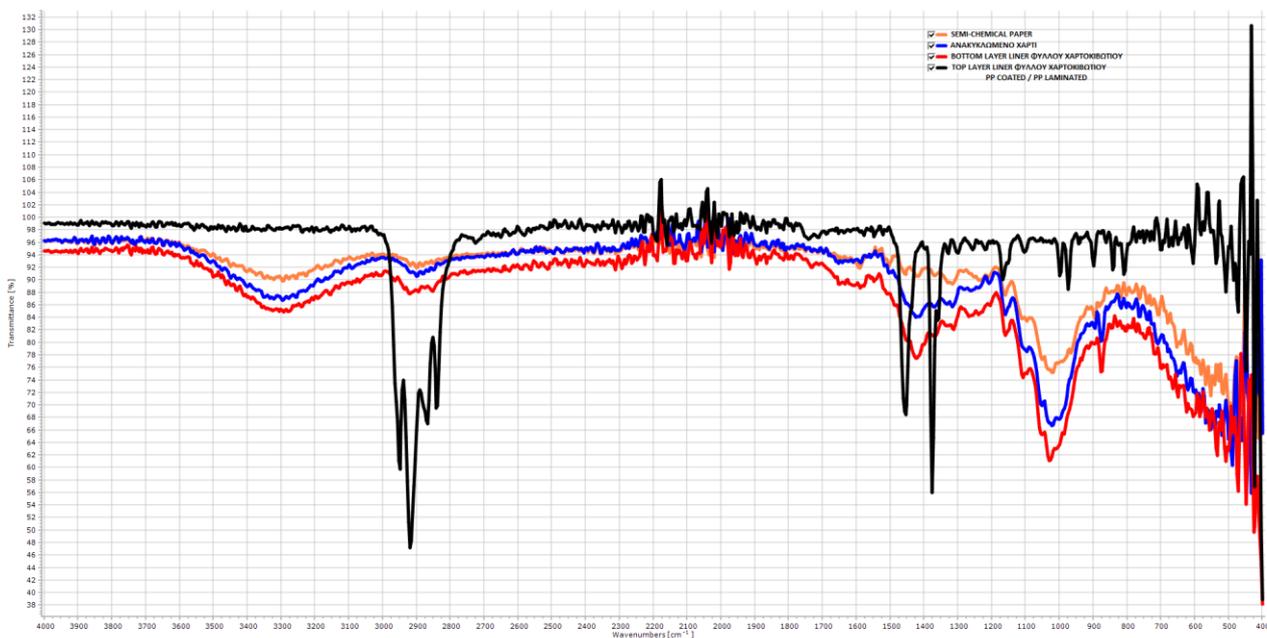
Η άνω στρώση είναι μια πλαστική μεμβράνη πολυπροπυλενίου (PP), που χρησιμοποιείται συνήθως για πλαστικοποίηση ώστε να παρέχει προστασία ως φράγμα υγρασίας, θερμοκόλληση και για βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και αντοχές στο χαρτί.

Σε ότι αφορά την κάτω στρώση, (κόκκινη γραμμή) αυτή είναι τυπική ενός χαρτιού ανακυκλωμένου, πρωτογενούς ή mix, χωρίς να κάνουμε διάκριση αφού είναι παρόμοια με τα προηγούμενα φάσματα τόσο του ανακυκλωμένου χαρτιού όσο και του semi-chemical fluting χαρτιού.

Ολοκληρώνοντας αυτό το μέρος της πειραματικής διαδικασίας και συνοψίζοντας στην επόμενη εικόνα όπου έχουμε συνδυάσει όλα τα φάσματα μαζί ώστε να φαίνονται μαζί στην επόμενη ενότητα με τα τελικά συμπεράσματα.

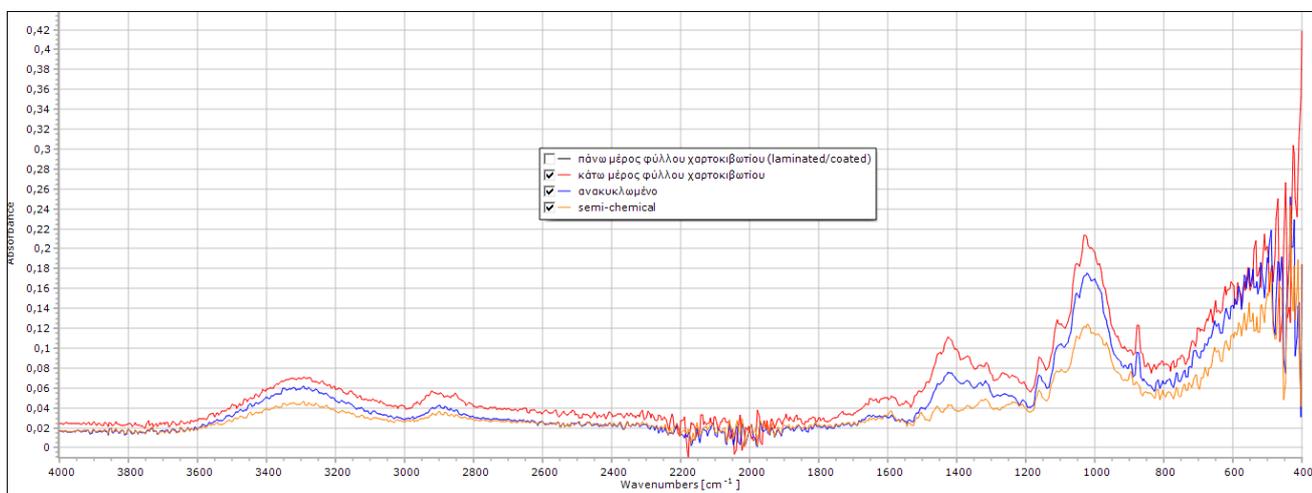
E.3.9 Συμπεράσματα FTIR

Τα συνδυασμένα φάσματα δείχνουν ξεκάθαρα ότι το υλικό του χαρτοκιβωτίου είναι πολυστρωματικό που αποτελείται τουλάχιστον από μια άνω στρώση πολυπροπυλενίου (top layer) – μαύρη γραμμή και από κάτω μια στρώση ανακυκλωμένου χαρτιού (bottom layer) – κόκκινη γραμμή. Τα άλλα φάσματα που συνδυάσαμε στην εικόνα κάτω είναι των χαρτιών που εξετάσαμε προηγουμένως δηλ. μπλε γραμμή για το ανακυκλωμένο και πορτοκαλί για το semi-chemical χαρτί.



Εικόνα 26 Συνδυασμένα όλα τα φάσματα FTIR από όλα τα δείγματα

Η κόκκινη γραμμή (ανακυκλωμένο χαρτί – bottom layer) δείχνει τόσο την εγγενή κυτταρινούχα φύση του όσο και κάποια πιθανή επίδραση από τη διαδικασία πλαστικοποίησης ή υπολείμματα εντός του ίδιου του χαρτιού.



Εικόνα 27 Τα φάσματα IR των 3 χαρτιών σε διάγραμμα Absorbance vs Wavenumber

Επιπρόσθετα, το φάσμα της κόκκινης γραμμής (outer liner - bottom layer χαρτοκιβωτίου) έχει ακόμη μικρότερες εντάσεις από τα αρχικά δείγματα χαρτιών δηλ. του ανακυκλωμένου και του semi-chemical. Δηλαδή, παρότι τα τρία φάσματα IR είναι παρόμοια και ειδικά τα φάσματα των ανακυκλωμένων χαρτιών (μπλε και κόκκινη γραμμή) παρουσιάζουν κορυφές σε όλες τις χαρακτηριστικές περιοχές, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στην ένταση ή στο βάθος των κορυφών ως προς τον άξονα της % διαπερατότητας.

Το φαινόμενο αυτό δεν υποδηλώνει καθαυτού και πάντα ουσιαστική μεταβολή της χημικής σύστασης του υλικού, αλλά πιθανόν σχετίζεται με την παρουσία ακαθαρσιών, ρύπων ή πρόσθετων ουσιών, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν τη σχετική απορρόφηση συγκεκριμένων ομάδων. Σε δευτερεύοντα βαθμό, οι αποκλίσεις αυτές μπορεί να οφείλονται και σε φυσικούς ή πειραματικούς παράγοντες όπως διαφοροποιήσεις στο πάχος και πυκνότητα / ομοιογένεια του δείγματος.

<p>Πάχος δείγματος</p>	<p>Όσο αυξάνεται το πάχος του δείγματος, αυξάνεται και η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα τη μείωση του ποσοστού % Transmittance και την εμφάνιση εντονότερων ή «βαθύτερων» κορυφών στο φάσμα. Αντίθετα, ένα λεπτότερο δείγμα επιτρέπει τη διέλευση μεγαλύτερου ποσοστού της ακτινοβολίας, οδηγώντας σε υψηλότερες τιμές % Transmittance, δηλ. κορυφές μικρότερης έντασης.</p>
<p>Πυκνότητα / ομοιογένεια δείγματος</p>	<p>Ένα περισσότερο συμπαγές ή λιγότερο πορώδες υλικό εμφανίζει αυξημένη ικανότητα απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Σε περιπτώσεις όπου το δείγμα δεν παρουσιάζει ομοιόμορφο πάχος ή διαθέτει ελαφρώς τραχιά επιφάνεια, ενδέχεται να προκύπτει διαφοροποιημένη διασπορά και ανάκλαση της ακτινοβολίας IR, επηρεάζοντας έτσι την ένταση των καταγεγραμμένων κορυφών.</p>

Πίνακας 11 Πειραματικοί παράγοντες στην Φασματοσκοπία FTIR

Είδαμε με την Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) τον έλεγχο της ποιότητας του χαρτιού και έγινε αντιληπτό ότι αποτελεί ιδιαίτερης σημαντικότητας εργαλείο για την ανίχνευση και τον έλεγχο της οργανικής σύστασης του χαρτιού – ιδιαίτερα αν το υλικό είναι από παρθένες ή ανακυκλωμένες ίνες, αν περιέχει κολλητικές ουσίες, πλαστικοποιητές, συνθετικά πολυμερή – μεμβράνες, επιστρώσεις / επικαλύψεις - και πιθανώς τις επιμολύνσεις από τέτοια υλικά.

Στο φύλλο του χαρτοκιβωτίου – όντας πολυστρωματικό - το χαρτί ήταν επενδυμένο με πλαστικό δηλ. το πάνω μέρος πολυπροπυλενικό και το κάτω μέρος ανακυκλωμένο χαρτί. Σε κάθε περίπτωση η στρώση του πολυπροπυλενίου δίνει εξαιρετικά πλεονεκτήματα στη συσκευασία αφού

μεταξύ άλλων, προστατεύει το περιεχόμενο της από υγρασία (νερό, υδρατμούς) και κυρίως δυναμώνει ασύγκριτα το χαρτί τόσο σε αντοχές στο σκίσιμο όσο και σε αντοχές στη διάτρησή του.

Η πλαστικοποίηση του χαρτιού με πολυπροπυλένιο, ακόμη και όταν το υπόστρωμα είναι ανακυκλωμένο χαρτί, περιπλέκει σημαντικά τη διαδικασία ανακύκλωσης του τελικού προϊόντος. Ο διαχωρισμός της πολυπροπυλενικής μεμβράνης από τις κυτταρινικές ίνες απαιτεί υψηλή ενεργειακή κατανάλωση και στις περισσότερες περιπτώσεις δεν είναι ούτε τεχνικά, ούτε οικονομικά αποδοτικός στις τυπικές εγκαταστάσεις ανακύκλωσης χαρτιού. Ως αποτέλεσμα, το σύνθετο αυτό υλικό μπορεί να λειτουργήσει ως παράγοντας επιμόλυνσης στις νέες παρτίδες ανακυκλωμένου χαρτιού, επηρεάζοντας αρνητικά την ποιότητα και κυρίως την καθαρότητα του τελικού προϊόντος. Συνεπώς, παρά τη χρήση ανακυκλωμένου χαρτιού ως βάση, η πολυπροπυλενική επικάλυψη δημιουργεί μια σημαντική περιβαλλοντική πρόκληση όσον αφορά το τέλος ζωής της συσκευασίας.

E.4. Φθορισμετρία Ακτίνων X (X-ray fluorescence ή XRF)

Η φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (X-Ray Fluorescence, XRF) αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη αναλυτική τεχνική για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό ανόργανων στοιχείων σε ποικίλα υλικά. Η μέθοδος βασίζεται στην εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας από τα άτομα ενός δείγματος ύστερα από διέγερσή τους με ακτίνες X, επιτρέποντας τον άμεσο και μη καταστροφικό εντοπισμό μετάλλων και άλλων στοιχείων.



Εικόνα 28 Rigaku NEX QC

Πηγή εικόνας: <https://rigaku.com/products/xrf-spectrometers/edxrf/nex-qc-series>

Το στοιχειώδες εύρος μετρήσεων που μπορεί να κάνει είναι από Na ή Be έως U – εξαρτάται αν το φασματομέτρο είναι τύπου EDXRF ή WDXRF, αντίστοιχα. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται μεταξύ άλλων, στις εξής βιομηχανίες:

Κλάδος / Τομέας	Είδος Δειγμάτων	Σκοπός Ανάλυσης
Μεταλλουργία & Εξόρυξη	Μεταλλεύματα, κράματα	Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε μέταλλα (Fe, Cu, Zn, Ni, Pb κ.ά.), έλεγχος ποιότητας και καθαρότητας
Τσιμεντοβιομηχανία & Δομικά Υλικά	Ασβεστόλιθος, άργιλος, τσιμέντο	Ανάλυση οξειδίων (CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃), έλεγχος ομοιομορφίας και ποιότητας προϊόντος
Περιβαλλοντική Ανάλυση	Εδάφη, ιλύες, απόβλητα, ιζήματα	Ανίχνευση και ποσοτικοποίηση βαρέων μετάλλων, εκτίμηση ρύπανσης
Γυαλί & Κεραμικά	Γυαλί, κεραμικά, πρώτες ύλες	Έλεγχος στοιχειακής σύστασης, ανίχνευση βαρέων μετάλλων, βελτιστοποίηση ιδιοτήτων
Πετροχημεία & Ενέργεια	Καύσιμα, λιγνίτης, τέφρα, καταλύτες	Ανάλυση ιχνοστοιχείων (S, V, Ni, Fe), ποιοτικός έλεγχος
Πολιτιστική Κληρονομιά	Έργα τέχνης, χρωστικές, μεταλλικά αντικείμενα	Μη καταστροφική ανάλυση σύστασης, ταυτοποίηση προέλευσης υλικών
Ηλεκτρονικά & Ανακύκλωση	Πλακέτες, μέταλλα, ηλεκτρονικά εξαρτήματα	Έλεγχος για επικίνδυνα στοιχεία (RoHS: Pb, Cd, Hg, Cr ⁶⁺), ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων

Πίνακας 12 Ενδεικτικοί κλάδοι εφαρμογής της τεχνικής XRF

Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνουν την ταχύτητα ανάλυσης, την ελάχιστη προετοιμασία δείγματος και τη δυνατότητα ανίχνευσης πολλών στοιχείων ταυτόχρονα. Η τεχνική αυτή είναι χρήσιμη και για τον έλεγχο της σύστασης του χαρτιού, ανιχνεύοντας ανεπιθύμητα στοιχεία ή προσμείξεις από τη διαδικασία ανακύκλωσης:

1. Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων

Ανίχνευση στοιχείων όπως μόλυβδος (Pb), κάδμιο (Cd), υδράργυρος (Hg), χρώμιο (Cr) και άλλα βαρέα μέταλλα που μπορεί να υπάρχουν λόγω χρωμάτων, μελανιών ή επικαλύψεων στο ανακυκλωμένο χαρτί.

2. Ανίχνευση πρόσθετων στοιχείων και πληρωτικών υλικών

Ανίχνευση προσθέτων στοιχείων όπως π.χ. χλώριο (Cl), που δείχνει πιθανή χρήση PVC ή χλωριωμένων ουσιών, οι οποίες μπορεί να είναι ανεπιθύμητες στο χαρτοκιβώτιο και άλλες π.χ. Τιτάνιο

(Ti), που μπορεί να προέρχεται από λευκά χρωστικά (διοξείδιο του τιτανίου - TiO₂). Ανίχνευση ανόργανων πληρωτικών και άλλων χημικών όπως ασβέστιο (Ca), πυρίτιο (Si), αλουμίνιο (Al), κ.α., που επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες του χαρτιού.

Τα αποτελέσματα μπορούν να προσφέρουν πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με την προέλευση και την ποιότητα των πρώτων υλών / ημι-έτοιμων / τελικών προϊόντων, καθώς και να υποστηρίξουν εφαρμογές στην περιβαλλοντική παρακολούθηση και την αξιολόγηση ανακυκλωμένων προϊόντων για τη διασφάλιση της ποιότητας στη βιομηχανία χαρτιού. (*NEX QC Series*, n.d.; Έρευνας et al., n.d.)

Στην παρούσα μελέτη, το φασματομέτρο Φθορισμού Ακτίνων X (XRF) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση συγκεντρώσεων επιλεγμένων μετάλλων σε δείγματα πρωτογενούς και ανακυκλωμένου χαρτιού, με στόχο τη διερεύνηση πιθανών διαφορών στη χημική τους σύσταση. Τελικώς, τα χημικά στοιχεία που επιλέξαμε και διερευνούμε είναι τα εξής:

- Χαλκός (Cu)
- Χλώριο (Cl)
- Μόλυβδος (Pb)
- Σίδηρος (Fe)
- Ασβέστιο (Ca)
- Χρώμιο (Cr)
- Αρσενικό (As)

E.4.1. Αρχή Λειτουργίας XRF

Η τεχνική Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) βασίζεται στην ίδια βασική φυσική αρχή με τη συμβατική φθορισμετρία ακτίνων-X (XRF), αλλά χρησιμοποιεί ανιχνευτές που διαχωρίζουν τις εκπεμπόμενες φθορίζουσες ακτίνες με βάση την ενέργειά τους (αντί για μήκος κύματος). Μας δίνει χημικές πληροφορίες για την ολική σύσταση του υλικού επί της μετρούμενης παραμέτρου ενώ έχει δυνατότητα ανάλυσης όλων των υλικών – με επεξεργασία: στερεά, υγρά, κονιοποιημένα, φιλτραρισμένα κ.α.

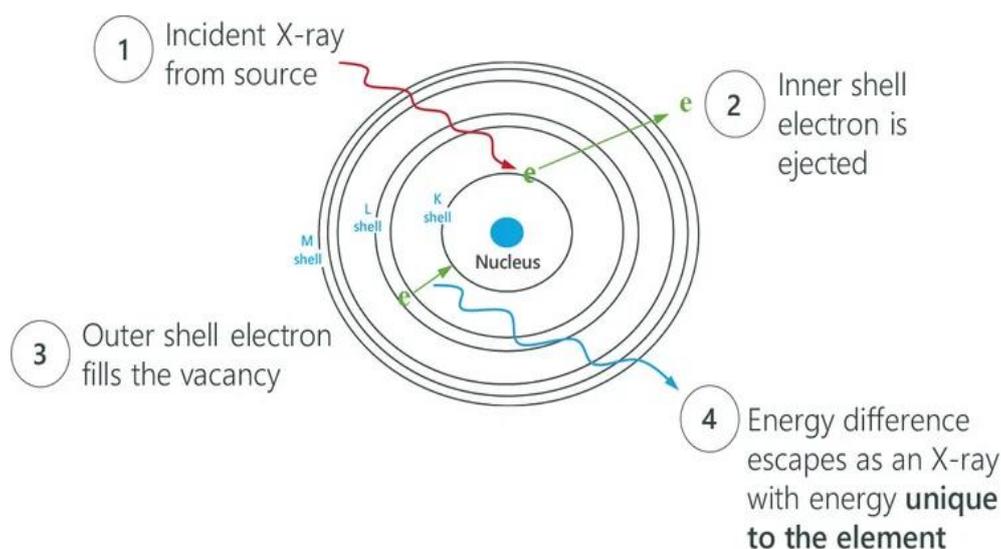
1. Διέγερση του δείγματος με ακτίνες-X

Μια πηγή ακτίνων-X¹¹, που μπορεί να διαπερνά την ύλη εκτέμπει δέσμη υψηλής ενέργειας που προσπίπτει στο δείγμα. Οι ακτίνες αυτές είναι αρκετά ισχυρές ώστε να απομακρύνουν ηλεκτρόνια από τις εσωτερικές στιβάδες των ατόμων του δείγματος (π.χ. από τη στιβάδα K ή L), μέσω του φαινομένου της φωτοηλεκτρικής απορρόφησης. Μια οπή παράγεται στο τροχιακό, με αποτέλεσμα μια ασταθή διαμόρφωση υψηλής ενέργειας για το άτομο.

¹¹ Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος μεταξύ 0,01nm και 10 nm (100 keV και 0.1 keV)

2. Δημιουργία κενής θέσης και μετάπτωση ηλεκτρονίων

Αφού ένα εσωτερικό ηλεκτρόνιο εκδιωχθεί, αφήνει μία κενή θέση (*vacancy*) – τότε και για να αποκατασταθεί η ισορροπία, ένα ηλεκτρόνιο ένα εξωτερικό τροχιακό υψηλότερης ενέργειας (μιας εξωτερικής στιβάδας) “πέφτει” στην “οπή” για να καλύψει αυτήν την κενή θέση. Δεδομένου ότι αυτή είναι μια θέση χαμηλότερης ενέργειας, η περίσσεια ενέργειας εκπέμπεται με τη μορφή φθορίζουσών ακτίνων X. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ εκείνων των δύο ηλεκτρονικών επιπέδων εκπέμπεται υπό μορφή φθορίζουσας ακτινοβολίας σε μορφή ακτίνων-X και είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο.



Εικόνα 29 Αρχή Λειτουργίας XRF

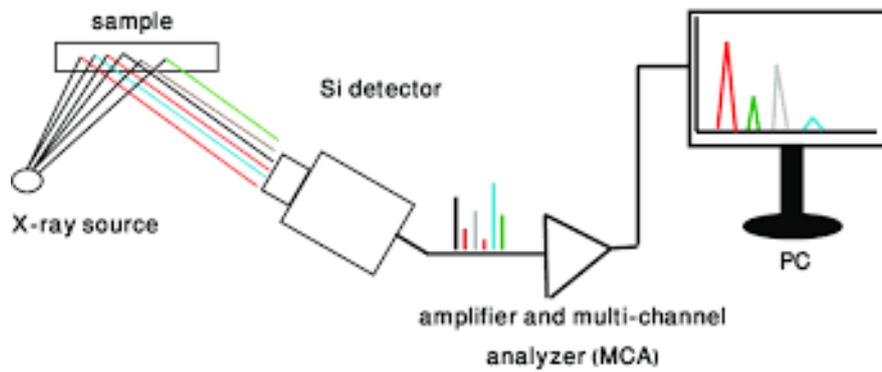
Πηγή εικόνας: <https://rigaku.com/products/xrf-spectrometers/edxrf/technique>

3. Ανίχνευση της φθορίζουσας ακτινοβολίας

Στην τεχνική EDXRF, χρησιμοποιείται ένας ανιχνευτής κατάστασης στερεού (π.χ. Si(Li), Si PIN, SDD) που μετρά απευθείας την ενέργεια κάθε φθορίζουσας ακτίνας. Ο ανιχνευτής παράγει ηλεκτρικό σήμα (π.χ. μέσω δημιουργίας ηλεκτρονίων – οπών) που είναι ανάλογο της ενέργειας του φωτονίου. Ο ανιχνευτής μετρά την ένταση (*counts per second*) αυτής της ακτινοβολίας σε κάθε ενεργειακή κορυφή. Η ένταση αυτή είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου.

4. Ανάγνωση και επεξεργασία φάσματος για ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό

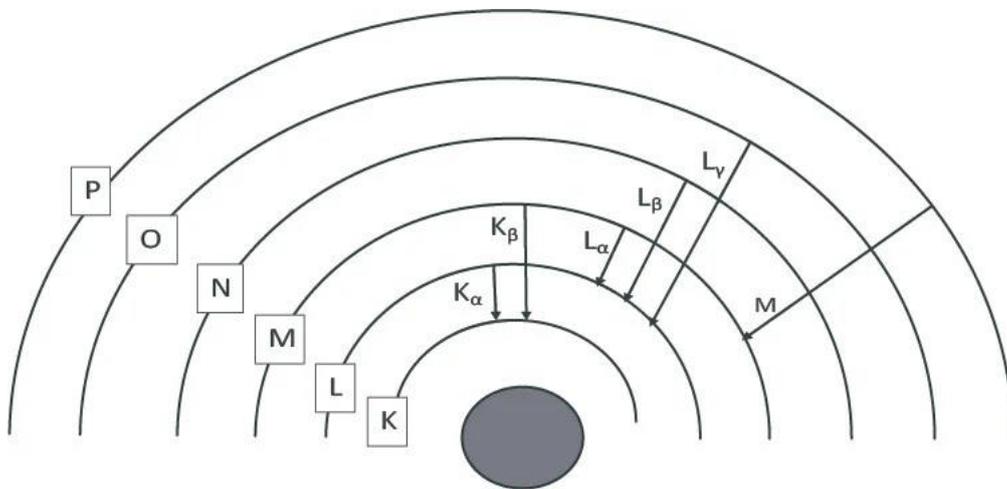
Το φασματόμετρο μετρά τις ενέργειες αυτών των ακτίνων X που εκπέμπονται από το δείγμα και αυτές οι ενεργειακές διαφορές μεταξύ κάθε στιβάδας είναι πάντα οι ίδιες για ένα συγκεκριμένο στοιχείο, επομένως το φασματόμετρο αναγνωρίζει και ταυτοποιεί το στοιχείο που βρίσκεται στο δείγμα.



Εικόνα 30 Διάταξη ανίχνευσης EDXRF

Πηγή εικόνας: (Scheme of the Apparatus for Measuring the EDXRF Spectrum. | Download Scientific Diagram, n.d.)

Γενικά, η ενέργεια των εκπεμπόμενων ακτίνων X για ένα συγκεκριμένο στοιχείο είναι ανεξάρτητη από τη χημεία του υλικού. Για ένα μόνο ορισμένο στοιχείο, είναι πιθανές συγκεκριμένες κορυφές XRF και συνήθως όλες αυτές θα υπάρχουν στο φάσμα, με ποικίλες εντάσεις και σχηματίζουν ένα χαρακτηριστικό αποτύπωμα για το συγκεκριμένο στοιχείο, π.χ., μια κορυφή ασβεστίου (Ca) που λαμβάνεται από CaCO_3 , CaO και CaCl_2 , θα βρίσκεται ακριβώς στην ίδια φασματική θέση και για τα τρία υλικά. (About Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, n.d.; Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry (EDXRF), 2005; NEX QC Series, n.d.; What Is X-Ray Fluorescence (XRF), n.d.)



Εικόνα 31 Μετάπτωση ηλεκτρονίου από στιβάδα

Πηγή εικόνας: <https://rigaku.com/products/xrf-spectrometers/edxrf/technique>

Από το φάσμα, οι ενέργειες των κορυφών προσδιορίζουν ποιο στοιχείο υπάρχει (χαρακτηριστικές γραμμές π.χ. K_α , K_β , L_α). Η ένταση (ύψος περιοχής κάτω από την κορυφή) σχετίζεται με τη συγκέντρωση του στοιχείου. Γίνονται διορθώσεις για φαινόμενα απορρόφησης, σκέδασης, επαλληλίας φθορισμού (secondary fluorescence) και επιδράσεις του “matrix” του

δείγματος¹². Η ποσοτικοποίηση του στοιχείου γίνεται με την κατασκευή καμπύλης αναφοράς (Calibration) ως εξής:

- A) Μετριοούνται πρότυπα δείγματα γνωστής σύστασης, π.χ. 0,1%, 0,5%, 1,0%, 3,0% w/w κλπ.
- B) Για κάθε πρότυπο, καταγράφεται η ένταση της κορυφής και σχεδιάζεται καμπύλη έντασης (I) έναντι συγκέντρωσης (C). Φτιάχνουμε καμπύλη I vs %Conc. ως γραμμική εξίσωση αφού η σχέση είναι συχνά γραμμική ($I = k * C + b$), αν και σε μερικές περιπτώσεις απαιτούνται διορθώσεις μήτρας.
- C) Διόρθωση των επιδράσεων της μήτρας με *Empirical α -correction* ή *Theoretical Fundamental Parameters (FP)* μεθόδους
- D) Μετρούμε το άγνωστο δείγμα και βρίσκουμε την ένταση της κορυφής και την εισάγουμε στην εξίσωση για να βρούμε τη συγκέντρωση του. Το λογισμικό του XRF, με βάση την καμπύλη βαθμονόμησης ή τη μέθοδο FP, πλέον υπολογίζει τη συγκέντρωση του στοιχείου στο δείγμα. (*Basic Fundamental Parameters in X-Ray Fluorescence / Spectroscopy Online*, n.d.; Jenkins, 2012)

E.4.2. Αποτελέσματα μετρήσεων

Μετά την προετοιμασία δοκιμίων από κάθε δείγμα χαρτιού (ανακυκλωμένου και semi-chemical) και την κοπή τους στο σωστό σχήμα για να τοποθετηθούν στο XRF, εκτελέσαμε τις δοκιμές σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή και το Πρωτόκολλο Υγείας και Ασφάλειας του Εργαστηρίου. **Ο πίνακας 13, κάτω, παρουσιάζει τα αποτελέσματα των μετρήσεων:**

<u>Χημικό Στοιχείο</u>	Semi-chemical [ppm ή mg/kg]	Ανακυκλωμένο [ppm ή mg/kg]
Χαλκός (Cu)	30	40
Χλώριο (Cl)	1330	1130
Μόλυβδος (Pb)	13	17
Σίδηρος (Fe)	10	590
Ασβέστιο (Ca)	4610	54330
Χρόμιο (Cr)	3,91	8,20
Αρσενικό (As)	no detection	no detection

Πίνακας 13 Αποτελέσματα μετρήσεων Φθορισμετρίας Ακτίνων X

¹² Η παρουσία άλλων στοιχείων στο δείγμα μπορεί να επηρεάσει την ένταση του φθορισμού (μέσω απορρόφησης ή ενίσχυσης)

E.4.3. Συμπεράσματα για τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRF

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων XRF για τα δείγματα semi-chemical και ανακυκλωμένου χαρτιού παρουσιάζει ενδιαφέροντα ευρήματα ως προς τη σύσταση και την πιθανή προέλευση των στοιχείων.

Ο χαλκός (Cu) εμφανίζει συγκεντρώσεις 30 ppm στο semi-chemical χαρτί και 40 ppm στο ανακυκλωμένο δείγμα. Η μικρή αύξηση που παρατηρείται στο ανακυκλωμένο χαρτί θεωρείται αναμενόμενη, καθώς ο χαλκός συνδέεται συχνά με μελάνια εκτύπωσης, βαφές και άλλα πρόσθετα που ενσωματώνονται στις ίνες κατά τους προηγούμενους κύκλους ζωής του χαρτιού. Η χαμηλότερη τιμή στο semi-chemical αντανάκλα τη χρήση καθαρότερης πρώτης ύλης και πιο ελεγχόμενων διεργασιών παραγωγής, οι οποίες περιορίζουν την παρουσία μεταλλικών ιχνοστοιχείων στο τελικό προϊόν.

Η ανάλυση του χλωρίου (Cl) στα δείγματα χαρτιού έδειξε ότι το semi-chemical χαρτί εμφανίζει συγκέντρωση 1330 ppm, ενώ το ανακυκλωμένο χαρτί παρουσιάζει ελαφρώς χαμηλότερη τιμή, στα 1130 ppm. Η αυξημένη περιεκτικότητα στο semi-chemical μπορεί να συνδέεται με τη χρήση χλωριούχων ενώσεων ή πρόσθετων στη διαδικασία προετοιμασίας του πολτού, τα οποία συμβάλλουν στην τελική ανόργανη σύσταση του υλικού. Αντίθετα, το ανακυκλωμένο χαρτί, αν και συνήθως παρουσιάζει συσσωρευτικές επιβαρύνσεις από προηγούμενους κύκλους ζωής, στην προκειμένη περίπτωση εμφανίζει χαμηλότερο συνολικό χλώριο. Πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη ότι η τεχνική XRF ποσοτικοποιεί το ολικό χλώριο - ανόργανο και οργανικό - και οι μετρήσεις της επηρεάζονται σημαντικά από το matrix του δείγματος, με παράγοντες όπως η περιεκτικότητα σε τέφρα, οι ανόργανες προσμίξεις και η ομοιογένεια του υλικού να διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη φασματική απόκριση

Το ασβέστιο (Ca) παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των δύο τύπων χαρτιού, με το semi-chemical να καταγράφει συγκέντρωση 4610 ppm, ενώ το ανακυκλωμένο χαρτί εμφανίζει εξαιρετικά υψηλή περιεκτικότητα, της τάξης των 54330 ppm. Η παρουσία ασβεστίου σε τέτοια επίπεδα είναι χαρακτηριστική των χαρτιών που περιέχουν πληρωτικά υλικά, όπως ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως για τη βελτίωση της λευκότητας, της αδιαφάνειας και της εκτυπωσιμότητας. Η συγκέντρωση των 4610 ppm στο semi-chemical πιθανότατα σχετίζεται με περιορισμένη χρήση ασβεστούχων προσθέτων σε στάδια ρύθμισης pH, αγωγιμότητας ή άλλων διεργασιών σταθεροποίησης του πολτού. Αντίθετα, η εξαιρετικά υψηλή περιεκτικότητα στο ανακυκλωμένο χαρτί υποδηλώνει έντονη παρουσία πληρωτικών ή επικαλύψεων προερχόμενων από τις πρώτες ύλες ανακύκλωσης. **Τα παλαιότερα χαρτιά από τα οποία προέρχεται ο ανακυκλωμένος πολτός συχνά φέρουν σημαντικά φορτία CaCO_3 , τα οποία διατηρούνται ή και συσσωρεύονται κατά**

τη διαδικασία ανακύκλωσης. Επιπλέον, η ανάλυση μέσω XRF αποτυπώνει το συνολικό ασβέστιο, με την απόκριση να επηρεάζεται από το matrix του δείγματος, ιδιαίτερα σε υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε ανόργανες φάσεις, γεγονός που ενισχύει την παρατηρούμενη διαφορά μεταξύ των δύο κατηγοριών χαρτιού.

Ο σίδηρος (Fe) παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των δύο δειγμάτων χαρτιού, με το semi-chemical να εμφανίζει συγκέντρωση 10 ppm, ενώ το ανακυκλωμένο φθάνει τα 590 ppm. Η αυξημένη περιεκτικότητα στο ανακυκλωμένο χαρτί είναι αναμενόμενη, καθώς τα προϊόντα ανακύκλωσης συχνά ενσωματώνουν σωματίδια σιδήρου που προέρχονται από μελάνια εκτύπωσης, μεταλλικά ρινίσματα από μηχανικό χειρισμό του χαρτιού, ή γενικότερα από προσμίξεις που συσσωρεύονται κατά τους πολλαπλούς κύκλους χρήσης και επεξεργασίας. Αντίθετα, η εξαιρετικά χαμηλή συγκέντρωση στο semi-chemical αντανακλά τη χρήση καθαρότερης πρώτης ύλης και πιο ελεγχόμενων συνθηκών παραγωγής, περιορίζοντας την εισαγωγή μεταλλικών ιχνοστοιχείων στο τελικό προϊόν.

Το αρσενικό (As) δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα από τα δύο δείγματα. Αυτό είναι θετικό αποτέλεσμα, καθώς το As αποτελεί τοξικό στοιχείο και η απουσία του υποδεικνύει απουσία ρύπανσης από εξωτερικές πηγές ή χημικά συντηρητικά που το περιέχουν.

Αντίστοιχα, ο μόλυβδος (Pb)¹³ ανιχνεύθηκε στο semi-chemical χαρτί στα 13 ppm, ενώ στο ανακυκλωμένο εντοπίστηκε συγκέντρωση 17 ppm. Σε άλλο δείγμα από το ίδιο χαρτί, ο Μόλυβδος ανιχνεύτηκε στα 12 ppm για τα ανακυκλωμένα χαρτιά που αποδίδεται συνήθως σε παλαιά μελάνια εκτύπωσης ή σε υπολείμματα συσκευασιών που είχαν έρθει σε επαφή με επιμολυσμένα υλικά. Αν και η τιμή των 17 ppm παραμένει χαμηλή και εντός των επιτρεπτών ορίων, καταδεικνύει την αναμενόμενη διαφορά καθαρότητας μεταξύ των δύο τύπων χαρτιού. Τα κανονιστικά όρια σύμφωνα με την 94/62/EC στον Μόλυβδο (Pb) σε χαρτί/χαρτόνι συσκευασίας που προορίζεται για επαφή με τρόφιμα είναι 100 mg/kg = 100 ppm.

Τέλος, το χρώμιο¹⁴ (Cr) μετρήθηκε στα 3,91 ppm στο semi-chemical χαρτί και στα 8,2 ppm στο ανακυκλωμένο. Το χρώμιο θα μπορούσε να προέρχεται από ανοξειδωτά μέρη του εξοπλισμού παραγωγής – πιθανότερο όμως είναι από τα υπολείμματα εκτυπωτικών βαφών και επικαλύψεων. Η χαμηλότερη τιμή στο semi-chemical δείγμα επιβεβαιώνει την καθαρότερη προέλευση των ινών και την περιορισμένη μεταλλική επιβάρυνση, ενώ η υψηλότερη συγκέντρωση στο ανακυκλωμένο είναι

¹³ Σε εργαστηριακή μέτρηση του Μολύβδου (Pb) σε παρόμοιο χαρτί με AAS ή ICP-OES η ευρεθείσα τιμή ήταν ~ 6,0 mg/kg dry matter – σε σχέση με το 12 ppm που βρήκαμε.

¹⁴ Σε εργαστηριακή μέτρηση του Χρωμίου (Cr) σε παρόμοιο χαρτί με AAS ή ICP-OES η ευρεθείσα τιμή ήταν ~ 6,0 mg/kg dry matter κάτι που συμβαδίζει απόλυτα με τη δική μας μέτρηση, 7,176 ppm.

χαρακτηριστική της επαναχρησιμοποίησης ινών από ποικίλες πηγές. Η τεχνική XRF δεν μπορεί να ξεχωρίσει μεταξύ Cr (III) και Cr (VI). (Heavy Metals in Packaging, 2011). Η χαμηλότερη τιμή στο semi-chemical δείγμα επιβεβαιώνει την καθαρότερη προέλευση των ινών και την περιορισμένη μεταλλική επιβάρυνση, ενώ η υψηλότερη συγκέντρωση στο ανακυκλωμένο είναι χαρακτηριστική της επαναχρησιμοποίησης ινών από ποικίλες πηγές.

Συνολικά, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το semi-chemical χαρτί είναι σαφώς καθαρότερο από πλευράς βαρέων μετάλλων, πιθανότατα λόγω μειωμένων τόσο χημικό-μηχανικών κατεργασιών όσο και των προσθέτων που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία παραγωγής του.

Αντίθετα, το ανακυκλωμένο χαρτί παρουσιάζει υψηλότερα επίπεδα μεταλλικών ιχνοστοιχείων, όπως Ca, Fe, Cu, Pb και Cr, γεγονός που αντικατοπτρίζει τη ρύπανση από την προηγούμενη χρήση των ινών.

Σε περαιτέρω όμως θεωρητική αναζήτηση για τα αποτελέσματα και κυρίως την τιμή Cl, θα πρέπει ίσως να συνυπολογίσουμε και το φαινόμενο “infinitely thick” – μια ορολογία που προέρχεται από το γεγονός ότι το XRF ανιχνεύει την δευτερογενή ακτινοβολία που εκπέμπουν τα άτομα όταν διεγείρονται από τις ακτίνες X; όμως, η ένταση αυτής της εκπομπής εξαρτάται από το αν το δείγμα είναι αρκετά παχύ ώστε να απορροφήσει πλήρως την πρωτογενή ακτινοβολία - δηλαδή αν είναι “infinitely thick” για το στοιχείο που μετράται. Αν το δείγμα έχει πάχος, μικρότερο από το βάθος διείσδυσης των ακτίνων X για το συγκεκριμένο στοιχείο, τότε το σήμα που παράγεται δεν αντιπροσωπεύει το σύνολο του στοιχείου στο δείγμα.

Δηλαδή, η ένταση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας είναι μικρότερη και αυτό έχει ως συνέπεια την υποεκτίμηση της πραγματικής συγκέντρωσης (σε ppm). Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο για τα ελαφρά στοιχεία, όπως το χλώριο και το θείο, επειδή η ακτινοβολία τους έχει μικρότερη ενέργεια και αλληλεπιδρά λιγότερο με το λεπτό υλικό. Συγκεκριμένα, το φαινόμενο είναι πιο έντονο για στοιχεία με $Z < 20$, όπως Cl (2.62 keV) και Ca (3.69 keV), ενώ ο Σίδηρος Fe (6.40 keV) επηρεάζεται λιγότερο και τα υπόλοιπα υπο-εξέταση στοιχεία, Cu, Pb, Cr ακόμη λιγότερο έως καθόλου. Για ένα χαρτί πάχους 190 – 300 μm , η διείσδυση των ακτίνων X (ανάλογα με την ενέργεια) μπορεί να είναι μεγαλύτερη τουλάχιστον στα Cl και Ca άρα το δείγμα συμπεριφέρεται σαν “thin film”.¹⁵ Συνεπώς, θα πρέπει να έχουμε υπόψη μας το ατελές φαινόμενο απορρόφησης λόγω περιορισμένου πάχους δείγματος – το οποίο για να αποφύγουμε τοποθετήσαμε 2 δείγματα χαρτιού σε

¹⁵ Για να αποφευχθεί αυτό το σφάλμα, συνήθως τοποθετούνται περισσότερα φύλλα χαρτιού το ένα πάνω στο άλλο ώστε να αυξηθεί το συνολικό πάχος ή χρησιμοποιούνται ειδικές διορθώσεις στο όργανο.

κάθε μήτρα, ώστε οι μετρήσεις να απεικονίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια την πραγματική περιεκτικότητα. (John A. Anzelmo, n.d.; *What Is X-Ray Fluorescence (XRF)* - Scimed, n.d.)

E.4.4. Τυπικές τιμές αποτελεσμάτων

Σύμφωνα με προηγούμενη βιβλιογραφική επισκόπηση και τα στοιχεία από μελέτες όπως αυτές των Mertoglu-Elmas & Çinar (2018), Bandara et al. (2022) και άλλες σχετικές μελέτες, **δεν υπάρχουν γενικώς αποδεκτές τάξεις τιμών σε ppm για τα μέταλλα και ανόργανα στοιχεία Cl, Ca, Fe, Cu, As, Pb, Cr σε χαρτιά συσκευασίας.**

Οι κύριοι λόγοι είναι οι εξής:

- 1) **Διαφορετικοί τύποι χαρτιού** (ανακυκλωμένο, semi-chemical, virgin) επηρεάζουν σημαντικά τη σύσταση σε μέταλλα και ανόργανα στοιχεία.
- 2) **Διαφορετικά δείγματα χαρτιού**: Χαρτιά με διαφορετικές επιφάνειες αλλά κυρίως με διαφορετική μάζα ανα μονάδα επιφάνειας π.χ. 90 gsm, 140 gsm, 200 gsm και αντίστοιχα πάχος δείγματος (caliper / thickness) π.χ. 190 μm – 300 μm, κλπ.
- 3) **Γεωγραφική διαφοροποίηση**: Χαρτιά από διαφορετικές χώρες και κατασκευαστές έχουν διαφορετικές πρώτες ύλες (wood chips, OCC, recovered paper κ.α.), ποιότητα νερού κλπ.
- 4) **Παραγωγική διαφοροποίηση**: Κάθε κατασκευαστής έχει τη δική του ιδιαίτερη παραγωγική διαδικασία κατασκευής χαρτιού (π.χ. βιομηχανικός εξοπλισμός).
- 5) **Επιρροές από πρόσθετα**: Μελάνια, χρώματα, πρόσθετα επίστρωσης, και άλλα χημικά στη διαδικασία παραγωγής ή ανακύκλωσης μπορούν να αυξήσουν ή να μειώσουν την περιεκτικότητα σε μέταλλα.
- 6) **Διαφορετικές αναλυτικές τεχνικές**: Οι μετρήσεις στις διάφορες μελέτες χρησιμοποιούν τεχνικές όπως ιοντική χρωματογραφία, AAS, ICP-MS, κ.ά., με αποτέλεσμα οι τιμές να διαφέρουν λόγω διαφορετικής προετοιμασίας δειγμάτων, ευαισθησίας και ακριβείας.

Συνεπώς, όπως επισημαίνεται και σε άλλες μελέτες, οι τιμές που αναφέρονται σε συγκεκριμένα δείγματα (π.χ. Pb ~2–3 ppm, Cu ~25 ppm για ανακυκλωμένα χαρτόνια) δεν μπορούν να θεωρηθούν γενικά αντιπροσωπευτικές, αλλά μόνο ενδεικτικές και για τα συγκεκριμένα δείγματα που μελετήθηκαν. **Τα προηγούμενα ενισχύουν τη θέση ότι δεν υπάρχουν «τυπικές» ή «καθιερωμένες» τάξεις ppm για τα στοιχεία αυτά σε χαρτί συσκευασίας, λόγω της μεγάλης ποικιλίας παραγωγών, πρώτων υλών και μεθόδων ανάλυσης.** (Alamri et al., 2021; Bandara & Indunil, 2022; *Food Packaging from Recycled Papers: Chemical, Physical, Optical Properties and Heavy Metal Migration - PMC*, n.d.; Mertoglu-Elmas & Çinar, 2018)

E.4.5. Συμπεράσματα της τεχνικής XRF για το χαρτί

Το Rigaku NEX QC όπως και οποιοδήποτε άλλο φασματοσκόπιο XRF αποτελεί μια εξαιρετική επιλογή για τον έλεγχο ανακυκλωμένου χαρτιού, βοηθώντας στην ανίχνευση βαρέων μετάλλων, χημικών ρύπων και πρόσθετων ουσιών που επηρεάζουν την ποιότητα και την ασφάλεια του χαρτιού και εντέλει του χαρτοκιβωτίου ή συσκευασίας. Προκειμένου να υπάρχει πλήρης αξιοποίηση των δυνατοτήτων του εξοπλισμού θα πρέπει ο κάθε κατασκευαστής χαρτιού ή το όποιο ενδιαφερόμενο μέρος (stakeholder) να “επενδύσει” στις πρότυπες καμπύλες (calibration) και στις διορθώσεις επιδράσεων ‘matrix’ ώστε μετά να μπορεί να ανιχνεύει πολύ γρήγορα, αποτελεσματικά με ευαισθησία και ακρίβεια τα δείγματα του.

E.5. FEG-SEM

Το FEG-SEM Thermo Scientific Phenom Pharos G2 Desktop (Field Emission Gun - Scanning Electron Microscope) αποτελεί μια εξελιγμένη μορφή ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, η οποία χρησιμοποιεί πηγή εκπομπής ηλεκτρονίων πεδίου (*field emission gun*) αντί της συμβατικής θερμιονικής καθόδου. (*FEG SEM | Phenom Pharos | Field Emission Gun | Desktop SEM | Thermo Fisher Scientific - GR, n.d.*)



Εικόνα 32 Σύστημα FEG-SEM Thermo scientific Phenom Pharos G2 Desktop

Πηγή εικόνας: <https://www.thermofisher.com/gr/en/home/electron-microscopy/products/desktop-scanning-electron-microscopes/phenom-pharos.html>

E.5.1. Αρχή λειτουργίας FEG-SEM

Το FEG-SEM Phenom Pharos G2 είναι ένα όργανο που επιτρέπει να δεις την επιφάνεια ενός υλικού σε πολύ μεγάλη μεγέθυνση. Ανήκει στη κατηγορία των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων σάρωσης (SEM) που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων αντί για φως, για να δημιουργήσει εικόνα – δηλ. το όργανο «σκανάρει» (σαρώνει) την επιφάνεια του δείγματος με αυτή τη δέσμη ηλεκτρονίων.

Το “FEG” σημαίνει ότι η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται από μια πηγή εκπομπής πεδίου, δηλαδή ένα ειδικό «πιστόλι ηλεκτρονίων» που δίνει πολύ καθαρή και σταθερή δέσμη. Η χρήση της πηγής εκπομπής πεδίου προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως εξαιρετικά υψηλή φωτεινότητα, μικρό μέγεθος δέσμης και συνεπώς βελτιωμένη ανάλυση, ακόμη και σε χαμηλές τάσεις επιτάχυνσης. Επιπλέον, το FEG-SEM παρέχει καλύτερη απεικόνιση υλικών με χαμηλή αγωγιμότητα και επιτρέπει τη λεπτομερή παρατήρηση επιφανειακών χαρακτηριστικών χωρίς εκτεταμένη προετοιμασία δείγματος. Τα ηλεκτρόνια χτυπούν την επιφάνεια και προκαλούν την εκπομπή άλλων ηλεκτρονίων, τα οποία συλλέγονται από αισθητήρες - από ειδικούς ανιχνευτές (SE, BSE και EDS για στοιχειακή ανάλυση) και μετατρέπεται σε εικόνα ψηφιακά. Ο υπολογιστής μετατρέποντας αυτά τα σήματα σε εικόνα υψηλής ανάλυσης - σε πολύ μικρές κλίμακες και πολύ καλύτερες από κάθε οπτικό μικροσκόπιο αποκαλύπτει τη μορφολογία, τη δομή και τη χημική σύσταση της επιφάνειας (element mapping). (FEG SEM | Phenom Pharos | Resources - GR, n.d.; Lewczuk & Szyryńska, 2021; Pawley, 1997)

E.5.2. Πλεονεκτήματα FEG-SEM

Το SEM είναι ένα “πολυεργαλείο” για την έρευνα και τη βιομηχανία (φαρμακοβιομηχανία, πολυμερή και πλαστικά, ηλεκτρονικά εξαρτήματα και ημιαγωγοί, αυτοκινητοβιομηχανία και αεροναυπηγική κ.α.), καθώς συνδυάζει πολύ υψηλή ανάλυση, ευελιξία και αναλυτικές δυνατότητες, επιτρέποντας την ποιοτική και ποσοτική κατανόηση της επιφάνειας των υλικών.

Υψηλή ανάλυση και βάθος πεδίου	Επιτρέπει την απεικόνιση πολύ μικρών λεπτομερειών (μέχρι και λίγα νανόμετρα) με μεγάλο βάθος εστίασης, προσφέροντας τρισδιάστατη αίσθηση της επιφάνειας.
Μεγάλο εύρος μεγέθυνσης	Καλύπτει από $\sim 10\times$ έως και πάνω από $1.000.000\times$, καθιστώντας το κατάλληλο για ποικιλία υλικών και μελετών.
Απεικόνιση μορφολογίας και σύστασης	Εκτός από τη μορφολογία, με την προσθήκη ανιχνευτή EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) μπορεί να παρέχει στοιχειακή ανάλυση, δηλαδή να δείχνει ποια στοιχεία υπάρχουν στο δείγμα.
Μεγάλη ευελιξία ως προς τα δείγματα	Μπορεί να απεικονίσει αγωγίμα, μη αγωγίμα, πορώδη, μαλακά ή σκληρά υλικά, ακόμη και βιολογικά δείγματα, <u>με κατάλληλη προετοιμασία.</u>

**Αναλυτική ακρίβεια
και επαναληψιμότητα**

Τα αποτελέσματα είναι ποσοτικοποιήσιμα και επαναλήψιμα, γεγονός που το καθιστά ιδανικό για ελέγχους ποιότητας και ερευνητικές εφαρμογές.

Πίνακας 14 Πλεονεκτήματα τεχνικής FEG-SEM

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούμε τον άνω εξοπλισμό για να αναλύσουμε τη δομή και το δίκτυο των ινών του χαρτιού, να εντοπίσουμε και να στοχεύσουμε σε ατέλειες ή ρύπους πολυμερών, επικαλύψεων, μετάλλων ή άλλων μικροσωματιδίων σε αυτά τα υλικά και γενικά να ελέγξουμε συγκριτικά τις επιφανειών του ανακυκλωμένου χαρτιού και του παρθένου semi-chemical χαρτιού. Σε δεύτερο χρόνο, να μετρήσουμε τη χημική σύσταση με το ενσωματωμένο EDS και να δημιουργήσουμε και να συγκρίνουμε χημικούς στοιχειακούς χάρτες για αυτά τα δύο υλικά.

E.5.3. Προετοιμασία δειγμάτων

Πριν την παρατήρηση των δειγμάτων χαρτιών χρησιμοποιήσαμε ένα άλλο συμπληρωματικό της SEM εξοπλισμό, το Quorum Q150T ES Plus, το οποίο είναι ένας επιμεταλλωτής κενού (*sputter coater / carbon coater*) που χρησιμοποιείται για την προετοιμασία των δειγμάτων.

Όταν το δείγμα προς εξέταση είναι μονωτικό υλικό (όπως χαρτί, πολυμερές, βιολογική ύλη, κεραμικό κ.ά.), η δέσμη ηλεκτρονίων που το σαρώνει 'φορτίζει' την επιφάνεια, προκαλώντας «θόρυβο» ή παραμόρφωση στην εικόνα – λόγο αστάθειας της δέσμης με άμεση συνέπεια στην απώλεια λεπτομέρειας. Το FEG-SEM απαιτεί ηλεκτρικά αγωγίμα δείγματα για να παραχθεί καθαρή εικόνα και για να αποφευχθεί αυτό, καλύπτουμε την επιφάνεια με ένα πολύ λεπτό, αγωγίμο στρώμα μετάλλου (π.χ. χρυσού, χρυσού/παλλαδίου, πλατίνας ή άνθρακα) χρησιμοποιώντας τον επιμεταλλωτή Quorum Q150T ES Plus. (*Q150T ES Plus / Quorum Technologies, n.d.*)

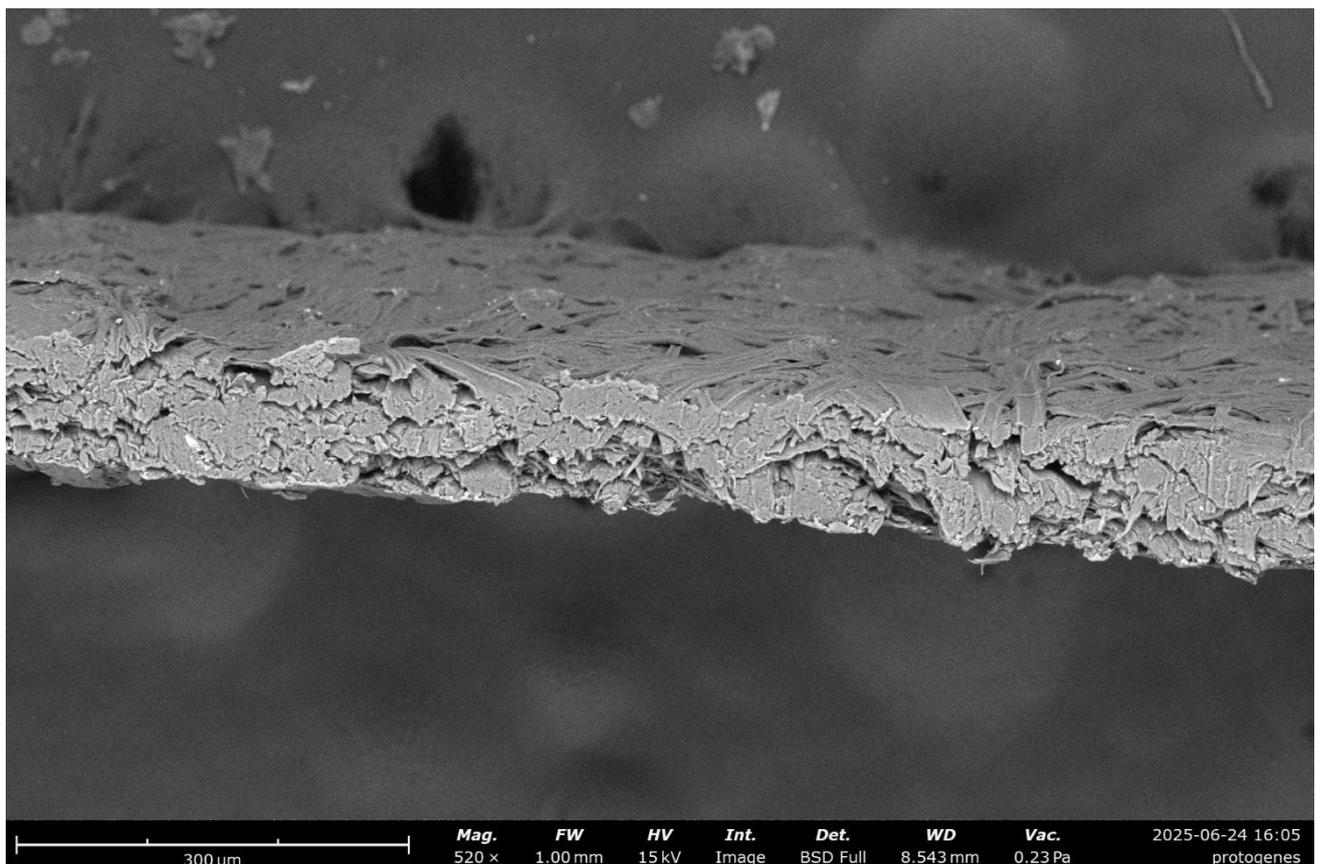


Εικόνα 33 Quorum Q150T ES Plus και τοποθέτηση δειγμάτων

Πρόκειται για σύστημα sputter coating και carbon coating, που επιτρέπει επιλογή μεταξύ μεταλλικής επίστρωσης (Au, Pt, Au/Pd) ή άνθρακα, ανάλογα με το είδος του δείγματος και την ανάλυση που θέλεις να κάνεις (π.χ. μορφολογική ή στοιχειακή). (*Q150T S/E/ES Sample Preparation System Instruction Manual For Technical and Applications Advice plus Our on-Line Shop for Spares and Consumable Parts Visit [Www.Quorumtech.Com](http://www.Quorumtech.Com), n.d.*) Εμείς επιλέξαμε για τις ανάγκες της μελέτης επιμετάλλωση Au/Pd η οποία έγινε υπό κενό ώστε να μην οξειδωθεί ή αλλοιωθεί το δείγμα και δημιουργήσαμε ένα λεπτό, ομοιόμορφο αγωγίμο φιλμ πάνω στο δείγμα, ώστε να αποτρέψουμε την “ηλεκτρική φόρτιση” των δειγμάτων χαρτιού συνεπώς να λάβουμε μεγαλύτερη ευκρίνεια εικόνων. Στη συνέχεια ακολουθήσαμε τις οδηγίες λειτουργίας του κατασκευαστή και λάβαμε τις εικόνες που παρουσιάζονται στις επόμενες σελίδες.

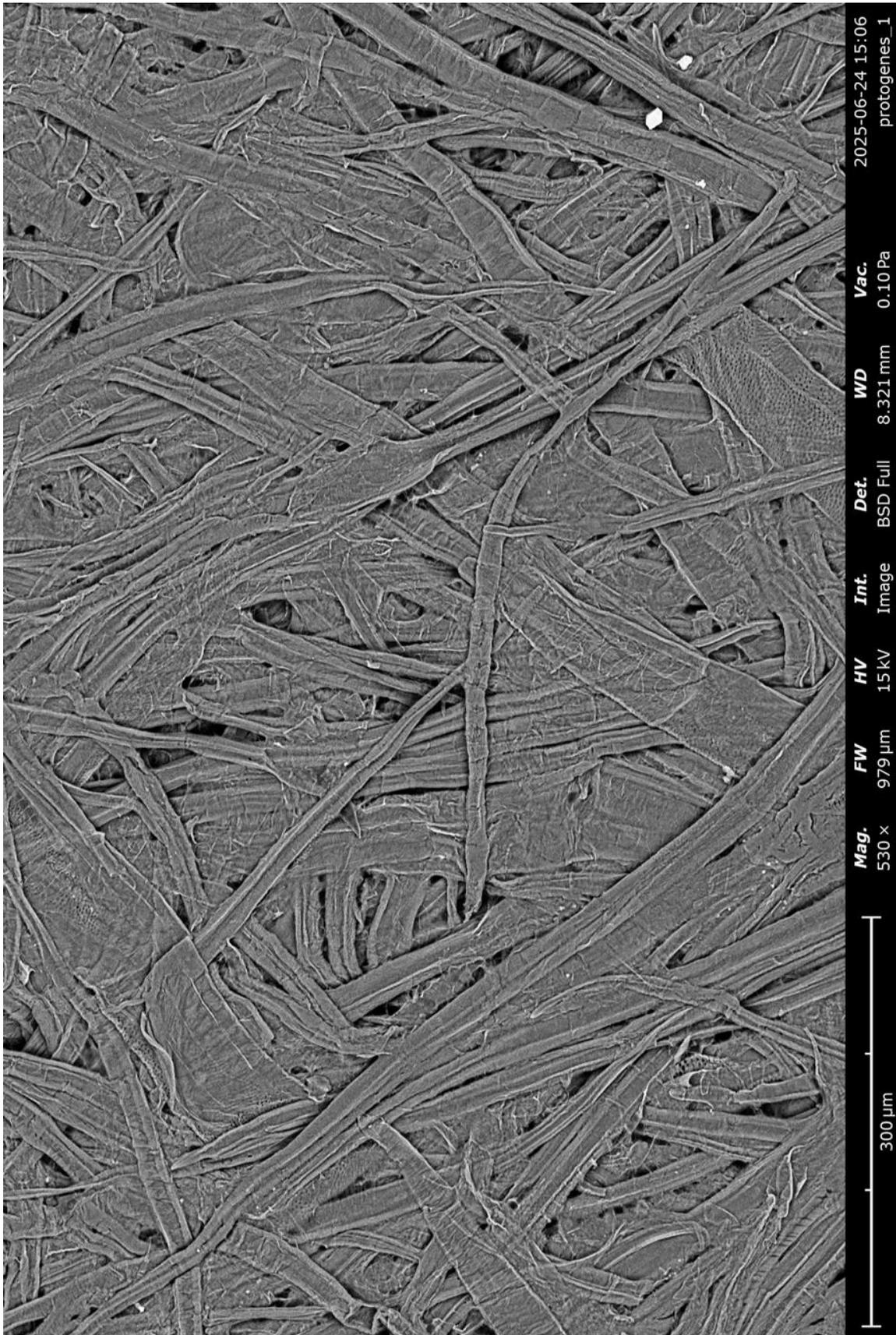
E.5.4. SEM - Εικόνες από το semi-chemical

Λάβαμε δεκάδες εικόνες υψηλής ανάλυσης από το semi-chemical χαρτί, σε διάφορες αναλύσεις και μεταξύ αυτών και από τη πλευρά του πάχους του χαρτιού (Εικόνα 34), οι οποίες παρουσιάζονται στις επόμενες σελίδες.

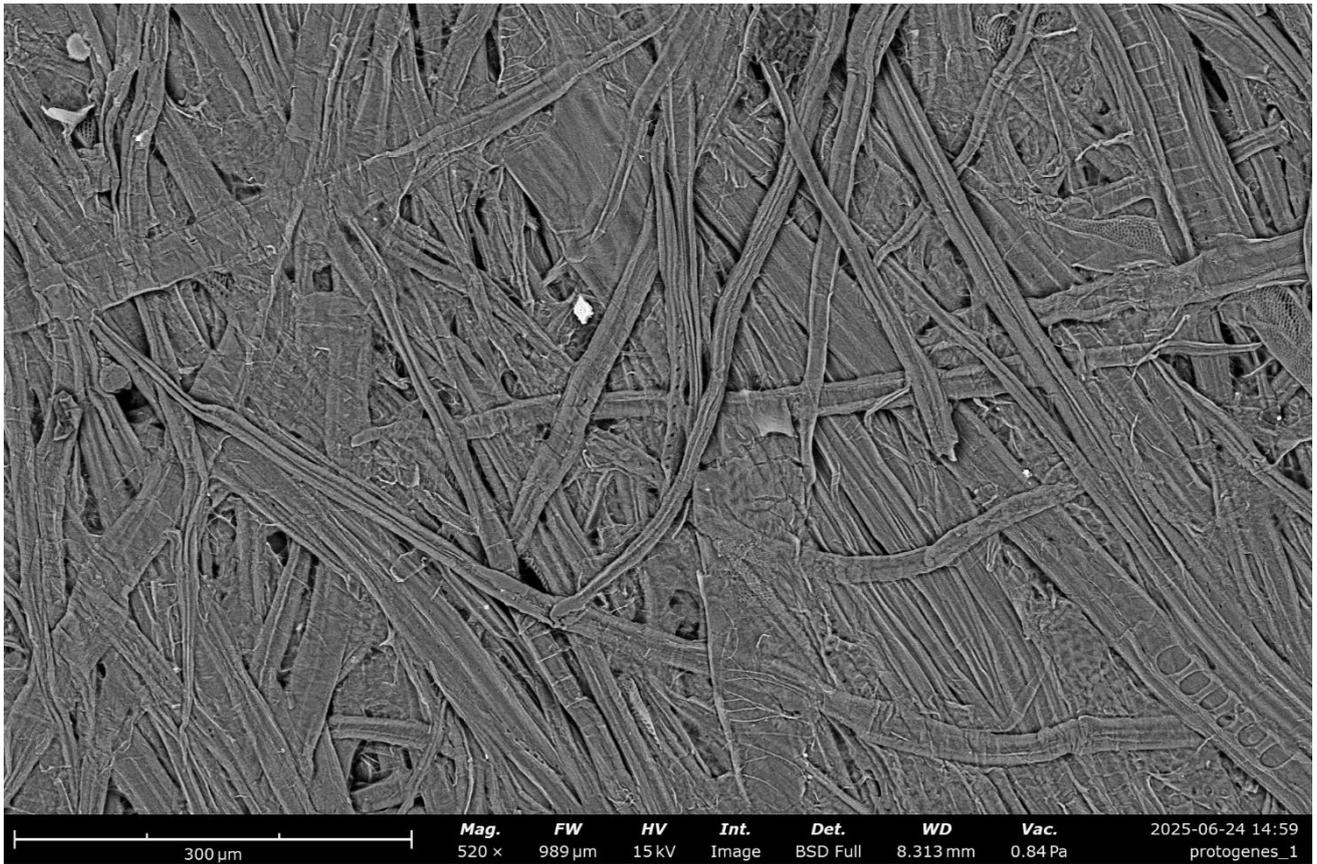


Εικόνα 34 Semi-chemical – χαρτί (profile)[520x]

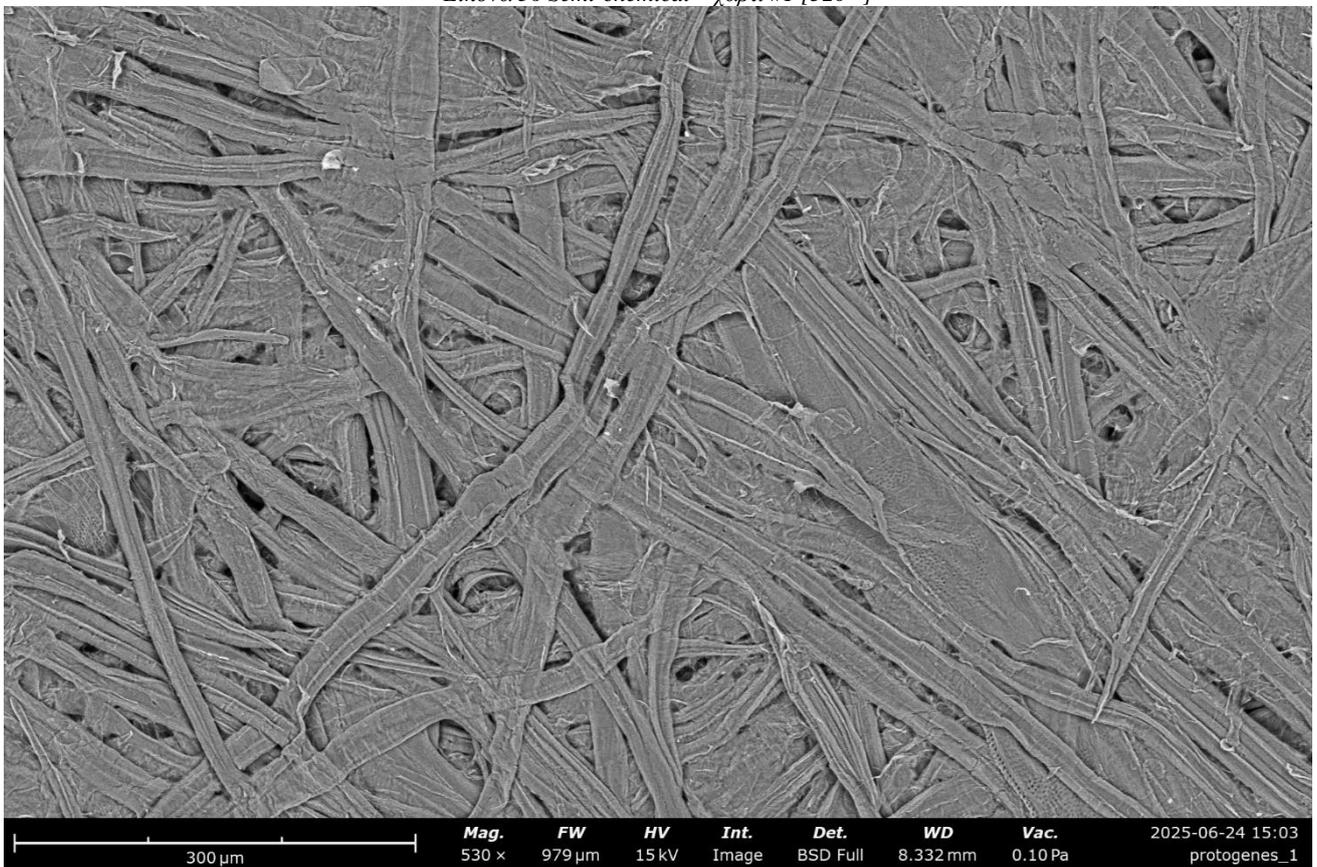
Οι επόμενες εικόνες 35 – 37, είναι από διάφορα σημεία των δειγμάτων στα 520x – 530x.



Εικόνα 35 Semi-chemical – χαρτί #1 [530 \times]

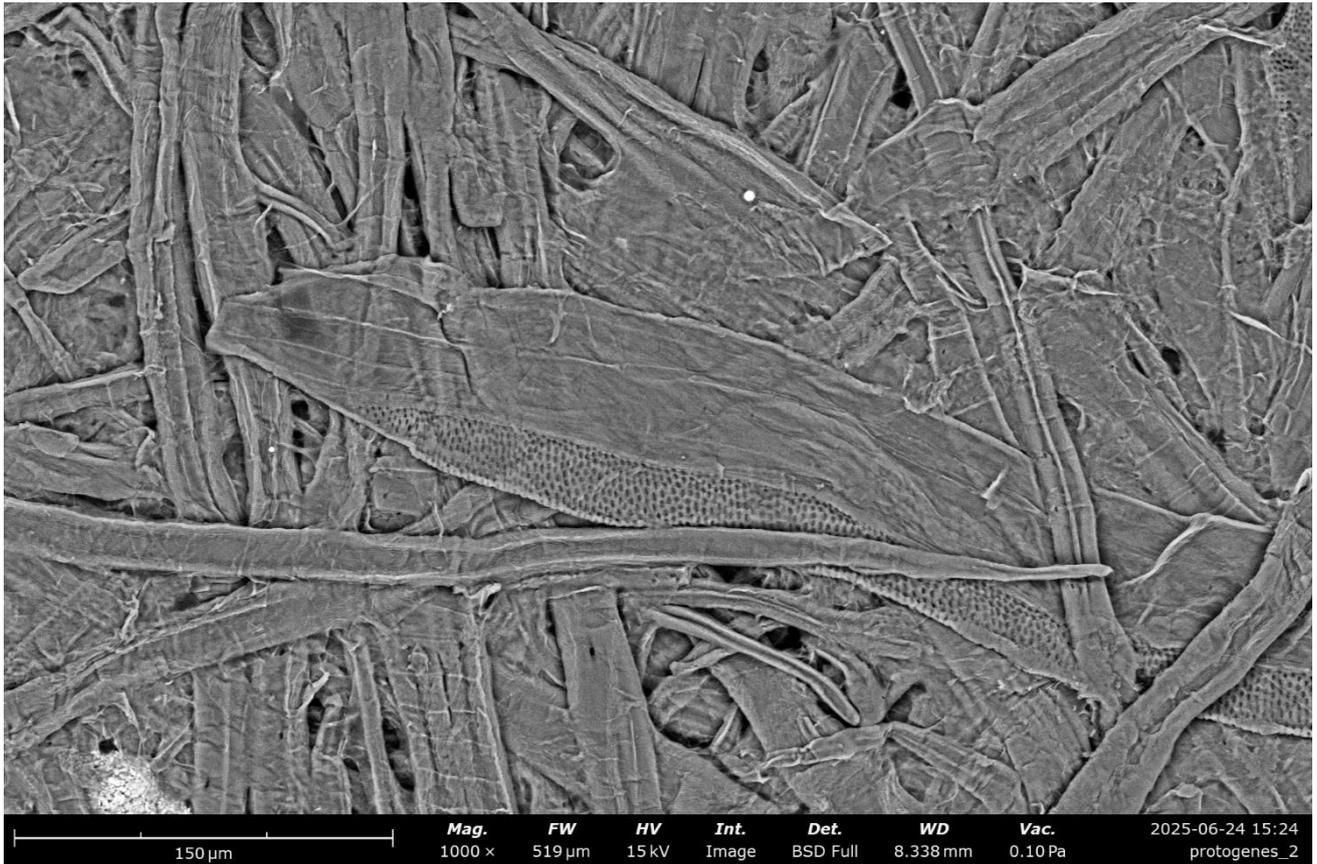


Εικόνα 36 Semi-chemical – χαρτί #1 [520×]

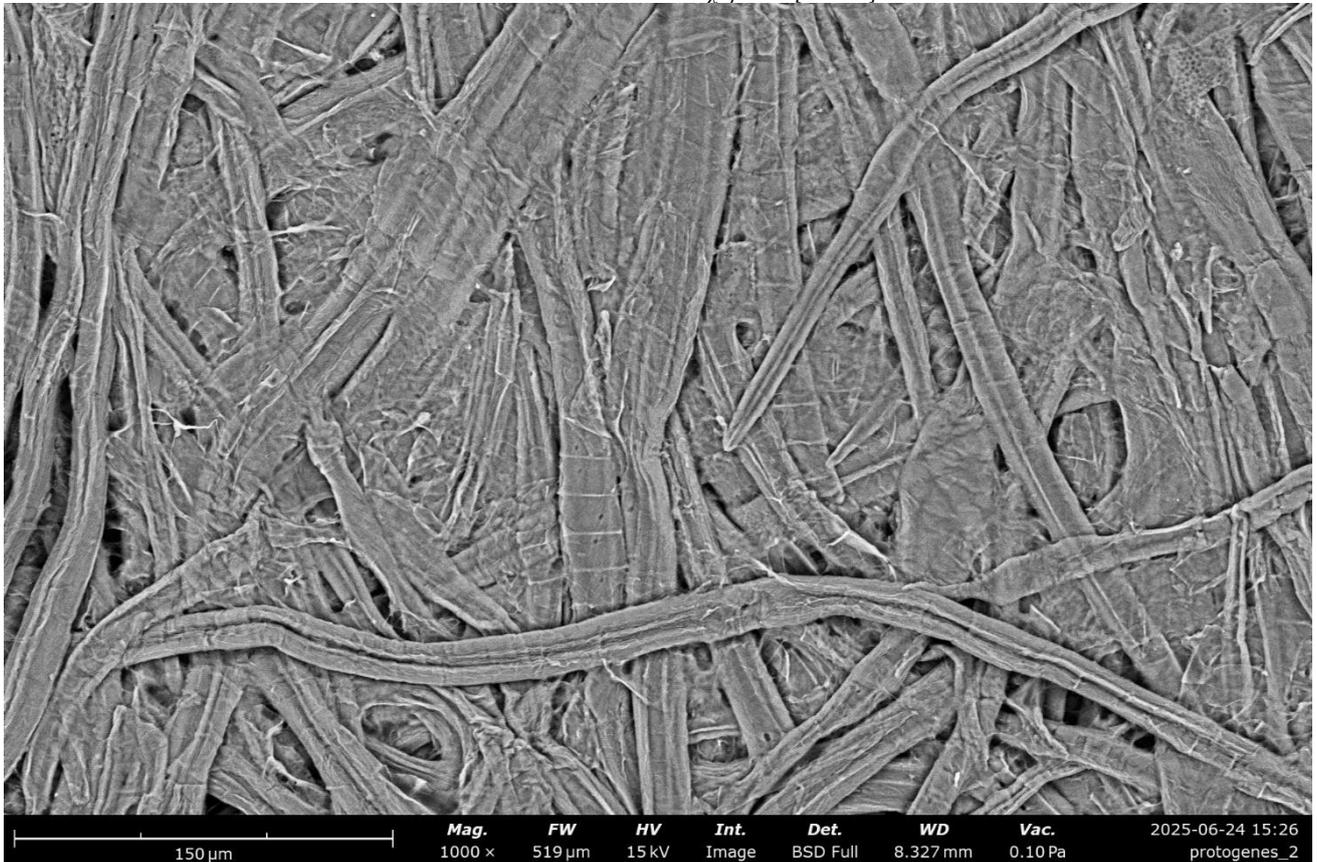


Εικόνα 37 Semi-chemical – χαρτί #1 [530×]

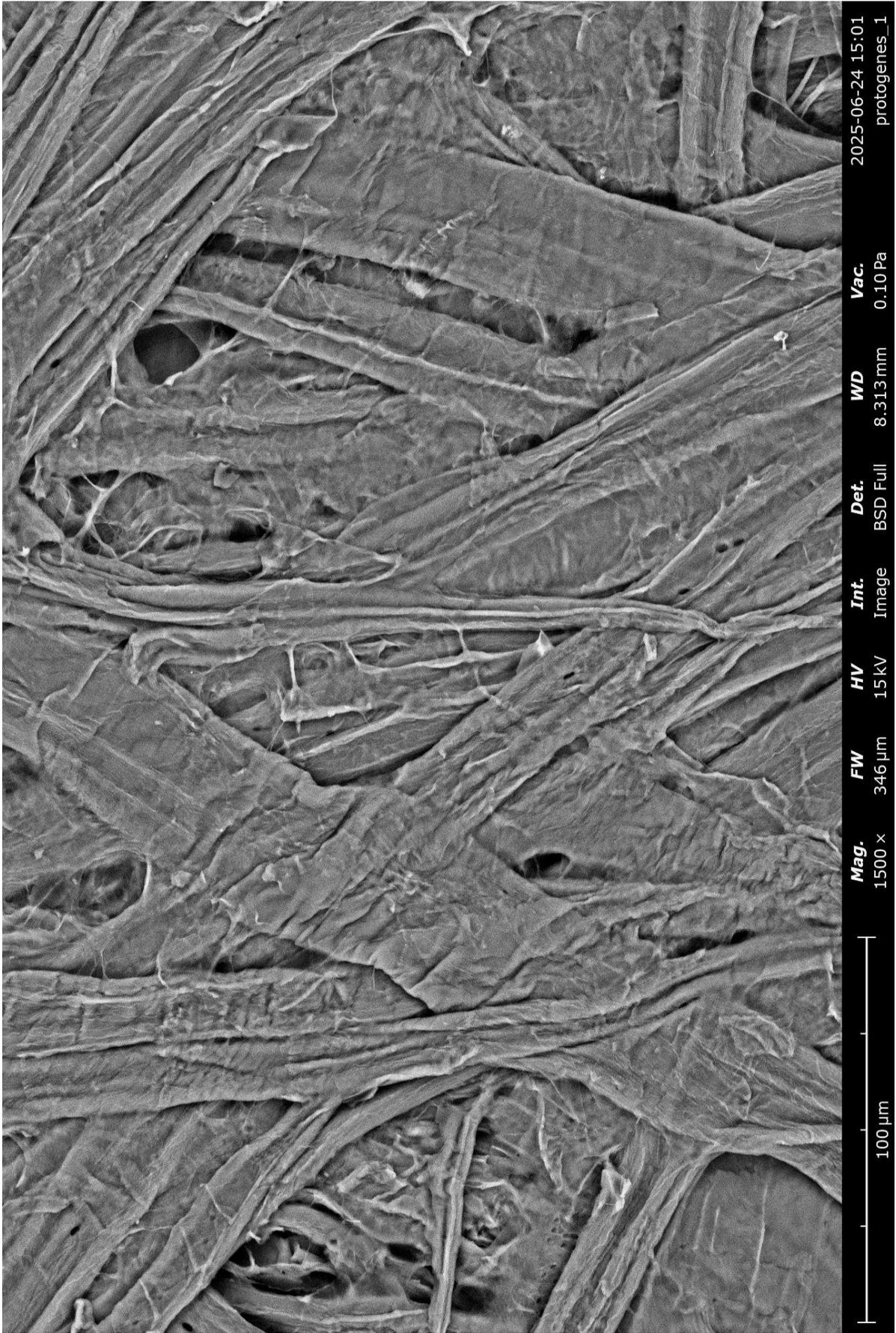
Σε ακόμη μεγαλύτερη ανάλυση στα 1000× – 2500×, οι επόμενες εικόνες 38 - 41:



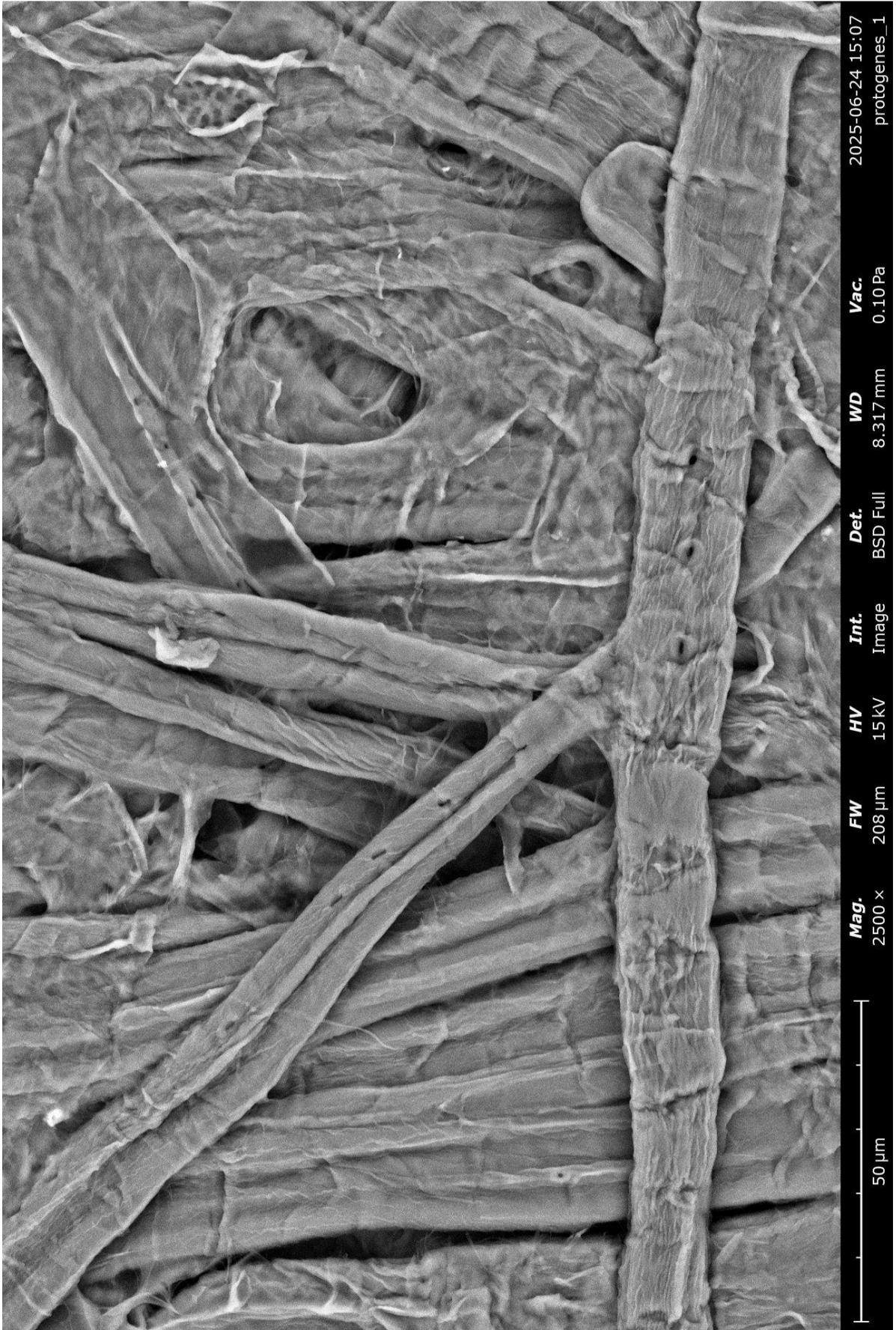
Εικόνα 38 Semi-chemical – χαρτί #2 [1000×]



Εικόνα 39 Semi-chemical – χαρτί #2 [1000×]



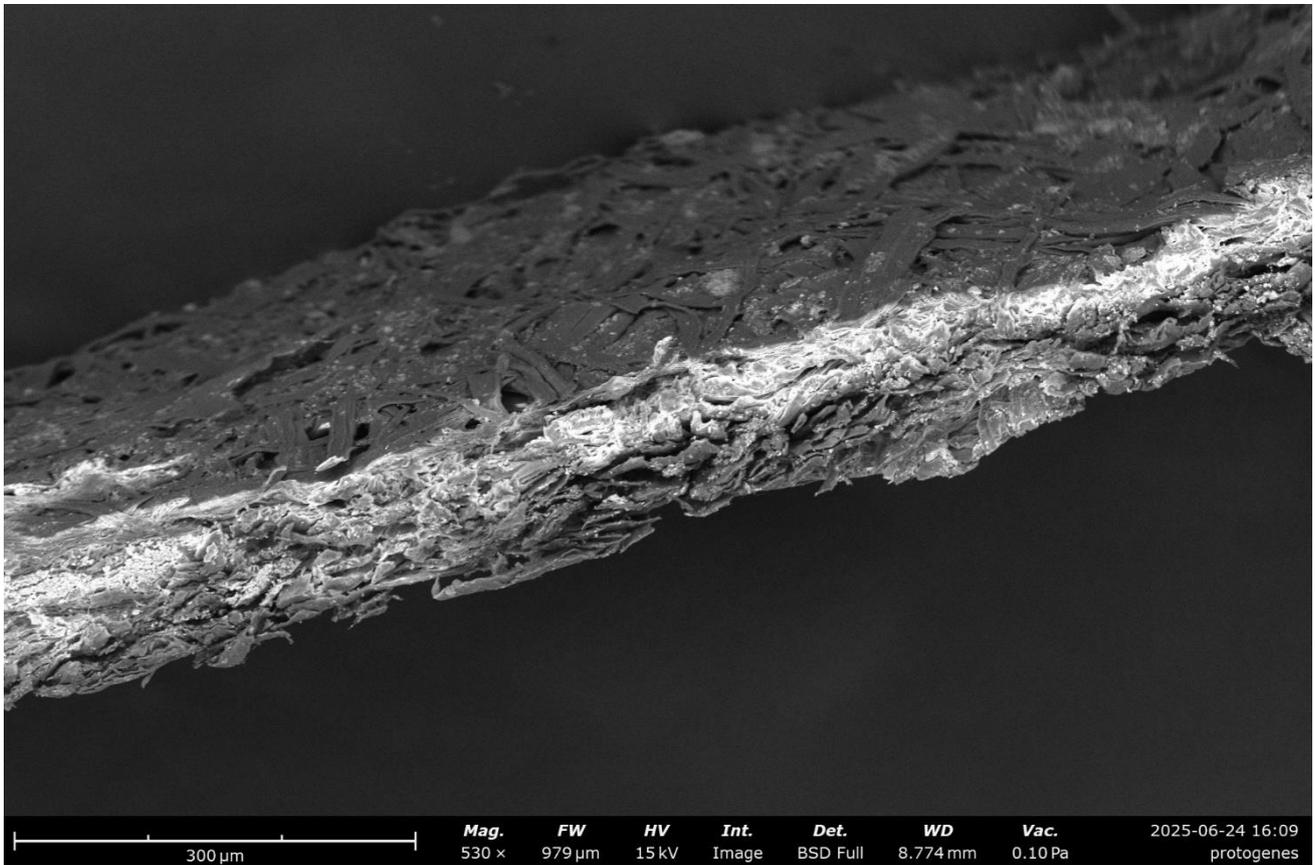
Εικόνα 40 Semi-chemical χαρτί #1 [1500×]



Εικόνα 41 Semi-chemical χαρτί #1 [2500 \times]

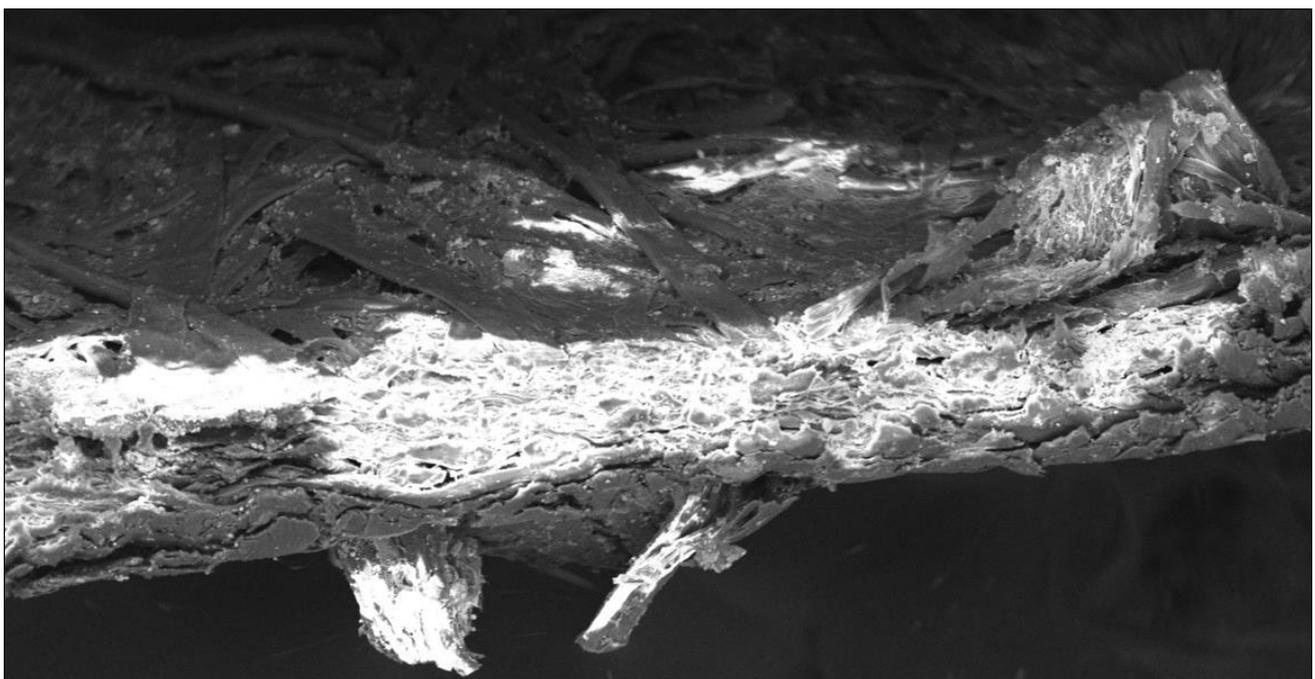
E.5.5 SEM - Εικόνες από το ανακυκλωμένο χαρτί

Παρόμοια - αφού η τεχνική εφαρμόστηκε ταυτόχρονα στα δείγματα των 2 τύπων χαρτιών - είναι και οι εικόνες που λάβαμε στις διάφορες αναλύσεις για το ανακυκλωμένο χαρτί.

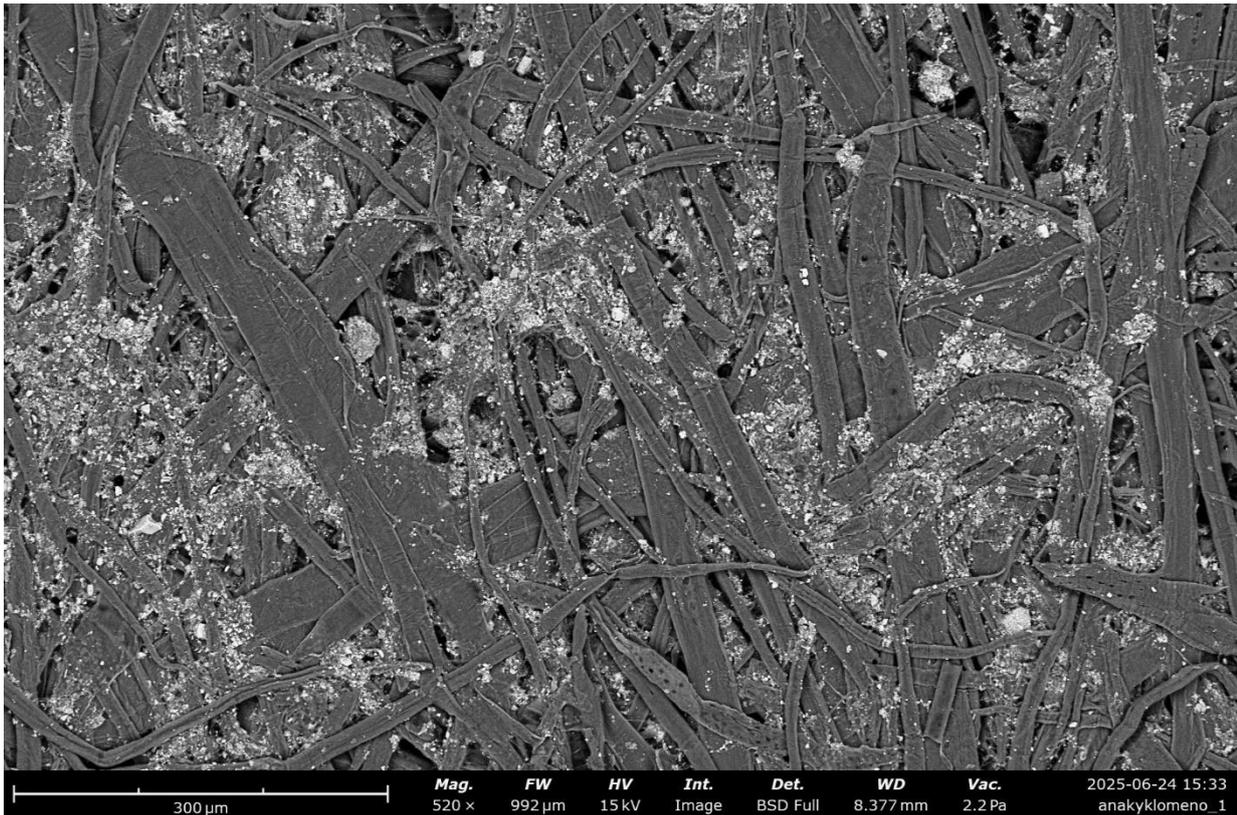


Εικόνα 42 Ανακυκλωμένο χαρτί (profile)[530x]

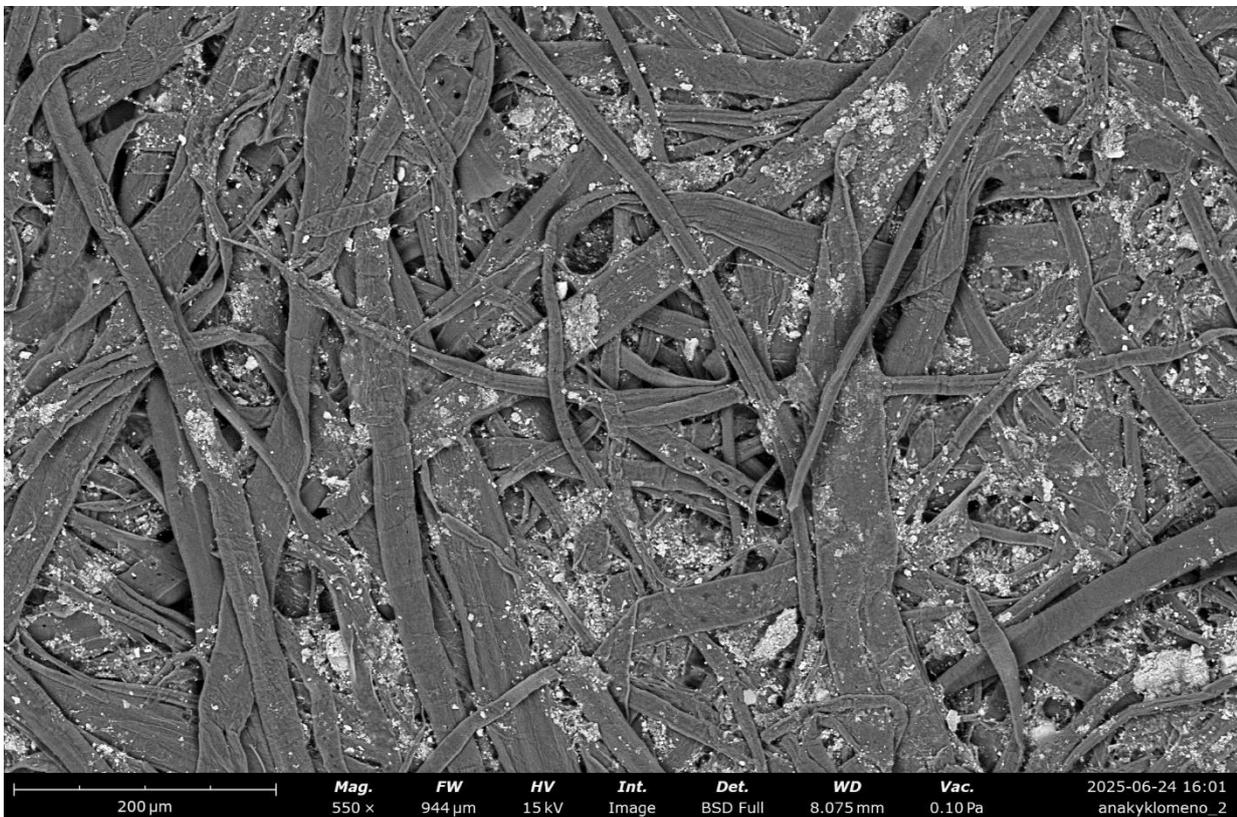
* Στην εικόνα 42 η ετικέτα συστήματος κάτω δεξιά αναφέρει εσφαλμένα protogenes αντί για ανακυκλωμένο.



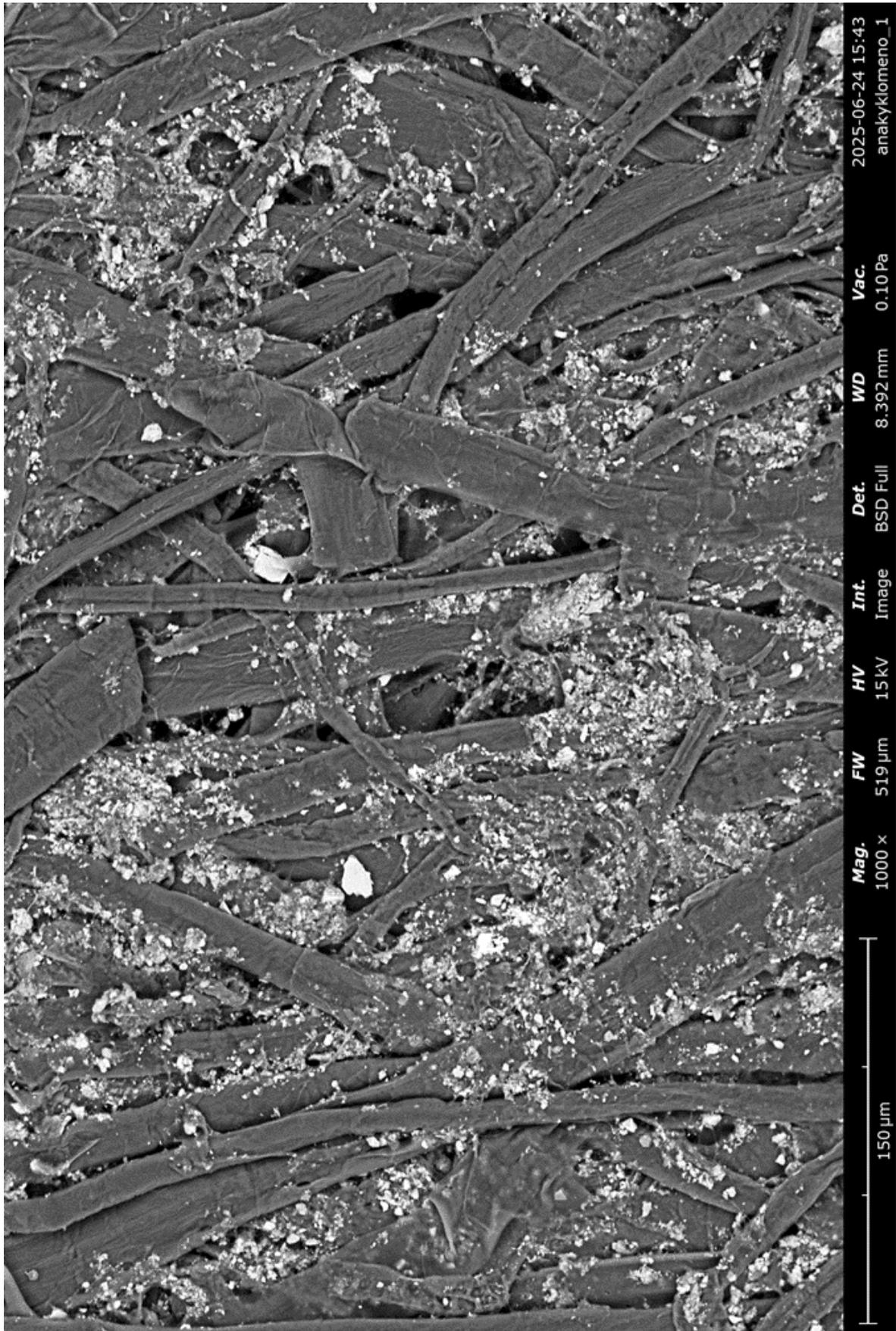
Εικόνα 43 Οπτική μεγέθυνση της εικόνας 42



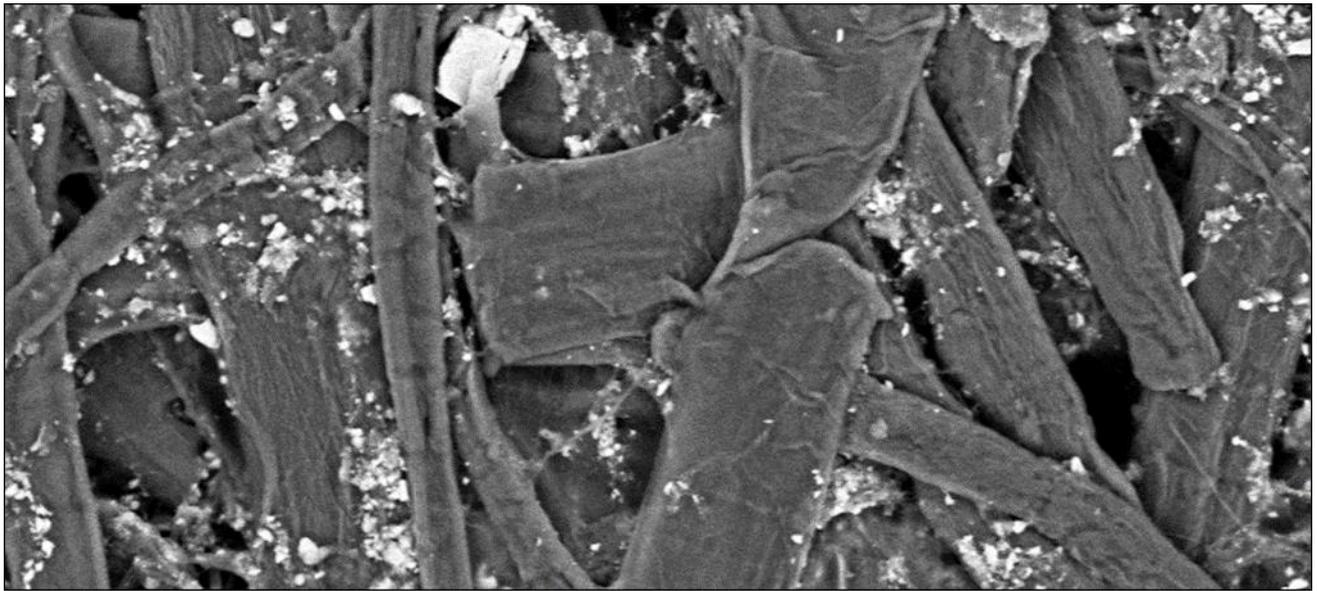
Εικόνα 44 Ανακυκλωμένο χαρτί - recycled#1 [520 \times]



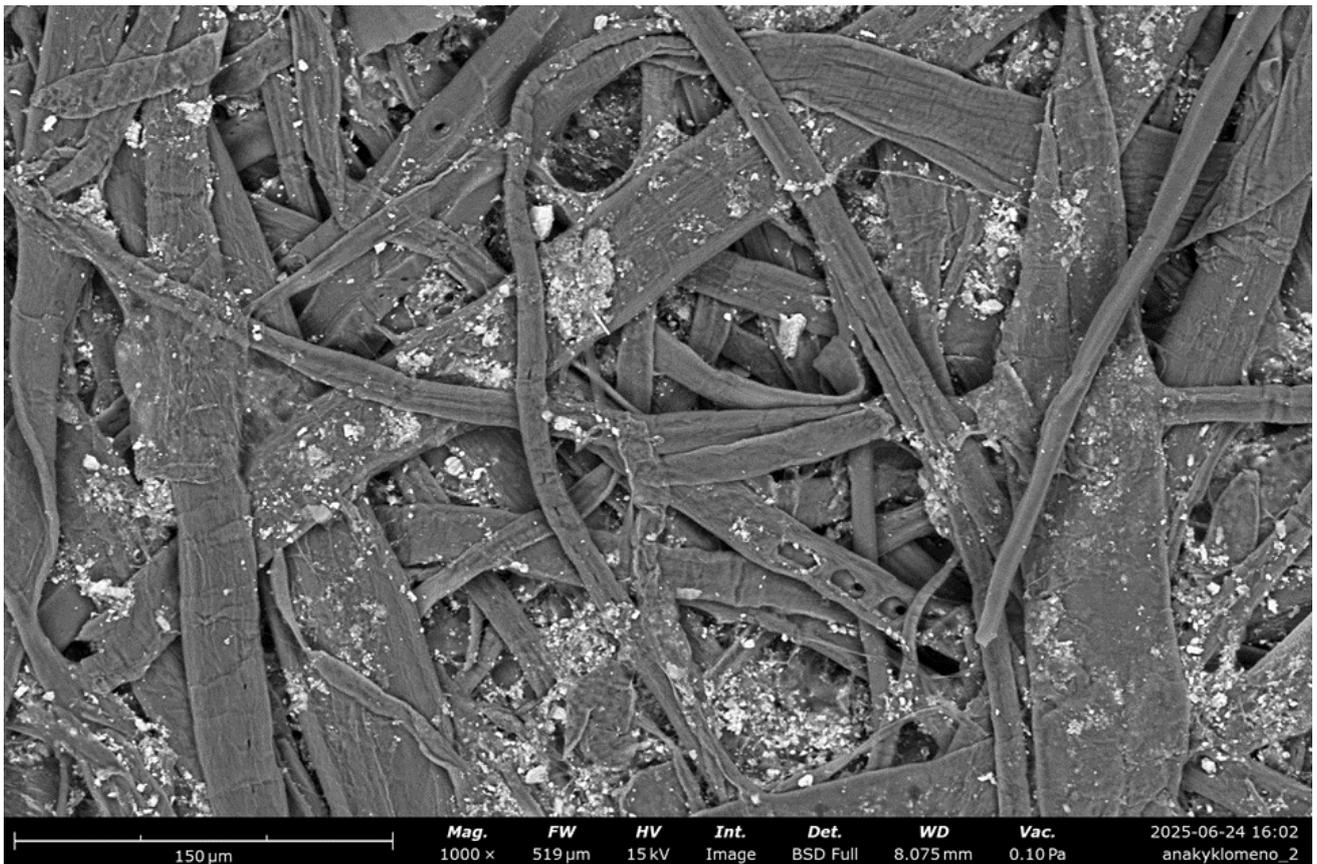
Εικόνα 45 Ανακυκλωμένο χαρτί - recycled#2 [550 \times]



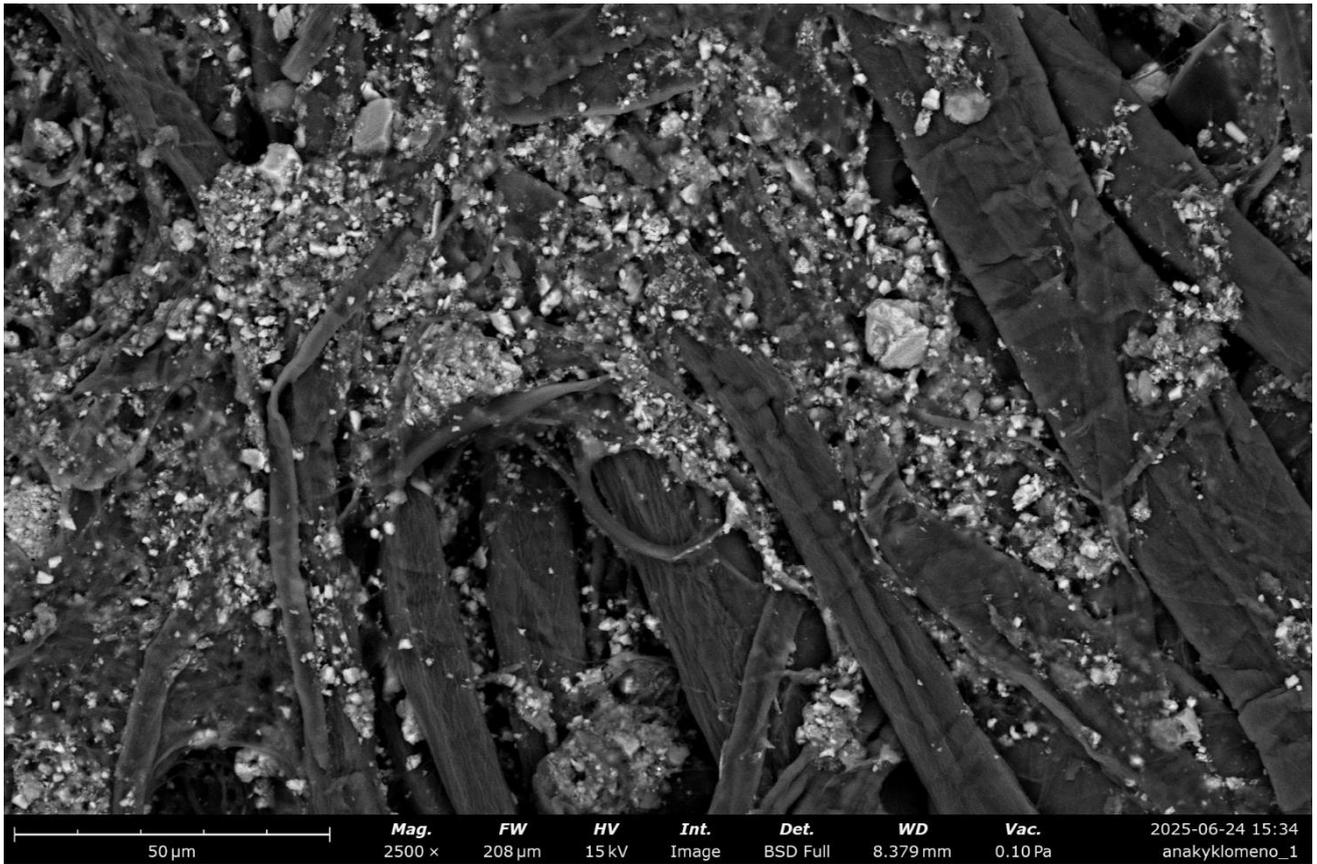
Εικόνα 46 Ανακυκλωμένο χαρτί - recycled#1 [1000×]



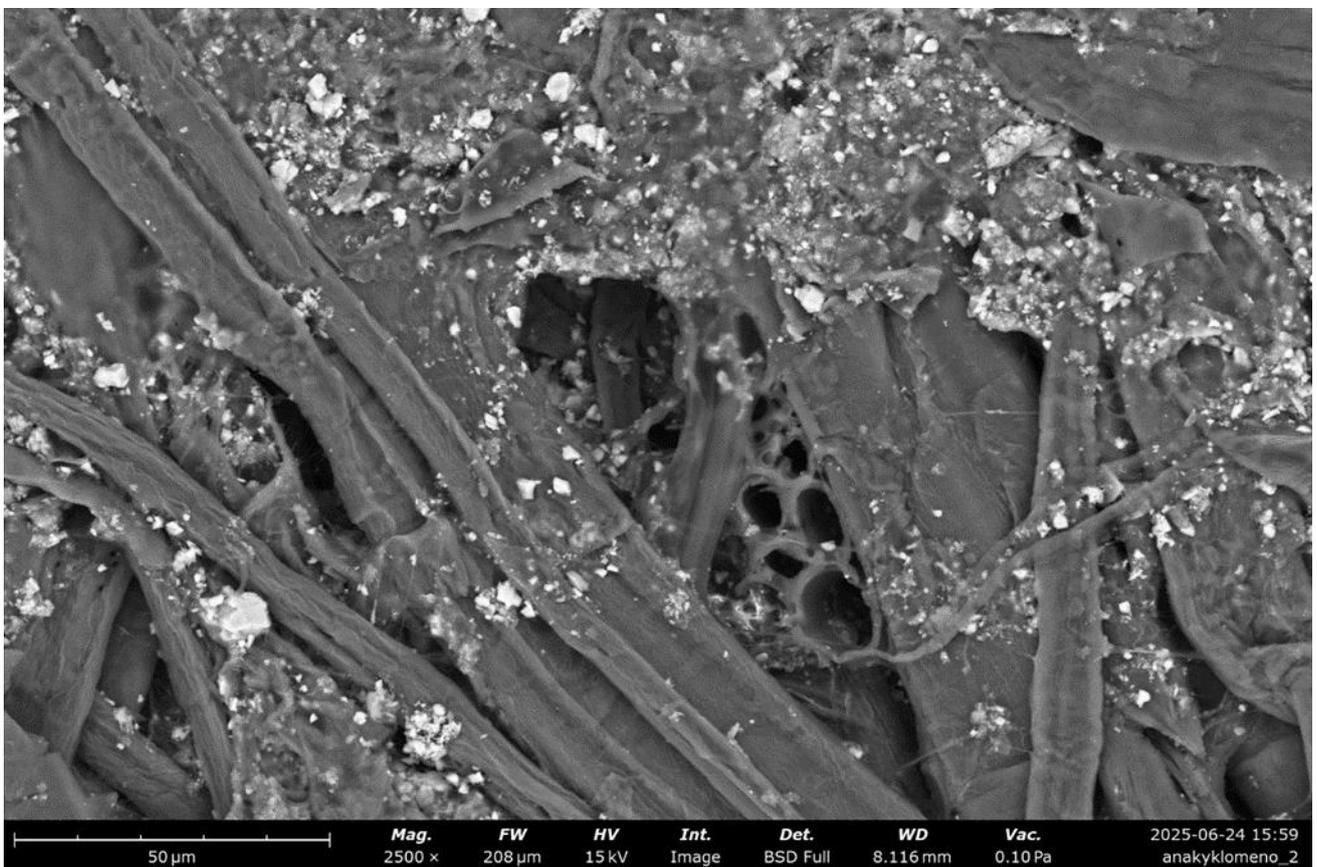
Εικόνα 47 Οπτική μεγέθυνση εστιασμένης περιοχής της εικόνας 46



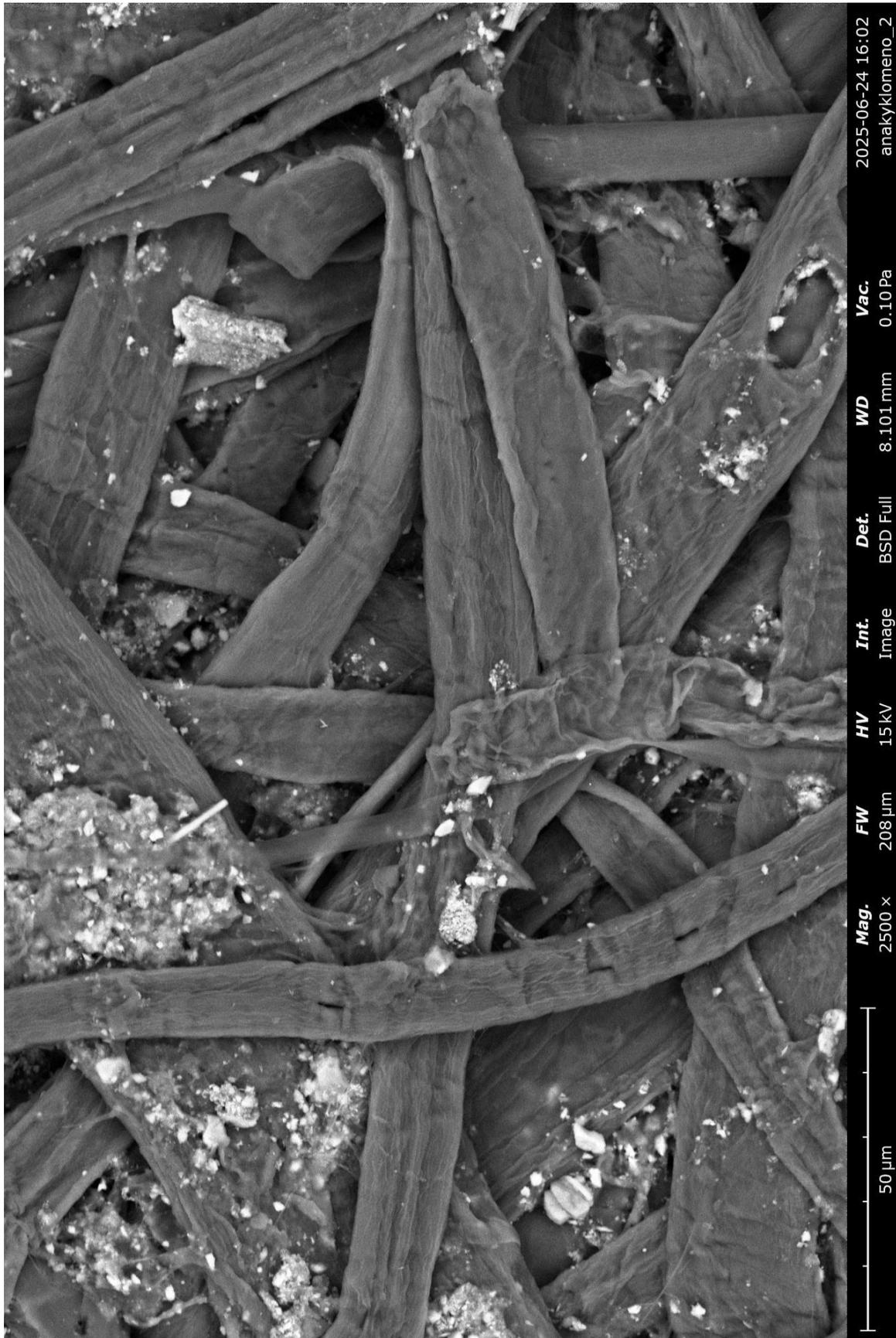
Εικόνα 48 Ανακυκλωμένο χαρτί - recycled#2 [1000x]



Εικόνα 49 Ανακυκλωμένο χαρτί - recycled#1 [2500×]



Εικόνα 50 Ανακυκλωμένο χαρτί - recycled#2 [2500×]



Εικόνα 51 Ανακυκλωμένο χαρτί - recycled#2 [2500×]

E.5.6. FEG – SEM Παρατηρήσεις

Η μικροδομική ανάλυση των δειγμάτων χαρτιού πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης πεδίου (FEG-SEM, Phenom Pharos G2) σε μεγέθυνση 520× έως και 10000× για το semi-chemical χαρτί και σε μεγέθυνση 520× έως και 2500× για το ανακυκλωμένο χαρτί - η επιταχυντική τάση ήταν 15 kV. Στα δείγματα του ανακυκλωμένου χαρτιού η μέγιστη μεγέθυνση ήταν 2500× - από εκεί και πάνω λόγω διάχυσης ηλεκτρονίων /θορύβου χανόταν η ευκρίνεια της εικόνας.

Στο πρωτογενές δείγμα, το δίκτυο των ινών κυτταρίνης εμφανίζεται σαφώς ομοιογενές, με ίνες επιμήκεις – μεγάλα σχετικά μήκη και χωρίς πολλές κατεστραμμένες ίνες με συνέπεια τις ομαλές επιφάνειες, γεγονός που υποδηλώνει ικανοποιητική εσωτερική συνοχή και περιορισμένη παρουσία προσθέτων ή ρύπων.

Αντιθέτως, στο ανακυκλωμένο χαρτί, παρατηρείται σημαντική επιφανειακή ανομοιομορφία, αυξημένη παρουσία σωματιδίων και αποθέσεων, καθώς και κατακερματισμός των ινών. Η μορφολογία αυτή αποδίδεται στη μείωση της ευκαμψίας και του δεσμικού δυναμικού των ινών μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους ανακύκλωσης, οι οποίοι οδηγούν σε ασθενέστερες διεπιφανειακές συνδέσεις και αυξημένη πορώδη δομή. Πιθανολογείται πως η ύπαρξη μικροσωματιδίων (λευκού χρώματος στις εικόνες) αποδίδεται σε διάφορες ανόργανες και οργανικές φάσεις που παραμένουν κατά την παραγωγική διαδικασία του χαρτιού και μετά τις διεργασίες ανακύκλωσης:

1. Αδιάλυτο ή μερικώς διαλυμένο άμυλο

Το άμυλο χρησιμοποιείται ευρέως ως ενισχυτικό πρόσθετο επιφανειακής ή εσωτερικής συγκόλλησης και σε μεγάλες ποσότητες. Κατά την παραγωγική διαδικασία της ανακύκλωσης για τη κατασκευή νέου χαρτιού, μέρος του υλικού μπορεί να ανασχηματίσει συσσωματώματα, ειδικά αν λόγω θερμοχημείας έχουν αλλοιωθεί οι κόκκοι του. Στο SEM εμφανίζεται ως σφαιρικά ή ακανόνιστα σωματίδια που προσκολλώνται πάνω στις ίνες.

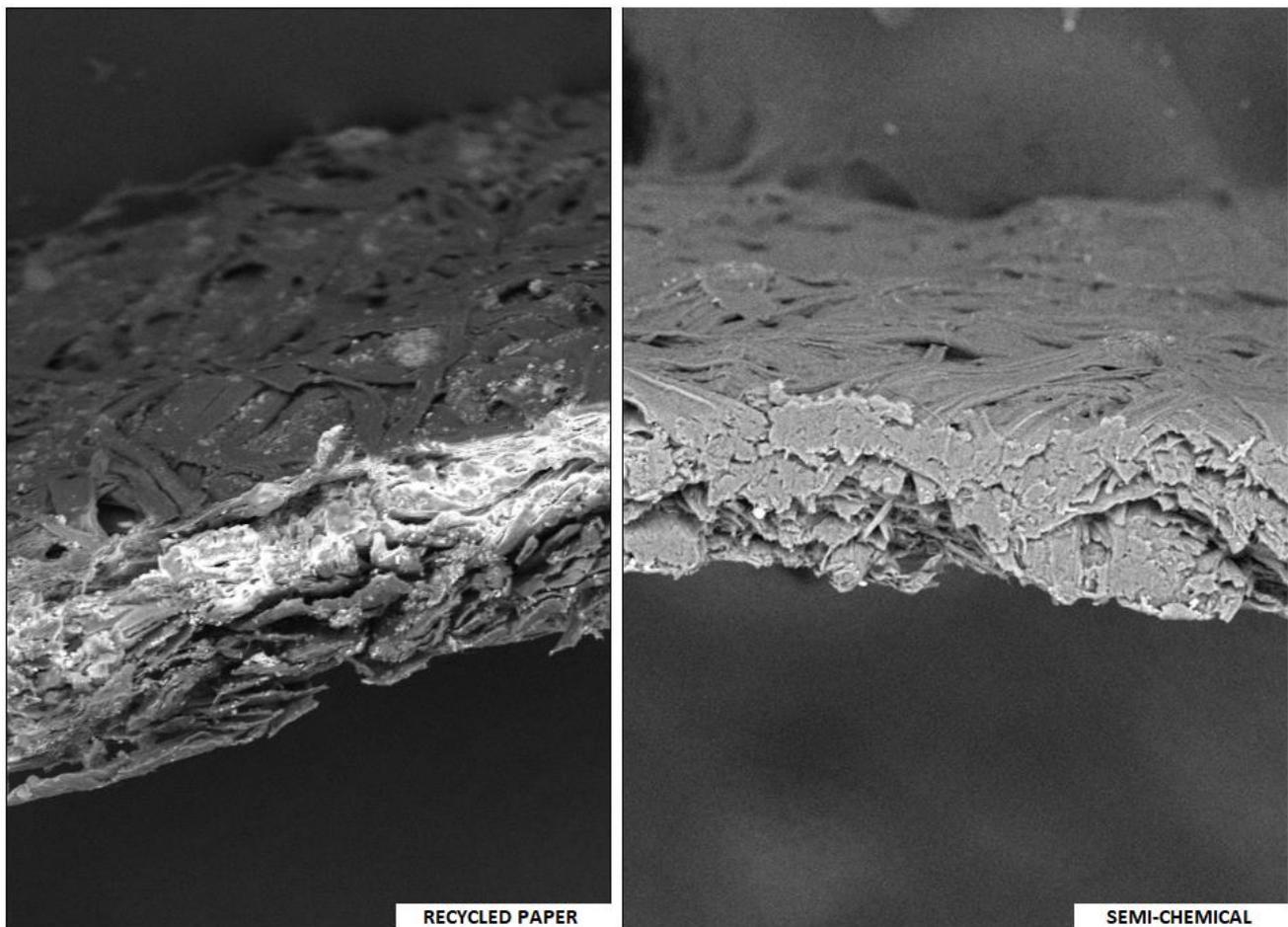
2. Ανόργανα πληρωτικά

Τα ανόργανα πληρωτικά (*fillers*) αποτελούν το ολικό περιεχόμενο της τέφρας (*ash*) όταν καεί ένα χαρτί και συνήθως αποτελούνται από CaCO₃, καολίνη, TiO₂ ή άλλα λευκαντικά/πληρωτικά που προστίθενται στο χαρτί για να βελτιώσουν λευκότητα και αδιαφάνεια. Αυτά δεν αποδομούνται ούτε διαλύονται κατά την ανακύκλωση, επομένως συσσωρεύονται στο δίκτυο των ινών. Εμφανίζονται στο SEM ως φωτεινά σημεία ή κόκκοι (υψηλής ανακλαστικότητας), όπως φαίνεται στις εικόνες του ανακυκλωμένου χαρτιού.

3. Ακαθαρσίες από πρόσθετα / κόλλες / επικολλητικά

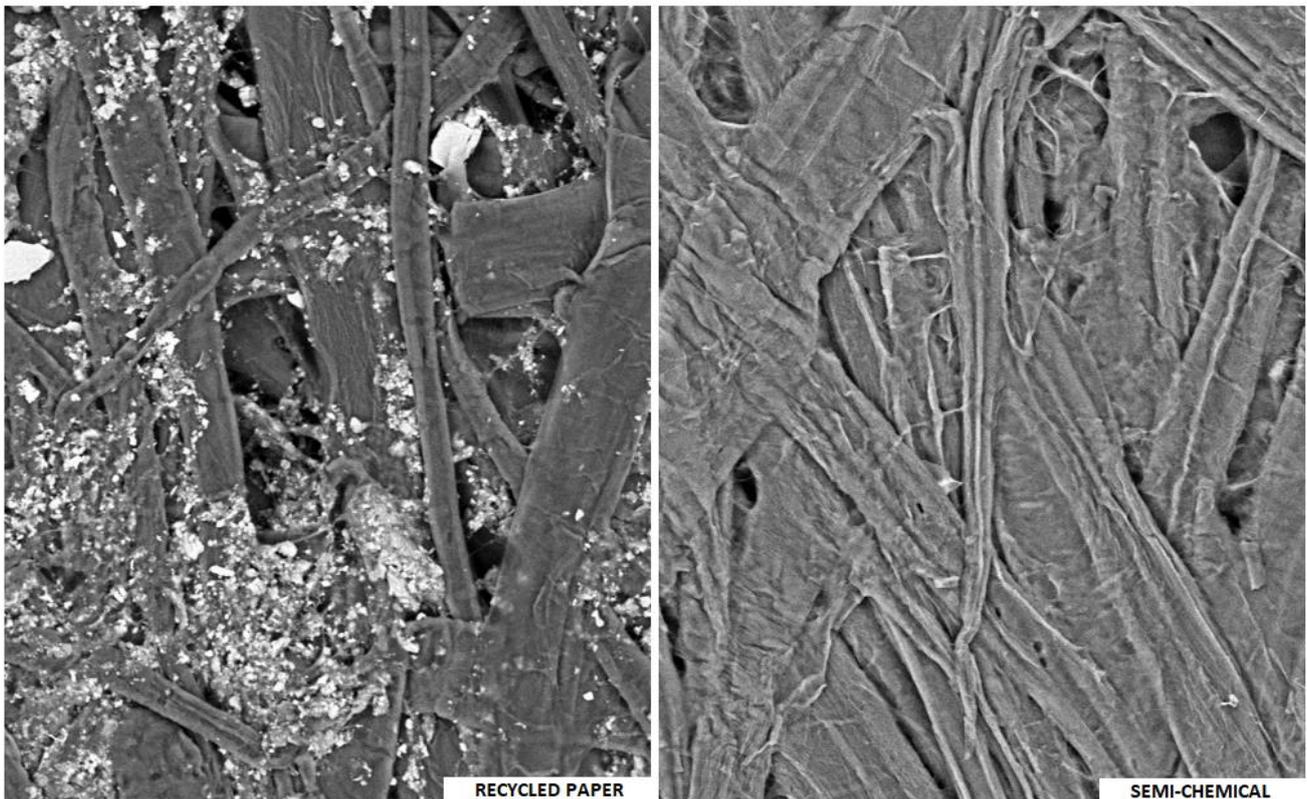
Οι συνδετικές ουσίες (π.χ. PVA, λατέξ, κόλλες με βάση ρητίνες) μπορεί να μην απομακρυνθούν πλήρως στα στάδια της πολτοποίησης και στα στάδια του καθαρισμού του πολτού κατά την παραγωγική διεργασία και δημιουργούν ανομοιογενή επικαλύμματα ή “μπαλώματα” στην επιφάνεια των ινών.

Η παρουσία αυτών των υλικών συμβάλλει στην αυξημένη τραχύτητα και στην ανομοιομορφία της εσωτερικής επιφάνειας, επηρεάζοντας αρνητικά τη συνοχή και την ποιότητα του τελικού προϊόντος. Παρατηρείται ότι οι ίνες του πρωτογενούς χαρτιού διατηρούν την τυπική καμπυλότητα και ελαστικότητα των φυσικών ινών κυτταρίνης, χαρακτηριστικό που υποδηλώνει ικανοποιητικό βαθμό διόγκωσης και διατήρηση της εσωτερικής μορφολογικής συνοχής του κυτταρινικού τοιχώματος. Η παρουσία αυτής της “ζωντανής” μικροδομής υποδεικνύει ίνες με ικανότητα επαναπροσανατολισμού και ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου κατά την ξήρανση, στοιχείο κρίσιμο για τη μηχανική αντοχή του φύλλου.



Εικόνα 52 Σύγκριση εικόνων ανακυκλωμένου και πρωτογενούς χαρτιού (profile)

Αντίθετα, στο ανακυκλωμένο δείγμα, το δίκτυο ινών εμφανίζεται “άκαμπτο” και “αφυδατωμένο”, με απώλεια καμπυλότητας και πλαστικότητας, γεγονός που οφείλεται στη μείωση του βαθμού διόγκωσης και στην κατάρρευση των κυτταρικών τοιχωμάτων μετά από επανειλημμένους κύκλους ξήρανσης και υγρασίας (φαινόμενο ‘hornification’). Οι ίνες παρουσιάζουν πιο ευθύγραμμη και συμπίεσμένη μορφή, με αποτέλεσμα περιορισμένη δυνατότητα ανάπτυξης νέων δεσμών υδρογόνου και συνεπώς μειωμένη συνοχή του χάρτινου ιστού - πλέγματος.



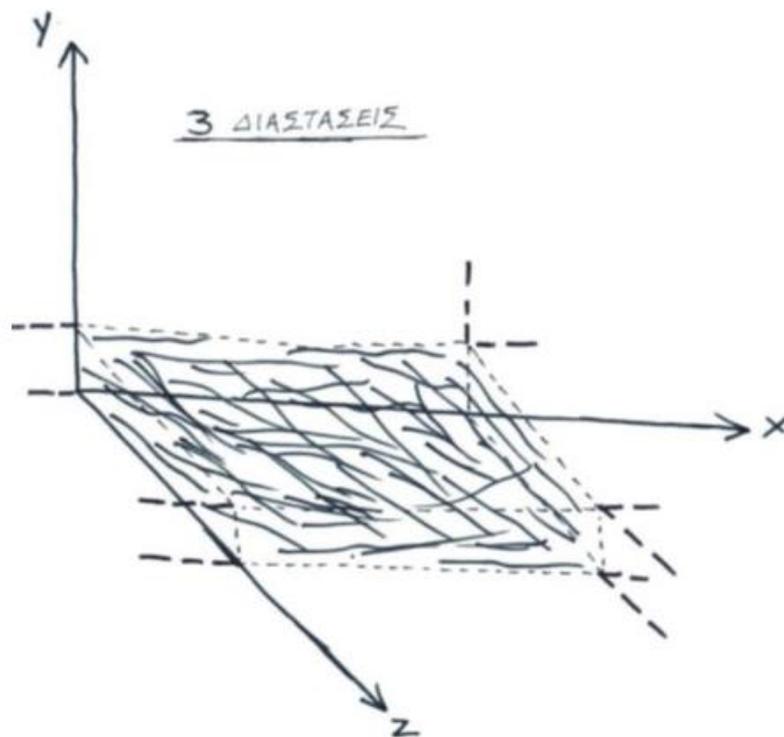
Εικόνα 53 Σύγκριση εικόνων ανακυκλωμένου και πρωτογενούς χαρτιού

Συνολικά, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά επιβεβαιώνουν τη γνωστή υποβάθμιση των φυσικών ιδιοτήτων των ινών κατά την ανακύκλωση, με συνέπεια τη μείωση της μηχανικής αντοχής και της εσωτερικής δομής του χαρτιού.

E.5.7. Η επίδραση της Χαρτοποιητικής Μηχανής

Εκτός από τις πρώτες ύλες – στις οποίες επικεντρωθήκαμε κυρίως μέχρι τώρα – πολύ σημαντικό ρόλο στη μικροδομή του ιστού του χαρτιού παίζει η ίδια παραγωγική διαδικασία και κυρίως η Χαρτοποιητική Μηχανή. Για το συγκεκριμένο θέμα έχουν γραφτεί πάρα πολλά βιβλία και είναι ένα θέμα που έχει καλυφτεί εκτενώς – σε κάθε περίπτωση υπάρχει άμεση συσχέτιση της επίδρασης της χαρτοποιητικής μηχανής στη μορφολογία και τις ιδιότητες του χαρτιού. Η μορφολογία των ινών που παρατηρείται στις εικόνες FEG-SEM έχει επηρεαστεί καθοριστικά από τις συνθήκες του Wet-End

τμήματος (Headbox, forming section) και ειδικότερα από το “pressing section” της χαρτοποιητικής μηχανής, όπου το φύλλο χαρτιού υφίσταται μηχανική συμπίεση με σκοπό την διαμόρφωση του χαρτιού από την απομάκρυνση του ελεύθερου νερού και την ανάπτυξη στενής επαφής μεταξύ των ινών. Κατά τη διαδικασία αυτή, οι ίνες δέχονται έντονες δυνάμεις πίεσης που προκαλούν μερική παραμόρφωση και τοπική κατάρρευση του κυτταρικού τοιχώματος, οδηγώντας σε αναδιάταξη της μικροδομής και αύξηση των σημείων επαφής. Οι πρωτογενείς ίνες, λόγω του υψηλού βαθμού διόγκωσης και της διατηρημένης ελαστικότητάς τους, μπορούν να προσαρμόζονται ελαστικά υπό πίεση, διατηρώντας την καμπυλότητα και την «ζωντανή» μορφολογία που χαρακτηρίζει το φυσικό τους μικροανάγλυφο. Αντίθετα, οι ανακυκλωμένες ίνες, εξαιτίας του φαινομένου “hornification” και της μείωσης της πλαστικότητάς τους, αντιδρούν στην πίεση με ανελαστικό τρόπο, χάνοντας την καμπυλότητα και αποκτώντας επίπεδη, «άκαμπτη» μορφή.



Εικόνα 54 Τρισδιάστατη δομή πλέγματος ινών χαρτιού

Η διαφορά αυτή εξηγεί γιατί το πρωτογενές χαρτί παρουσιάζει συνεκτικότερο και ομοιογενές ινώδες δίκτυο, ενώ το ανακυκλωμένο εμφανίζει πιο άκαμπτη και αφυδατωμένη μικροδομή, όπως παρατηρείται στις εικόνες SEM. (ForestBioFacts, n.d.; *Fundamental Aspects on the Re-Use of Wood Based Fibres - Porous Structure of Fibres and Ink Detachment Jennie Forsström*, n.d.; *View of Swelling of Cellulosic Fibers in Aqueous Systems: A Review of Chemical and Mechanistic Factors*, n.d.)

E.6. EDS

Το EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) είναι μια τεχνική ανάλυσης στοιχειακής σύστασης που βρίσκεται ενσωματωμένη στο FEG-SEM Phenom Pharos G2 Desktop για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των στοιχείων σε δείγματα και η οποία πραγματοποιήθηκε ταυτόχρονα με την λήψη εικόνων και παρατηρήσεων στο SEM.

Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στην αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με το δείγμα, η οποία προκαλεί διέγερση των ατόμων και εκπομπή χαρακτηριστικών ακτίνων X. Κάθε στοιχείο εκπέμπει ακτίνες X με ενέργειες μοναδικές για τις ηλεκτρονικές του δομές, επιτρέποντας την ταυτοποίηση και την ποσοτική ανάλυση των στοιχείων στον μικροσκοπικό χώρο που σαρώνεται. Η χρήση EDS, καθιστά δυνατή τη λεπτομερή στοιχειακή χαρτογράφηση (Element Mapping) αυτής της μικροπεριοχής ή του σημείου. (*Battery Manufacturing / Battery Manufacturing Technology / Thermo Fisher Scientific - GR, n.d.; Goldstein et al., 2017*)

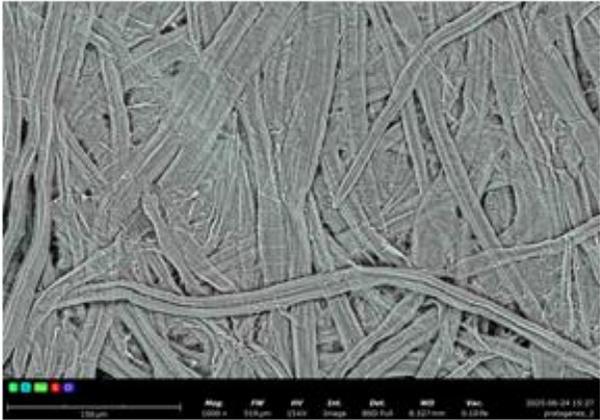
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούμε την δυνατότητα το EDS για μικροπεριοχές (map) και σημεία (spots) και επικεντρωνόμαστε τόσο σε ίνες κυτταρίνης/ύλη χαρτιού όσο και σε πιθανούς ρύπους που ανιχνεύσαμε.

E.6.1. Element Mapping: Αποτελέσματα EDS για το semi-chemical

Παρατίθενται τα αποτελέσματα EDS σε μικροπεριοχές (map) των 2 εκ των δειγμάτων του semi-chemical χαρτιού, από τα οποία φαίνεται η ομοιογένεια του υλικού καθώς και η καθαρότητα του. Στις πραγματικά μικρές περιοχές των δειγμάτων που έγινε η χημική ανάλυση βρέθηκαν και στις 2 περιπτώσεις τα εξής στοιχεία ως επί τους εκατό (%) κατά βάρος στρογγυλοποιημένη συγκέντρωση:

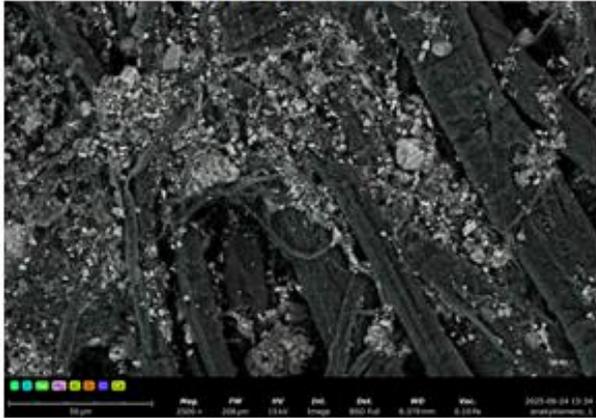
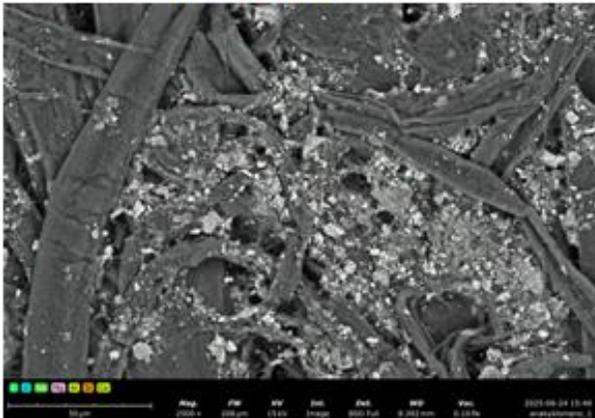
- **Άνθρακας (C):** **38,9%**
- **Οξυγόνο (O):** **60%**
- **Νάτριο (Na):** **0,7%**
- **Θείο (S):** **0,3%**
- **Χλώριο (Cl):** **0,1%**

Τα νάτριο (0,7%), θείο (0,3%) και χλώριο (0,1%) που ανιχνεύθηκαν σε μικρότερες συγκεντρώσεις και πιθανότατα σχετίζονται με ιχνοστοιχεία της δομής και των υπολειμμάτων χημικών από τη διαδικασία πολτοποίησης ή από πρόσθετα που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγή του χαρτιού. Συνολικά, το EDS Element Mapping επιβεβαιώνει την ομοιογενή κατανομή των κύριων στοιχείων και παρέχει σαφή εικόνα της χημικής σύστασης του δείγματος.

			Protogenes_1		Protogenes_2	
						
			FW: 208 μm, Mode: 15 kV - Image, WD: 8.3 mm, Detector: BSD Full, Time: 6/24/25 3:14 PM		FW: 519 μm, Mode: 15 kV - Image, WD: 8.3 mm, Detector: BSD Full, Time: 6/24/25 3:27 PM	
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc. [%]	Weight Conc. [%]	Atomic Conc. [%]	Weight Conc. [%]
6	C	Carbon	46.31	39.10	45.77	38.62
8	O	Oxygen	52.99	59.60	53.63	60.28
11	Na	Sodium	0.43	0.70	0.43	0.70
16	S	Sulfur	0.22	0.50	0.13	0.30
17	Cl	Chlorine	0.04	0.10	0.04	0.10

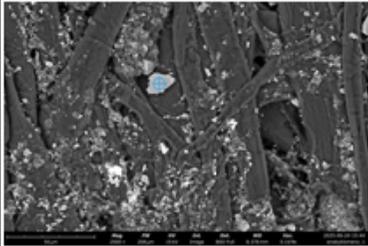
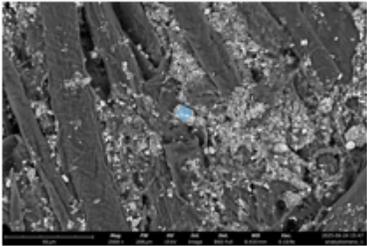
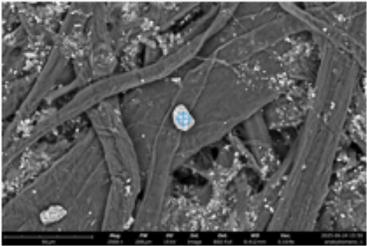
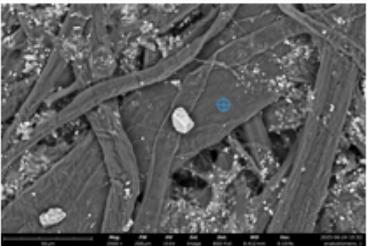
Εικόνα 55 EDS για semi-chemical χαρτί – maps (Συγκεντρωτικός πίνακας)

E.6.2 Element Mapping: Αποτελέσματα EDS για το ανακυκλωμένο χαρτί

			anakyklomeno_1		anakyklomeno_1_1	
						
			FW: 208 µm, Mode: 15 kV - Image, WD: 8.4 mm, Detector: BSD Full, Time: 6/24/25 3:34 PM		FW: 208 µm, Mode: 15 kV - Image, WD: 8.4 mm, Detector: BSD Full, Time: 6/24/25 3:40 PM	
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc. [%]	Weight Conc. [%]	Atomic Conc. [%]	Weight Conc. [%]
6	C	Carbon	37.54	29.10	38.38	30.27
8	O	Oxygen	57.51	59.40	57.62	60.54
11	Na	Sodium	0.07	0.10	0.07	0.10
12	Mg	Magnesium	0.13	0.20	0.13	0.20
13	Al	Aluminum	0.63	1.10	0.56	1.00
14	Si	Silicon	0.72	1.30	0.81	1.50
17	Cl	Chlorine	0.04	0.10		
20	Ca	Calcium	3.36	8.70	2.43	6.39

Εικόνα 56 EDS για ανακυκλωμένο χαρτί – maps (Συγκεντρωτικός πίνακας)

E.6.3. Spot- EDS για το ανακυκλωμένο χαρτί

			anakyklomeno_1_2		anakyklomeno_1_3		anakyklomeno_1_5		anakyklomeno_1_6	
										
			FW: 208 μm, Mode: 15 kV - Image, WD: 8.4 mm, Detector: BSD Full, Time: 6/24/25 3:44 PM		FW: 208 μm, Mode: 15 kV - Image, WD: 8.4 mm, Detector: BSD Full, Time: 6/24/25 3:47 PM		FW: 208 μm, Mode: 15 kV - Image, WD: 8.4 mm, Detector: BSD Full, Time: 6/24/25 3:50 PM		FW: 208 μm, Mode: 15 kV - Image, WD: 8.4 mm, Detector: BSD Full, Time: 6/24/25 3:52 PM	
Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc. [%]	Weight Conc. [%]						
6	C	Carbon	10.10	6.20	16.80	10.40	6.35	3.20	52.95	42.80
8	O	Oxygen	62.50	51.10	66.31	54.70	60.01	40.34	42.62	45.90
12	Mg	Magnesium	0.32	0.40			0.29	0.30		
13	Al	Aluminum	9.87	13.60					0.39	0.70
14	Si	Silicon	12.05	17.30					0.37	0.70
19	K	Potassium	3.85	7.70						
20	Ca	Calcium			16.89	34.90	33.35	56.16	3.67	9.90
26	Fe	Iron	1.30	3.70						

Εικόνα 57 EDS για ανακυκλωμένο χαρτί - spots (Συγκεντρωτικός πίνακας)

E.6.4. Παρατηρήσεις για το ανακυκλωμένο χαρτί

Στο ανακυκλωμένο χαρτί πραγματοποιήθηκε επίσης EDS για χημική ανάλυση σε 2 διαφορετικά δείγματα και σε διαφορετικές μικροπεριοχές και βρέθηκαν τα εξής στοιχεία ως επί τους εκατό (%) κατά βάρος συγκέντρωση (μέσοι όροι / στρογγυλοποιημένα):

- Άνθρακας (C): 29,7%
- Οξυγόνο (O): 59,83%
- Νάτριο (Na): 0,1%
- Μαγνήσιο (Mg): 0,2%
- Αλουμίνιο (Al): 1,07%
- Πυρίτιο (Si): 1,4%
- Χλώριο (Cl): 0,1%
- Ασβέστιο (Ca): 7,6%

Παρατηρούμε, καταρχάς, στον πρωτότυπο πίνακα ότι πυρίτιο (Si) βρέθηκε σε ένα από τα δύο δείγματα κάτι που επιβεβαιώνει ότι η στοιχειακή ανάλυση σε σημείο ή μικροπεριοχή εξάγει σίγουρα χρήσιμα αποτελέσματα – τα οποία όμως και σε καμία περίπτωση - δεν μπορούν να αναχθούν για το σύνολο περιεχόμενο του υλικού.

Όπως και στο πρωτογενές χαρτί, τα κυρίαρχα στοιχεία στο ανακυκλωμένο δείγμα ήταν ο άνθρακας (29,7%) και το οξυγόνο (59,83%), τα οποία συνδέονται με τη κυτταρινούχα δομή των ινών. Ωστόσο, το ποσοστό του άνθρακα ως 29,7% εμφανίστηκε χαμηλότερο σε σχέση με αυτό στο semi-chemical χαρτί (38,9%), γεγονός που συνδυάζεται με την παρουσία μεγαλύτερης ποσότητας ανόργανων πληρωτικών και προσθέτων στο ανακυκλωμένο χαρτί, ενώ το οξυγόνο παρέμεινε σε παρόμοια επίπεδα - γύρω στο 60% - και στους δύο τύπους χαρτιών.

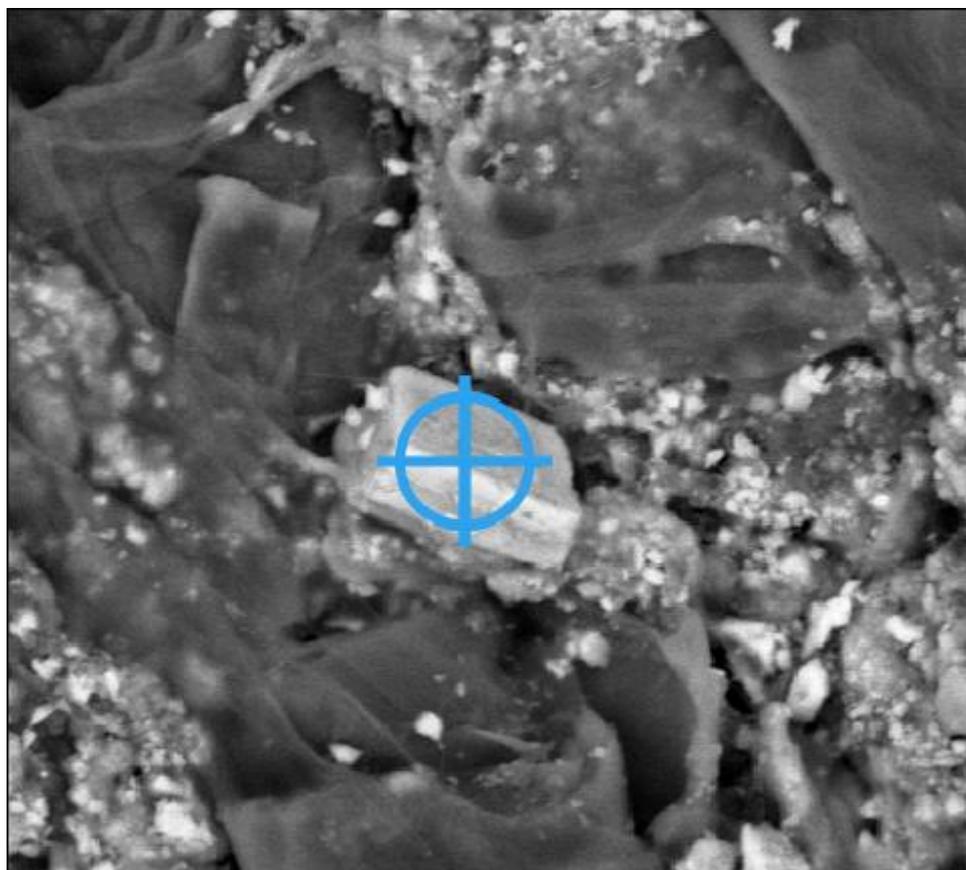
Η παρουσία ασβεστίου ως το τρίτο κατά βάρος σε συγκέντρωση χημικό στοιχείο (7,6%) αποδίδεται κυρίως σε ανόργανα πληρωτικά όπως το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃), που χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της λευκότητας, της αδιαφάνειας και της εκτυπωσιμότητας του χαρτιού ενώ σημαντική παρατήρηση είναι ότι δεν ανιχνεύθηκε στο παρθένο χαρτί - αφού κατά βάση το CaCO₃ χρησιμοποιείται σε χαρτιά γραφής και εκτύπωσης και ειδικά για βιομηχανική εκτύπωση έντυπου υλικό όπως π.χ. περιοδικά, φυλλάδια κ.α.

Τα αλουμίνιο (1,07%) και πυρίτιο (1,4%) προέρχονται συνήθως από ορυκτά πρόσθετα (π.χ. καολίνης, τάλκης ή άργιλοι), τα οποία συμβάλλουν στη βελτίωση της επιφάνειας και της σταθερότητας του χαρτιού ή εμπεριέχονται σε εμπορικά χημικά σκευάσματα που σχετίζονται με την

απόδοση της λειτουργικότητας της χαρτοποιητικής μηχανής (π.χ., coagulants, flocculants από το κύκλωμα νερών ή από τη χρήση αντιαφριστικών κ.α.). Η ανίχνευση μικρών ποσοτήτων νατρίου (0,1%), μαγνησίου (0,2%) και χλωρίου (0,1%) πιθανώς οφείλεται σε υπολείμματα χημικών ουσιών που είτε υπήρχαν στις πρώτες ύλες χαρτιών και παρέμειναν στην ύλη από τις διεργασίες ανακύκλωσης είτε προέρχονται από το νερό χρήσης και τα χημικά πρόσθετα της παραγωγικής διαδικασίας.

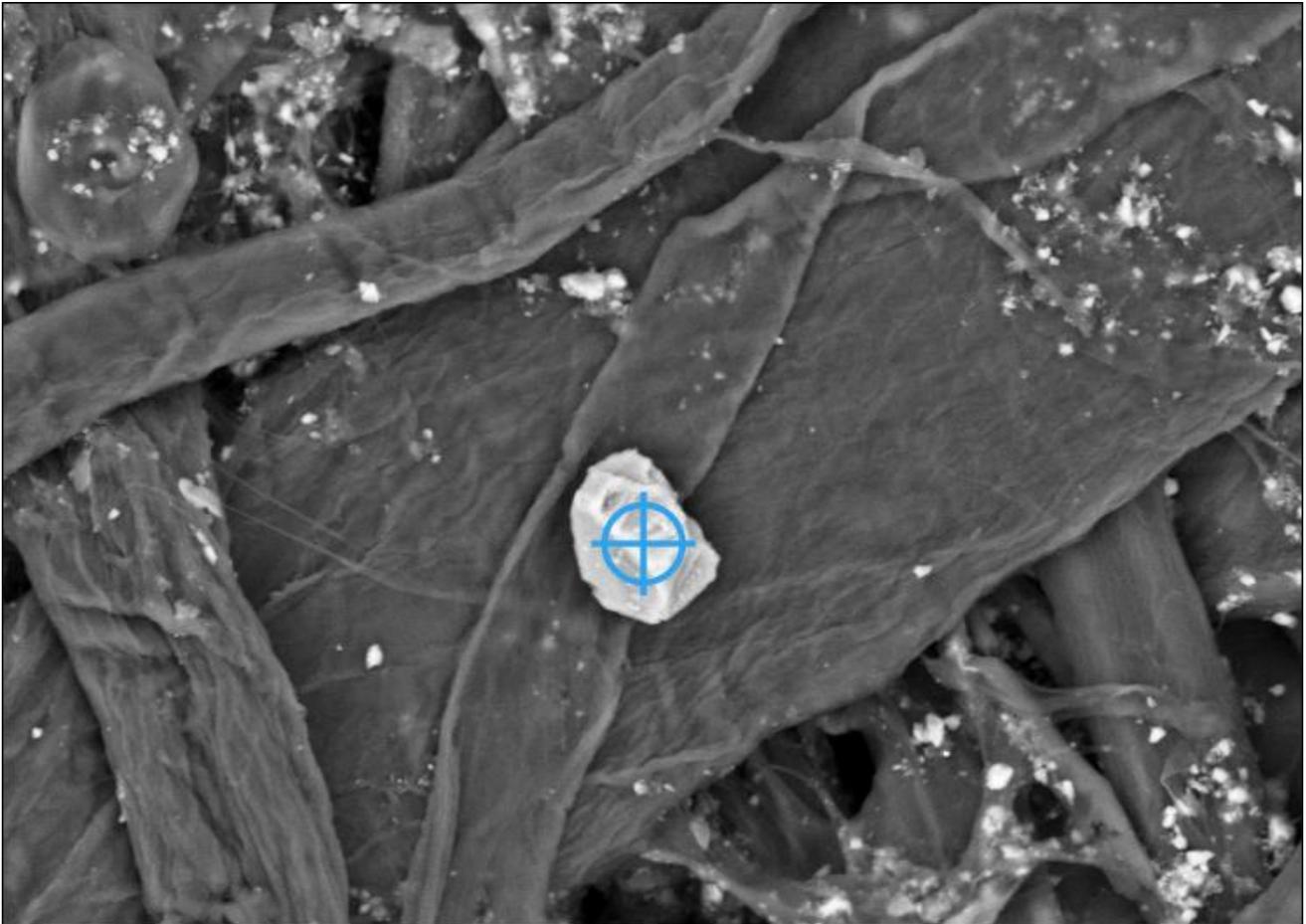
Επιπλέον, η χημική σύσταση που προκύπτει από την EDS ανάλυση αντανακλά τη σύνθετη φύση των ανακυκλωμένων ινών, οι οποίες προέρχονται από ποικιλία πρώτων υλών και διαφορετικά είδη χαρτιού. Η ύπαρξη ανόργανων στοιχείων όπως το Ca, Al και Si υποδεικνύει ότι το ανακυκλωμένο χαρτί διατηρεί κατάλοιπα από πληρωτικά, επικαλύψεις και χημικά σταθεροποιητικά, τα οποία επηρεάζουν τη φυσική και μηχανική του συμπεριφορά. Αυτά τα δεδομένα είναι κρίσιμα για την αξιολόγηση της ποιότητας των ανακυκλωμένων ινών, καθώς και για τη βελτιστοποίηση των διαδικασιών καθαρισμού, με στόχο τη σταθερότητα των τελικών προϊόντων χαρτιού.

Ακόμη περισσότερο ενδιαφέρον προκαλούν το EDS-spot όπως π.χ. το δείγμα με την ονομασία *anakyklomeno_1_2* το οποίο έδειξε κυρίαρχη οργανική σύνθεση (C, O) αλλά με σημαντική παρουσία ανόργανων στοιχείων Si (12,05%) και Al (9,87%) και ανίχνευση K (3,85 %) και Fe (1,30 %) – χωρίς καθόλου Ασβέστιο (Ca) - που πιθανόν αντανακλά χημικό κατάλοιπο ή ρύπανση.



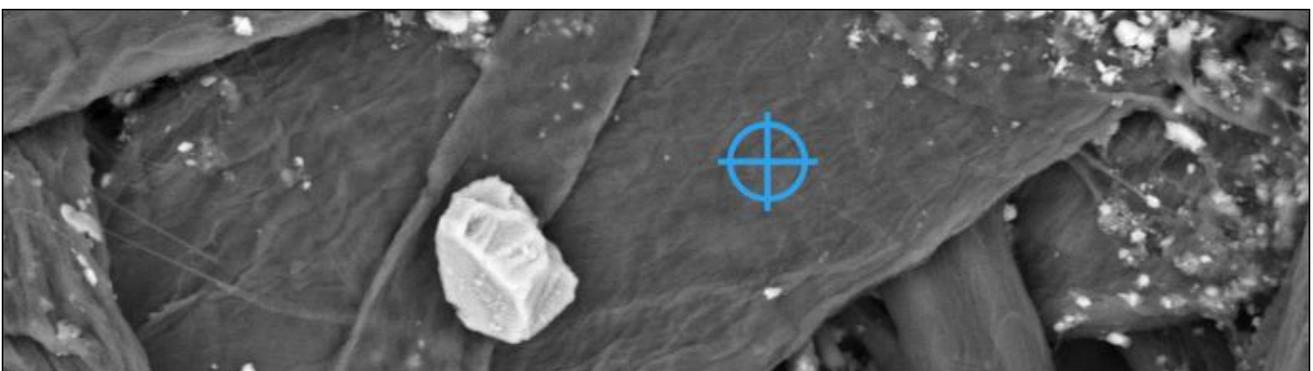
Εικόνα 58 EDS spot σε μικροσωματίδιο (*anakyklomeno_1_2*)

Παρόμοια ενδιαφέρον στο δείγμα *anakyklomeno_1_5* (Σελ. 119) όπου η EDS έδειξε ότι το υπο-εξέταση μικροσωματίδιο είναι μάλλον ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) ή κάποια παρεμφερής ένωση καθώς δείχνει σύσταση κατά βάρος από C (10,4%), O (54,7%) και Ca (34,9%).



Εικόνα 59 EDS spot σε μικροσωματίδιο (anakyklomeno_1_5)

Έπειτα, στοχεύοντας σε καθαρή κυτταρινούχα ύλη λίγο πιο δεξιά, ανιχνεύσαμε χημική σύσταση ανακυκλωμένης ίνας με Άνθρακα 42,8%, Οξυγόνο 45,9%, Αργίλιο 0,7% και Πυρίτιο 0,7% καθώς και Ασβέστιο 9,9% w/w.



Εικόνα 60 EDS spot σε ίνα (anakyklomeno_1_6)

Η χημική ανάλυση σε αυτό το σημείο της ίνας έδειξε ότι η αναλογία C/O είναι συμβατή με τη μοριακή δομή της κυτταρίνης (C₆H₁₀O₅), ενώ η παρουσία του ασβεστίου (~ 10%) υποστηρίζει την ύπαρξη ασβεστολιθικού πληρωτικού στη σύνθεση της ίνας – επιπρόσθετα ανιχνεύθηκαν πολύ μικρές ποσότητες Al και Si και δεν ανιχνεύθηκαν άλλα ανόργανα στοιχεία.

E.6.5. Συμπεράσματα τεχνικής FEG-SEM με EDS για το χαρτί

Χρησιμοποιώντας το Phenom Pharos G2 Desktop FEG-SEM της Thermo Fisher Scientific στην έρευνα για την κατανόηση της δομής του πρωτογενούς και του ανακυκλωμένου χαρτιού, λάβαμε πολύτιμες εικόνες υψηλής ευκρίνειας, ικανές να βοηθήσουν ώστε να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για το δίκτυο των ινών και τις ίδιες τις ίνες. Ιδιαίτερα στη περίπτωση του ανακυκλωμένου χαρτιού, οι σαρώσεις έδειξαν με κάθε λεπτομέρεια τις αποθέσεις ξένων υλικών και σωματιδίων. Η τεχνική του EDS με την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση της χημικής σύστασης σημείων επί του δείγματος, επιτρέπει στον χειριστή να ελέγξει τη φύση αυτών των σωματιδίων από χημικής πλευράς, ακόμη και να εκτιμήσει πιθανό χημικό τύπο του χημικού πρόσθετου / πληρωτικού ή γενικά της ένωσης. Με βάση τα προηγούμενα, η συνδυασμένη τεχνική SEM-EDS αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό εργαλείο για την αξιολόγηση της ποιότητας των χαρτιών και της ασφάλειας και της καταλληλότητας των χαρτιών για χρήση, μέσω της ανίχνευσης ανεπιθύμητων στοιχείων ή επιβλαβών υπολειμμάτων που ενδέχεται να επηρεάσουν την ανθρώπινη υγεία ή την περιβαλλοντική συμμόρφωση του προϊόντος.

E.7. Μικροβιολογική εκτίμηση

Η παρούσα πειραματική διαδικασία στοχεύει στη διερεύνηση της ικανότητας δύο διαφορετικών τύπων χαρτιού, του ανακυκλωμένου και του πρωτογενούς, να λειτουργούν ως υπόστρωμα για μικροβιολογική ανάπτυξη. Η μελέτη επικεντρώνεται αποκλειστικά στα δομικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ίδιου του χαρτιού, χωρίς να εξετάζει το πλαίσιο «φαγητό–συσκευασία» ή τη δυναμική μεταφοράς μικροβιολογικού φορτίου από ή προς τρόφιμα. Απλά μέσα από τη σύγκριση των δύο υλικών επιδιώκεται να αποσαφηνιστεί ο ρόλος της προέλευσης και της σύστασης των ινών (παρθένων ή ανακυκλωμένων) στη δυνατότητα απορρόφησης και συγκράτησης υγρασίας και στη διαθεσιμότητα οργανικού υποστρώματος για την ανάπτυξη μικροοργανισμών.

Η ανάλυση αυτή είναι ουσιώδης, καθώς το χαρτί, ως φυσικό και υγροσκοπικό υλικό, παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε λιγνίνη, κυτταρίνη και ανόργανα πληρωτικά, στοιχεία που επηρεάζουν σημαντικά τη μικροβιακή του συμπεριφορά. (Hladíková et al., 2015b; Keränen & Ervasti, 2014)

Παράλληλα, η μελέτη επιδιώκει να κατανοήσει πώς το χαρτί, ως φυσικό και διαπερατό υλικό, συμπεριφέρεται όταν εκτίθεται σε περιβαλλοντικές συνθήκες που ευνοούν τη μικροβιακή ανάπτυξη. Η διαπερατότητά του στα λίπη, τα αέρια και τους υδρατμούς, σε συνδυασμό με την ικανότητά του να απορροφά και να συγκρατεί υγρασία, καθιστούν το χαρτί πιθανό οικοσύστημα για μικροοργανισμούς, ιδίως όταν προέρχεται από ανακυκλωμένες πρώτες ύλες με υψηλότερο ποσοστό πρόσθετου αμύλου ή/και οργανικών υπολειμμάτων. Τα συστατικά που υπάρχουν στο χαρτί (υλικά πληρώσεως, χημικοί παράγοντες, κ.λπ.) και τα μελάνια εκτύπωσης και τα συστατικά τους (δηλαδή βαρέα μέταλλα) μπορεί να επηρεάσουν την ανάπτυξη μικροοργανισμών (Muñoz-Bonilla και Fernández-García, 2012; Lemire, Harrison και Turner, 2013).

Η αξιολόγηση της συμπεριφοράς των δύο τύπων χαρτιού, με μεθόδους μικροβιολογικής ανάλυσης, συμβάλλει στην καλύτερη κατανόηση των παραμέτρων που επηρεάζουν την υγιεινή, τη σταθερότητα και την ασφάλεια των προϊόντων χαρτιού, καθώς και στη διαμόρφωση βελτιωμένων προτύπων παραγωγής και ποιοτικού ελέγχου για τη βιομηχανία χαρτιού και συσκευασίας.

E.7.1. Πειραματική μέθοδος

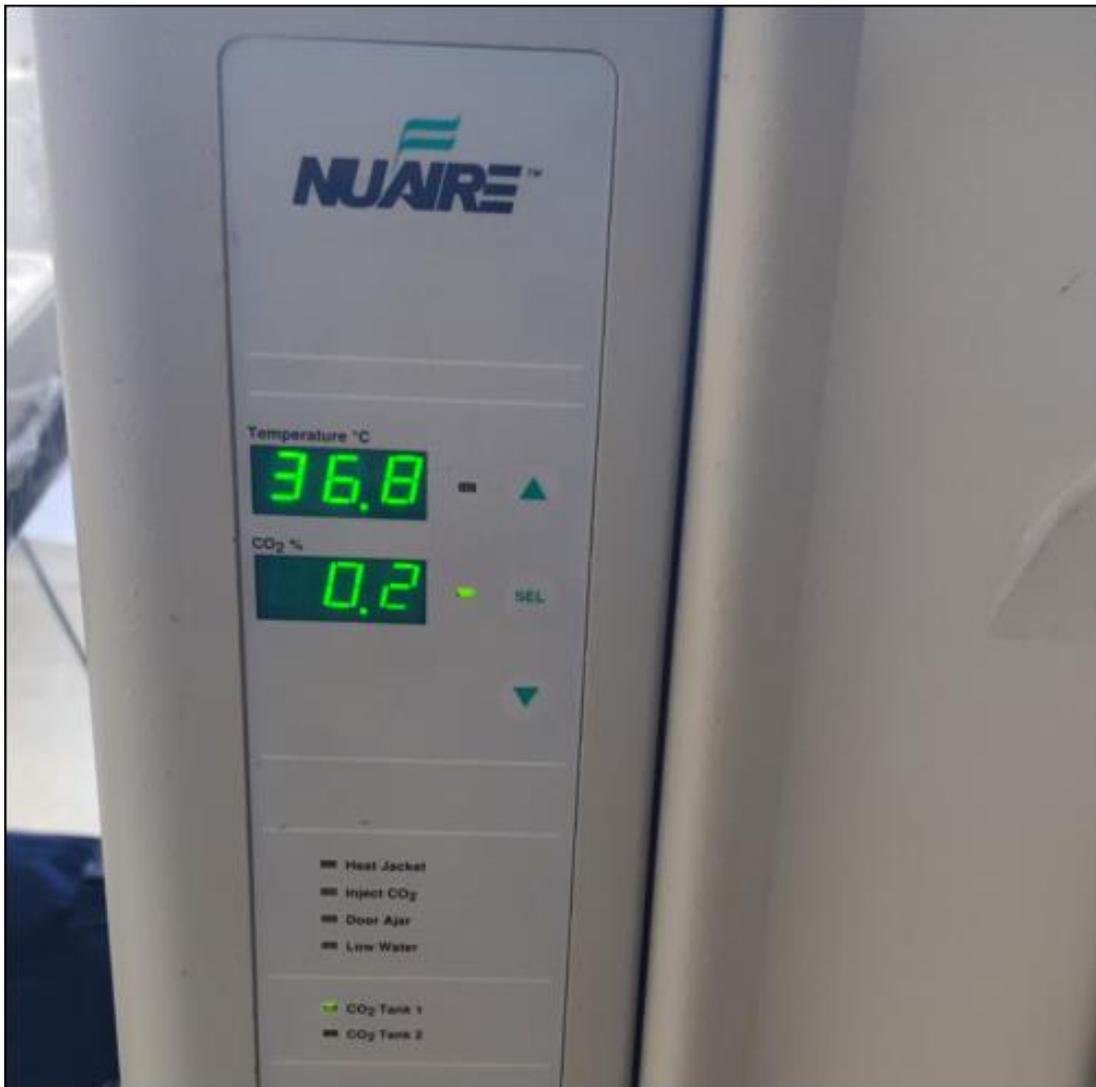
Σκοπός της παρούσας πειραματικής διαδικασίας είναι η διερεύνηση της μικροβιολογικής συμπεριφοράς δύο τύπων χαρτιού, πρωτογενούς και ανακυκλωμένου, με στόχο την αξιολόγηση της ικανότητάς τους να υποστηρίζουν μικροβιακή ανάπτυξη. Η μελέτη επικεντρώνεται αποκλειστικά στην αλληλεπίδραση του ίδιου του υλικού με το μικροβιακό φορτίο, χωρίς να εξετάζεται η μεταφορά μικροοργανισμών από εξωτερικές πηγές, όπως τα τρόφιμα ή άλλες επιφάνειες συσκευασίας.

Μέσω της καλλιέργειας μικροοργανισμών σε εκλεκτικό θρεπτικό υπόστρωμα και της τοποθέτησης των δειγμάτων σε ελεγχόμενες συνθήκες επώασης, επιδιώκεται να εκτιμηθεί συγκριτικά ο βαθμός ανάπτυξης μικροβιακών αποικιών στις επιφάνειες τους.

Η περίοδος επώασης καθορίστηκε με γνώμονα τη βέλτιστη ανάπτυξη της γενικής μικροβιακής χλωρίδας που ενδέχεται να αναπτυχθεί σε επιφάνειες χαρτιού. Για τη συγκεκριμένη δοκιμή, τα τρυβλία επώαστηκαν σε θερμοκρασία 36 ± 2 °C για χρονικό διάστημα 24 ωρών, συνθήκες που θεωρούνται αντιπροσωπευτικές για την ανάπτυξη των περισσότερων μεσόφιλων βακτηρίων που απαντώνται σε περιβαλλοντικά δείγματα και μη αποστειρωμένα υλικά κυτταρινούχας φύσης.

Η θερμοκρασία των 35 °C – 37 °C χρησιμοποιείται ευρέως στη μικροβιολογία, γιατί προσεγγίζει τη θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος και ευνοεί την ανάπτυξη μεσόφιλων μικροοργανισμών, δηλ. εκείνων που επιβιώνουν και αναπτύσσονται σε θερμοκρασίες 25 °C – 40 °C.

Αν και για περιβαλλοντικά δείγματα ή μη αποστειρωμένα υλικά (όπως χαρτί) συνήθως χρησιμοποιείται το εύρος 30 ± 2 °C, ο στόχος είναι να προσομοιωθούν συνθήκες ευνοϊκές για μικροοργανισμούς που δυνητικά προέρχονται από ανθρώπινη επαφή ή εσωτερικούς χώρους. Σε περιπτώσεις διερεύνησης μυκήτων ή ζυμών, η επώαση μπορεί να επεκταθεί στις 72–120 ώρες σε 25 ± 2 °C, καθώς τα συγκεκριμένα είδη εμφανίζουν βραδύτερο ρυθμό ανάπτυξης.



Εικόνα 61 Θερμοκρασία αυτόματου θαλάμου επώασης NuAire CO₂ incubator

Η διάρκεια των 24 ωρών επώασης κρίθηκε επαρκής για την ποιοτική και συγκριτική αξιολόγηση της μικροβιακής ανάπτυξης μεταξύ των δύο τύπων χαρτιού (πρωτογενούς και ανακυκλωμένου), χωρίς να παρατηρούνται φαινόμενα υπερανάπτυξης που θα επηρέαζαν την αξιοπιστία της οπτικής εκτίμησης.

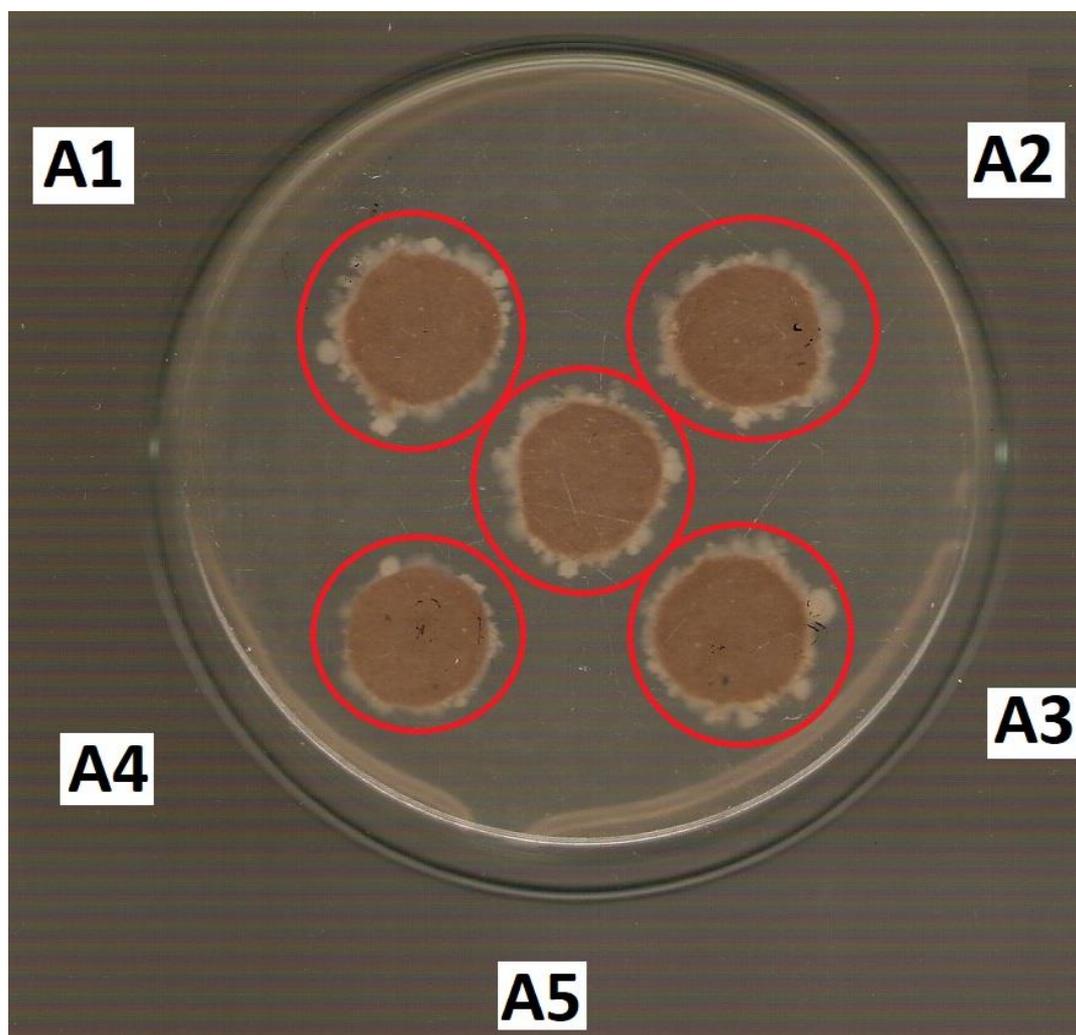
Σε δύο αποστειρωμένα τρυβλία petri τοποθετήσαμε εκλεκτικό θρεπτικό μέσο για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών Escherichia Coli (E.Coli) και τοποθετήσαμε με προσοχή 5 δοκίμια χαρτιού

διαμέτρου 15 mm από κάθε είδος χαρτιού (ανακυκλωμένο και πρωτογενές). Στη συνέχεια τα τοποθετήσαμε στον Θάλαμο Επώασης για 24 ώρες.

Η μεθοδολογία αυτή επιτρέπει την ποιοτική σύγκριση των δειγμάτων, παρέχοντας πολύτιμα στοιχεία για την επίδραση της χημικής σύστασης και της προέλευσης των ινών (ανακυκλωμένων ή μη) στη μικροβιακή δραστηριότητα του *E. coli* - που μπορεί να αναπτυχθεί στα χαρτιά.

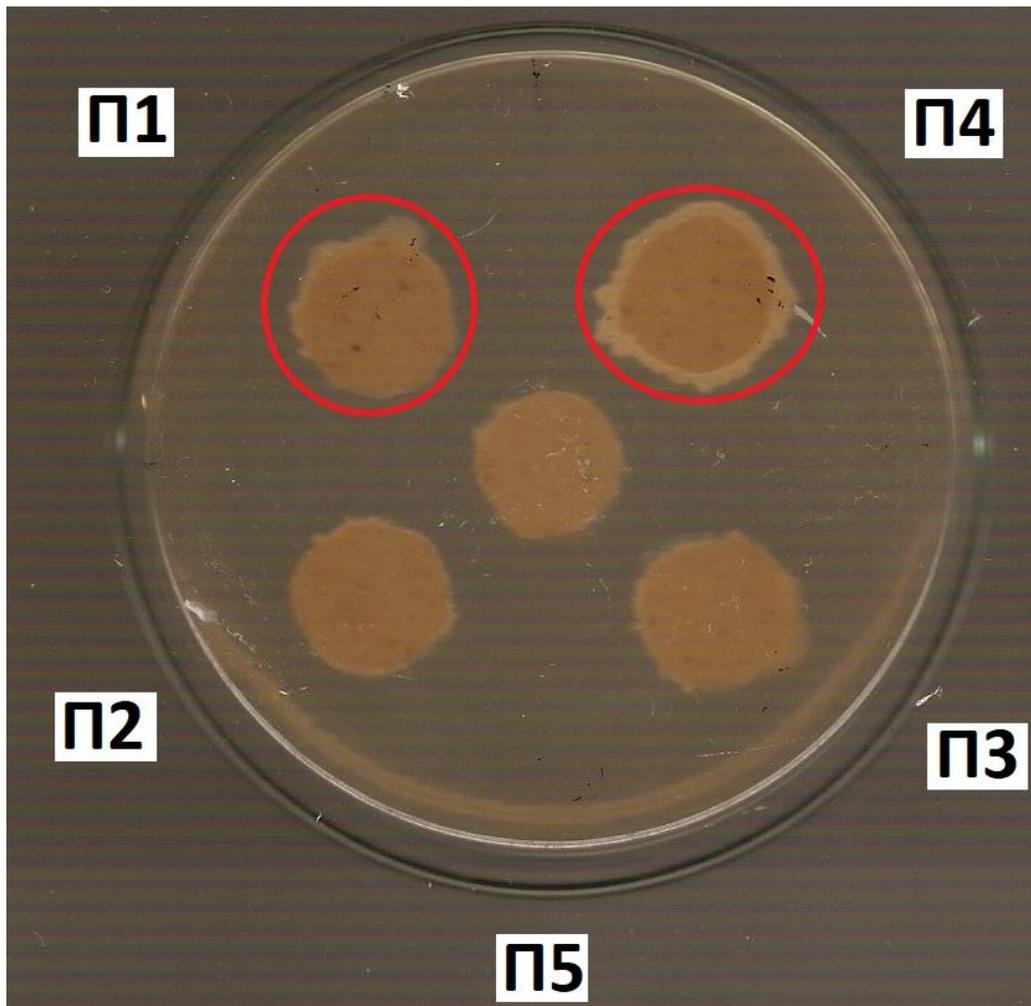
E.7.2. Αποτελέσματα πρώτης μικροβιολογικής εκτίμησης

Στο ανακυκλωμένο χαρτί παρατηρήθηκε σε όλα τα δείγματα A-1 έως A-5, η ανάπτυξη μιας περιμετρικής μικροβιακής ζώνης (*growth zone*), όπως δείχνει και η εικόνα 62, κάτω.



Εικόνα 62 Αποτέλεσμα ανακυκλωμένο χαρτί σε τρυβλίο για *E. Coli*

Στο πρωτογενές χαρτί – η αντίστοιχη μικροβιακή δραστηριότητα ήταν εμφανώς μικρότερη (από οργανοληπτική / οπτική παρατήρηση) και με μεγαλύτερη μικροβιακή ανάπτυξη στα δείγματα Π4 και Π1.



Εικόνα 63 Αποτέλεσμα πρωτογενές χαρτί σε τρυβλίο petri για E.Coli

Ως ημι-ποσοτική μέθοδος, στη συνέχεια μετρήσαμε τις διαμέτρους των δειγμάτων A1-A5 και Π1-Π5 μαζί με τη διάμετρο του δείγματος και που γνωρίζαμε ότι ήταν 15 mm και εκτιμήσαμε την ζώνη ανάπτυξης γύρω από κάθε ένα εξ αυτών. Τα αποτελέσματα ήταν η ανάπτυξη ζώνης μικροβιακού φορτίου E.Coli στο ανακυκλωμένο χαρτί και στα 5 στρόγγυλα δοκίμια χαρτιού σε ζώνη έως 2 mm και στο semi-chemical χαρτί, η εμφανής ζώνη ανάπτυξης ήταν σε 2 από τα 5 δοκίμια και μόνο σε 1 είχαμε παρόμοιου πάχους ζώνη με το ανακυκλωμένο.

E.7.3. Δοκιμασία μικροβιολογικού φορτίου με E.Coli, PA και Staph. Ep

Με παρόμοιο τρόπο μεθοδολογίας, πήραμε 3 αποστειρωμένα τρυβλία Petri τα οποία το καθένα από αυτά είχε το κατάλληλο αποστειρωμένο στερεό εκλεκτικό θρεπτικό υπόστρωμα για την ευνοϊκότερη ανάπτυξη ορισμένων μικροοργανισμών. Συγκεκριμένα, τα 3 είδη μικροοργανισμών είναι τα εξής:

1. **Escherichia coli (E. coli)**
2. **Pseudomonas Aeruginosa (PA)**
3. **Staphylococcus Epidermidis (Staph. Ep)**

Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει εν συντομία τα κυριότερα χαρακτηριστικά για αυτά τα 3 κοινά είδη μικροοργανισμών.

Escherichia coli (E. coli)	Pseudomonas Aeruginosa	Staphylococcus Epidermidis
<p>Είναι <u>Gram-αρνητικό</u> βακτήριο που κατοικεί φυσιολογικά στο έντερο ανθρώπων και ζώων.</p> <p>Οι περισσότερες μορφές είναι ακίνδυνες και βοηθούν στη φυσιολογική λειτουργία του πεπτικού συστήματος.</p> <p>Κάποια παθογόνα στελέχη (π.χ. E. coli O157:H7) μπορούν να προκαλέσουν γαστρεντερίτιδα, διάρροια ή λοιμώξεις του ουροποιητικού.</p> <p>Χρησιμοποιείται ευρέως στη βιοτεχνολογία λόγω της εύκολης καλλιέργειας και γενετικής τροποποίησης.</p>	<p>Είναι <u>Gram-αρνητικό</u>, ραβδόμορφο και ευκαιριακό παθογόνο. Παρατηρείται συχνά στο νερό, το έδαφος και σε υγρές επιφάνειες.</p> <p>Διακρίνεται για την αντοχή σε πολλά αντιβιοτικά και την ικανότητά του να σχηματίζει βιοϋμένια (biofilms).</p> <p>Μπορεί να προκαλέσει λοιμώξεις κυρίως σε άτομα με εξασθενημένο ανοσοποιητικό, καθώς και σε νοσοκομειακό περιβάλλον.</p>	<p>Είναι <u>Gram-θετικό</u> κόκκος και φυσιολογικό μέλος της μικροχλωρίδας του δέρματος. Θεωρείται γενικά χαμηλής λοιμογόνου ικανότητας</p> <p>Μπορεί όμως να δημιουργήσει προβλήματα σε νοσοκομειακούς ασθενείς, ειδικά σε εμφυτεύσιμες συσκευές (καθετήρες, προθέσεις), λόγω σχηματισμού βιοϋμενίων.</p> <p>Συχνά λειτουργεί ως «προστατευτικό» μικρόβιο στη φυσιολογική χλωρίδα του δέρματος</p>

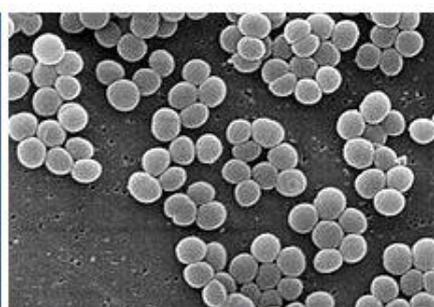
Πίνακας 15 Τα 3 είδη μικροοργανισμών



Escherichia coli (E. coli)



Pseudomonas Aeruginosa



Staphylococcus Epidermidis

Εικόνα 64 E.Coli, PA, Staph.Ep.
Πηγή εικόνας: Wikipedia

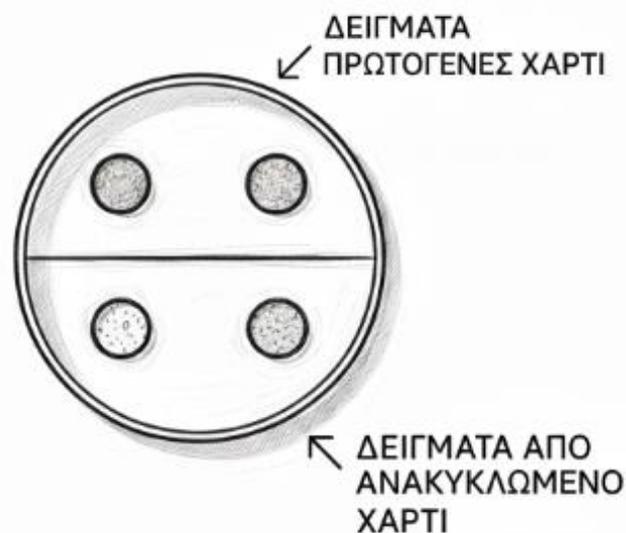
Τα εκλεκτικά θρεπτικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν για την ευνοϊκή ανάπτυξη κάθε κατηγορίας μικροοργανισμών παρασκευάστηκαν σε αναλογία για 100 mL σύμφωνα με τον πίνακα 16, και εφαρμόστηκαν τόσο σε στερεό όσο και σε υγρό υπόστρωμα.

	Escherichia coli (E. coli)	Pseudomonas Aeruginosa	Staphylococcus Epidermidis
ΥΓΡΟ	<ul style="list-style-type: none"> • 1 g NaCl • 0,5 g yeast extract • 1 g peptone • Δισαπεσταγμένο νερό 	<ul style="list-style-type: none"> • 1 g NaCl • 0,5 g yeast extract • 1 g tryptone • Δισαπεσταγμένο νερό 	<ul style="list-style-type: none"> • 1,7 g tryptone • 0,3 g soytone • 0,25 g dextrose • 0,5 g NaCl • 0,25 g K₂HPO₄ • Δισαπεσταγμένο νερό
ΣΤΕΡΕΟ	• 1,5 g άγαρ	• 1,5 g άγαρ	• 1,5 g άγαρ

Η παρουσία ή απουσία άγαρ σε μια συνταγή θρεπτικού υποστρώματος καθορίζει τη φυσική του μορφή και, κατά συνέπεια, την εφαρμογή του. Η προσθήκη άγαρ οδηγεί στη δημιουργία στερεού υποστρώματος, κατάλληλου για ανάπτυξη επιφανειακών καλλιέργειών και μεμονωμένων αποικιών. Αντίθετα, η παρασκευή του ίδιου μέσου χωρίς άγαρ έχει ως αποτέλεσμα υγρό υπόστρωμα, το οποίο χρησιμοποιείται για εναιώρημα μικροοργανισμών και καλλιέργειες σε υγρή φάση.

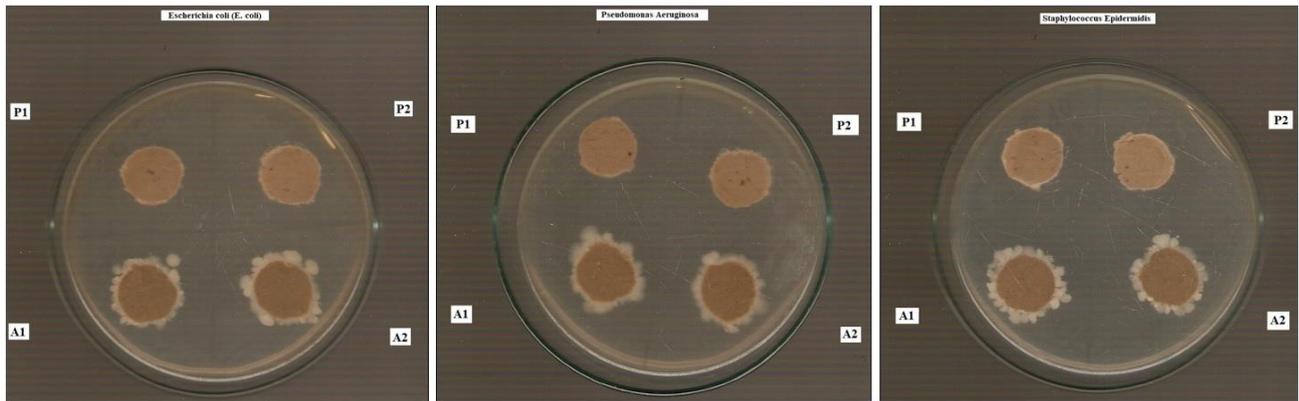
Πίνακας 16 Υλικά για τα θρεπτικά υποστρώματα

Ακολουθώντας την εργαστηριακή διαδικασία, χωρίσαμε το τρυβλίο σε 4 τεταρτημόρια, στα 2 πάνω (άνω ημικόκλιο), τοποθετήσαμε 2 δοκίμια χαρτιά semi-chemical και αντίστοιχα κάτω, τοποθετήσαμε 2 δείγματα ανακυκλωμένου χαρτιού. Στη συνέχεια, τοποθετήσαμε στον Θάλαμο Επώασης σε θερμοκρασία 36 ± 2 °C για χρονικό διάστημα 24 ωρών.



Εικόνα 65 Διάταξη 4 δειγμάτων χαρτιών σε τρυβλίο petri

Τα πειραματικά αποτελέσματα (Εικόνα 66) επιβεβαιώνουν ότι το ανακυκλωμένο υπόστρωμα υποστηρίζει σε σημαντικά μεγαλύτερο βαθμό την ανάπτυξη όλων των ειδών μικροοργανισμών (*E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa* και *Staphylococcus Epidermidis*), σε σύγκριση με το πρωτογενές χαρτί, γεγονός που αποδίδεται τόσο στη διαφοροποιημένη σύσταση όσο και στην αυξημένη ικανότητα συγκράτησης υγρασίας και θρεπτικών στοιχείων:



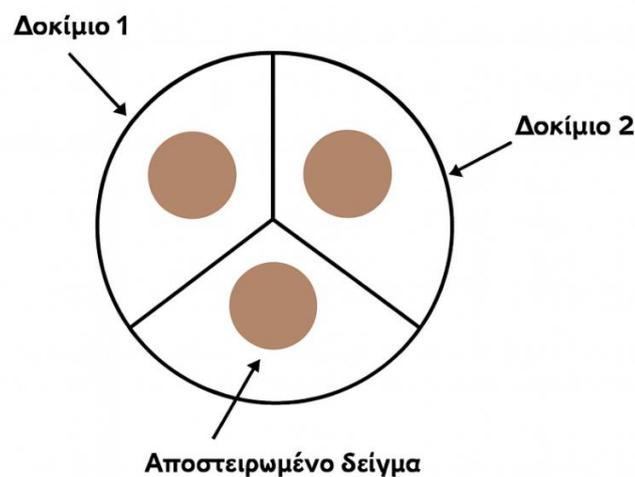
Εικόνα 66 Αποτελέσματα τρυβλίων Petri για [E.Coli], [PA], [Staph. Ep]

E.7.4. Πείραμα καλλιέργειας με στερεό θρεπτικό και αποστειρωμένο χαρτί

Στο στάδιο αυτό της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκαν συνολικά έξι (6) αποστειρωμένα τρυβλία Petri, στα οποία είχαν προηγουμένως κατανεμηθεί τρία (3) διαφορετικά αποστειρωμένα εκλεκτικά θρεπτικά υποστρώματα, κατάλληλα για την εκλεκτική ανάπτυξη των μικροοργανισμών *Escherichia coli*, *Pseudomonas Aeruginosa* και *Staphylococcus Epidermidis*.

Για κάθε είδος μικροοργανισμό χρησιμοποιήθηκαν δύο τρυβλία, ώστε να αξιολογηθεί η μικροβιακή ανάπτυξη σε δύο τύπους χαρτιού: ανακυκλωμένο και πρωτογενές. Σε κάθε τρυβλίο τοποθετήθηκαν τρία δοκίμια χαρτιού ίδιου τύπου, τα οποία διακρίνονταν σε:

- δύο (2) μη αποστειρωμένα – κανονικά δοκίμια χαρτιού και
- ένα (1) αποστειρωμένο δοκίμιο χαρτιού



Εικόνα 67 Διάταξη 3 δειγμάτων χαρτιών (2 + 1 αποστειρωμένο) σε τρυβλία Petri

Η λογική αυτού του σχεδιασμού ήταν η άμεση σύγκριση μεταξύ αποστειρωμένου και μη αποστειρωμένου χαρτιού, υπό ίδιες καλλιεργητικές συνθήκες, ώστε να αξιολογηθεί η πιθανή

μικροβιακή επιβάρυνση των κανονικών δειγμάτων και η συμπεριφορά τους απέναντι στους επιλεγμένους μικροοργανισμούς. Ακολουθεί η αναλυτική κατανομή των τρυβλίων:

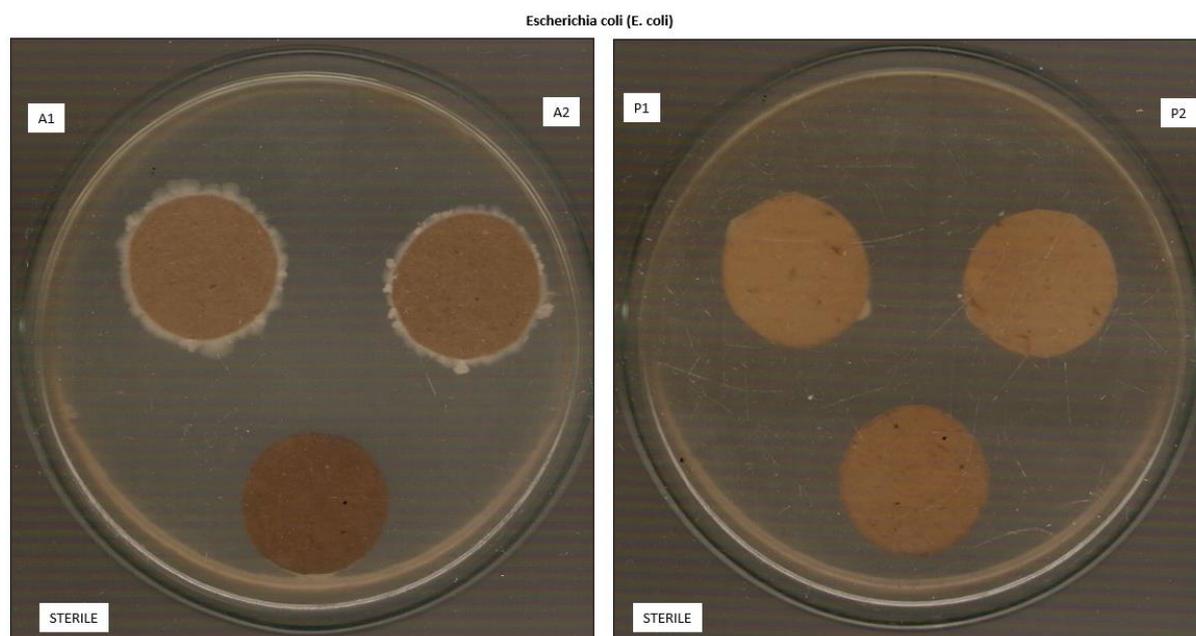
Τύπος Χαρτιού	a) <i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>)	b) <i>Pseudomonas</i> <i>Aeruginosa</i> (PA)	c) <i>Staphylococcus</i> <i>Epidermidis</i> (Staph. Ep.)
Ανακυκλωμένο χαρτί	a1	b1	c1
Πρωτογενές χαρτί	a2	b2	c2

Πίνακας 17 Κατανομή των τρυβλίων Petri με δείγματα χαρτιού

Οι επόμενες εικόνες 68 – 70, δείχνουν τα αποτελέσματα μετά την 24-ώρη επώαση στους ~36,8°C.

a) *Escherichia Coli* (*E. coli*)

Στην εικόνα 68 κάτω παρουσιάζεται η ανάπτυξη μικροοργανισμών *E.Coli* στα 2 τρυβλία (a1 και a2) και παρατηρούμε ότι έχουμε εμφανής ανάπτυξη ζώνης μικροοργανισμών στο ανακυκλωμένο χαρτί ενώ στο πρωτογενές χαρτί πολύ μικρότερη έως καθόλου.



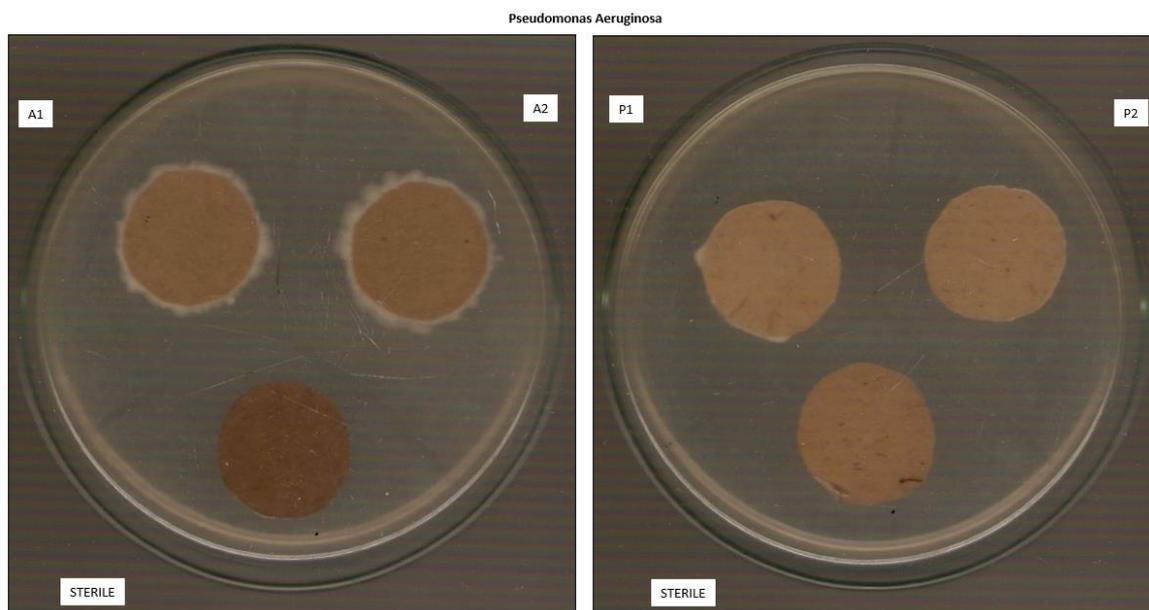
Εικόνα 68 Αποτελέσματα τρυβλίων a1 και a2 για *E.Coli*

Η *E.Coli* αποτελεί εντερικό μικροοργανισμό και η παρουσία της σε χάρτινα υποστρώματα συνδέεται κυρίως με επιμόλυνση μέσω ανεπαρκούς υγιεινής χειρισμού, περιβαλλοντικής έκθεσης ή επαφής με μολυσμένες επιφάνειες. Ως δείκτης κοπρανώδους ρύπανσης, η ανίχνευσή της στο χαρτί υποδηλώνει τη μεταφορά παθογόνων ή δυνητικά παθογόνων στελεχών που μπορούν να θέσουν σε κίνδυνο την υγιεινή των τελικών προϊόντων. Λόγω της πορώδους φύσης του χαρτιού, ιδίως του ανακυκλωμένου, το υλικό μπορεί να συγκρατήσει υγρασία και μικρές ποσότητες οργανικών ουσιών, δημιουργώντας μικροπεριβάλλον που διευκολύνει την παροδική επιβίωση της *E. coli*.

Η παρουσία της *E. coli* λειτουργεί ως σημαντικός μικροβιολογικός δείκτης επιμόλυνσης και στο πλαίσιο HACCP, σηματοδοτεί σοβαρή απόκλιση που απαιτεί άμεση διερεύνηση και διορθωτικά μέτρα για τη διασφάλιση της υγιεινής και ασφάλειας του προϊόντος. Ο χειρισμός των υλικών συσκευασίας στη βιομηχανία τροφίμων είναι κρίσιμος για τη διατήρηση της ασφάλειας των προϊόντων. Η μόλυνση από μικροοργανισμούς όπως η *E. coli* μπορεί να προκύψει εάν τα υλικά δεν είναι σωστά καθαρισμένα ή αποθηκευμένα, οδηγώντας σε κινδύνους για την υγεία των καταναλωτών. Η εφαρμογή του συστήματος HACCP διασφαλίζει ότι κάθε στάδιο της συσκευασίας ελέγχεται για πιθανούς βιολογικούς κινδύνους, μειώνοντας την πιθανότητα επιμόλυνσης.¹⁶

b) **Pseudomonas Aeruginosa (P.A.)**

Παρόμοιες τάσεις καταγράφηκαν και για τα *Pseudomonas aeruginosa*, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 69, στο ανακυκλωμένο χαρτί παρατηρήθηκε εμφανής ανάπτυξη μικροοργανισμών στην περίμετρο των μη αποστειρωμένων δειγμάτων, σε σαφώς μεγαλύτερη έκταση σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δείγματα πρωτογενούς χαρτιού.



Εικόνα 69 Αποτελέσματα τρυβλίων b1 και b2 για *Pseudomonas Aeruginosa*

c) **Staphylococcus Epidermidis (Staph. Ep.)**

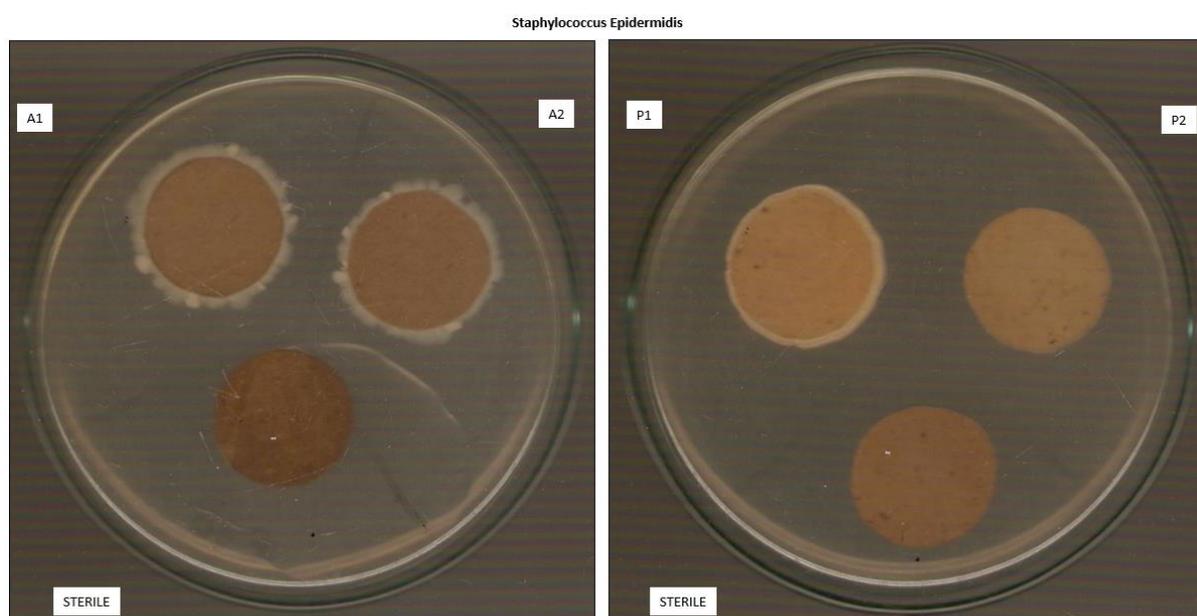
Επίσης παρόμοια τάση καταγράφηκε και στα Gram+ *Staphylococcus Epidermidis*, μόνο που στην προκειμένη περίπτωση και παρά το γεγονός ότι υπήρχε μεγαλύτερη βιολογική ανάπτυξη στο

¹⁶ Hazard Analysis and Critical Control Points (HACCP) είναι ένα σύστημα ανάλυσης κινδύνων και καθορισμού κρίσιμων σημείων ελέγχου που στοχεύει στην πρόληψη της μόλυνσης και άλλων κινδύνων στα τρόφιμα.

ανακυκλωμένο χαρτί απ' ότι στο πρωτογενές, εντούτοις είχαμε μια εμφανή ζώνη ανάπτυξης των μικροοργανισμών και σε ένα από τα δείγματα του πρωτογενούς χαρτιού.

Το *Staphylococcus Epidermidis* αποτελεί έναν από τους συχνότερους συμβιωτικούς μικροοργανισμούς της ανθρώπινης επιδερμίδας, ως εκ τούτου, η παρουσία του σε χάρτινα υποστρώματα θεωρείται αναμενόμενη όταν αυτά έχουν εκτεθεί σε χειρισμό χωρίς απόλυτη αποστείρωση. Η μετάβασή του στο χαρτί πραγματοποιείται κυρίως μέσω άμεσης επαφής με τα χέρια, καθώς ο μικροοργανισμός απαντάται φυσιολογικά στον ανθρώπινο μικροβιακό φραγμό. Παρότι θεωρείται κατά κανόνα μη παθογόνος, η επιβίωσή του στο χαρτί μπορεί να λειτουργήσει ως δείκτης υγιεινομικής επιβάρυνσης ή ανεπαρκούς υγιεινής χειρισμού. Επιπλέον, οι ινώδεις και πορώδεις ιδιότητες του χαρτιού παρέχουν επιφάνεια που διευκολύνει την πρόσκαιρη προσκόλληση και διατήρησή του, ιδιαίτερα σε ανακυκλωμένα υποστρώματα που συχνά περιέχουν υπολείμματα οργανικών ενώσεων και έχουν υψηλότερη υγροσκοπικότητα.

Συνεπώς, η ανίχνευση του *S. Epidermidis* σχετίζεται κυρίως με τη μεταφορά από τον ανθρώπινο χειρισμό και μπορεί να συμβάλλει στην αξιολόγηση της μικροβιολογικής καθαρότητας και της υγιεινής των χάρτινων υλικών.



Εικόνα 70 Αποτελέσματα τρυβλίων c1 και c2 για *Staphylococcus Epidermidis*

Δεδομένου ότι κάθε ένα από τα έξι τρυβλία περιείχε τρία δοκίμια χαρτιού - ένα αποστειρωμένο και δύο μη αποστειρωμένα - για κάθε τύπο χαρτιού (πρωτογενές semi-chemical και ανακυκλωμένο), οι αρχικές μας προσδοκίες σχετικά με την ανάπτυξη μικροοργανισμών ήταν σαφείς.

Πρωτίστως, αναμέναμε ότι μικροβιακή ανάπτυξη θα παρατηρηθεί αποκλειστικά στα μη αποστειρωμένα δείγματα, ενώ τα αποστειρωμένα δοκίμια θα παραμείνουν απαλλαγμένα από εμφανή ανάπτυξη, επιβεβαιώνοντας έτσι την αποτελεσματικότητα της αποστείρωσης.

→ Πράγματι, τα αποστειρωμένα δείγματα χαρτιού σε κάθε ένα από τα 6 τρυβλία και η απουσία ανάπτυξης μικροοργανισμών σε αυτά υποδεικνύει ότι η αποστείρωση ήταν επιτυχής.

Επιπρόσθετα, λόγω της φύσης και της προέλευσης των δύο τύπων χαρτιού, αναμέναμε ότι τα δείγματα ανακυκλωμένου χαρτιού θα παρουσίαζαν μεγαλύτερη μικροβιακή ανάπτυξη σε σύγκριση με τα δείγματα πρωτογενούς (semi-chemical) χαρτιού, καθώς το ανακυκλωμένο υλικό είναι συχνά πιο επιρρεπές σε μικροβιακή επιβάρυνση λόγω προηγούμενης χρήσης και πιθανής ύπαρξης οργανικών υπολειμμάτων και τούτο είχε επιβεβαιωθεί από τις αρχικές μικροβιολογικές εκτιμήσεις.

→ Πράγματι, τα δείγματα ανακυκλωμένου χαρτιού εμφάνισαν μεγαλύτερη ανάπτυξη μικροοργανισμών σε σχέση με τα δείγματα πρωτογενούς χαρτιού, όταν εξετάστηκαν σε εκλεκτικά στερεά θρεπτικά υποστρώματα και για τα τρία διαφορετικά είδη μικροοργανισμών.

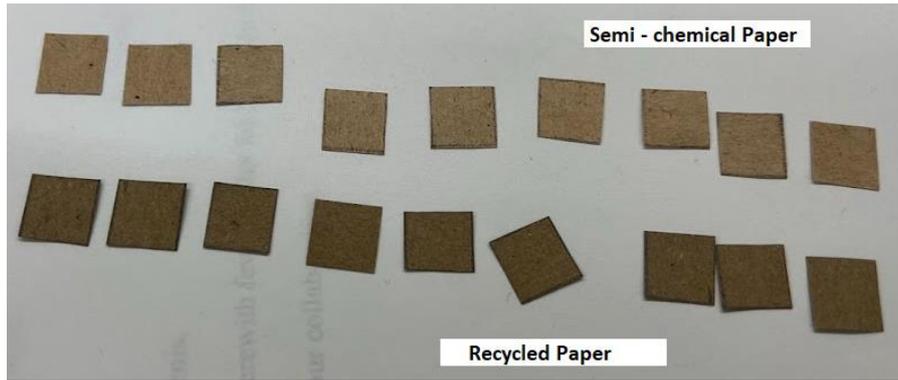
E.7.5. Test-tubes με εκλεκτική υγρή καλλιέργεια

Συνεχίζοντας την πειραματική διαδικασία για την αξιολόγηση των χαρτιών ως υποστρώματα μικροβιολογικής ανάπτυξης, μεταβήκαμε από τις ποιοτικές δοκιμές σε πιο ποσοτικές προσεγγίσεις, συγκεκριμένα στην υγρή καλλιέργεια.

Η υγρή καλλιέργεια μικροοργανισμών σε εκλεκτικό θρεπτικό μέσο μέσα σε δοκιμαστικούς σωλήνες (*test tubes*) αποτελεί μια βασική τεχνική της μικροβιολογίας για την ανάπτυξη και τον εμπλουτισμό συγκεκριμένων μικροβιακών πληθυσμών. Το εκλεκτικό θρεπτικό μέσο περιέχει συστατικά που ευνοούν την ανάπτυξη ενός συγκεκριμένου μικροοργανισμού – πολλές φορές ταυτόχρονα αναστέλλουν την ανάπτυξη άλλων, μέσω χημικών αναστολέων, pH ή θρεπτικών περιορισμών.

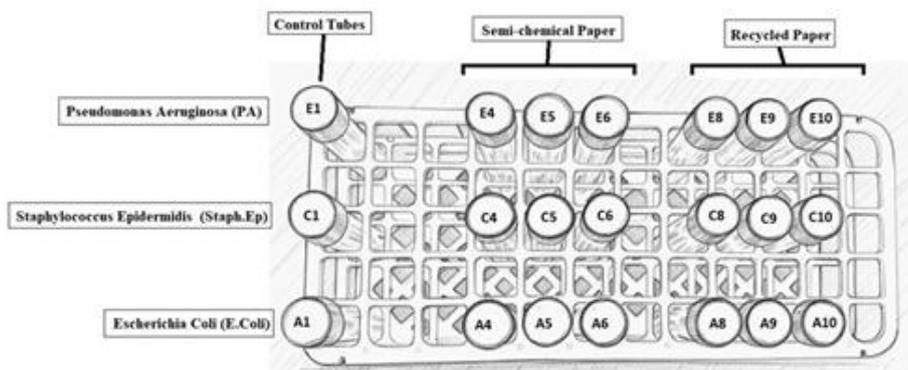
Κατά την προετοιμασία, σε κάθε αποστειρωμένο δοκιμαστικό σωλήνα προστέθηκαν 2 mL αποστειρωμένου υγρού εκλεκτικού υποστρώματος, ένα για κάθε είδος υπό εξέταση μικροοργανισμού. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα αντίστοιχα εκλεκτικά υγρά υποστρώματα για *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* και *Staphylococcus epidermidis*, σύμφωνα με τον πίνακα 16.

Στη συνέχεια, κόψαμε με προσοχή δείγματα τόσο από το πρωτογενές όσο και από το ανακυκλωμένο χαρτί, με σχήμα τετραγώνου και διαστάσεις 1 cm x 1 cm , με εμβαδό 1 cm², όπως δείχνει και η επόμενη εικόνα 71.



Εικόνα 71 Δείγματα πρωτογενούς και ανακυκλωμένου χαρτιού με εμβαδό 1 τετ. εκατοστό.

Στη συνέχεια, βυθίσαμε τα δείγματα χαρτιών μέσα στα υγρά θρεπτικά των δοκιμαστικών σωλήνων. Έτσι, δημιουργήσαμε τις εξής σειρές δοκιμαστικών σωλήνων, όπως δείχνει και η εικόνα 72, κάτω:



Εικόνα 72 Διάταξη δοκιμαστικών σωλήνων υγρής καλλιέργειας

Μετά τη σφράγιση με καπάκι, οι σωλήνες επώαστηκαν σε θερμοκρασία $\sim 36,8^{\circ}\text{C}$ για χρονικό διάστημα 24 ωρών σε σταθερές συνθήκες, ώστε να εξασφαλίζεται ομοιόμορφη ανάπτυξη.

- Η σειρά A αφορά τα Escherichia Coli (E.Coli)
- Η σειρά C αφορά τα Staphylococcus Epidermidis (Staph. Ep)
- Η σειρά E αφορά τα Pseudomonas Aeruginosa (PA)

Οι αντίστοιχοι δοκιμαστικοί σωλήνες A1, E1 και C1 είναι control tubes, χωρίς δείγμα χαρτιού – μόνο με το αντίστοιχο κατάλληλο υγρό θρεπτικό υλικό. Η θολερότητα του υγρού, η αλλαγή χρώματος δείκτη ή η παραγωγή ιζήματος αποτελούν ενδείξεις μικροβιακής αύξησης και η σύγκριση των δοκιμαστικών σωλήνων στις σειρές 4, 5, 6 καθώς και 8, 9, 10 θα γίνει σε βάση με τους αντίστοιχους σωλήνες στη σειρά 1 στο ειδικό όργανο φασματοφωτομετρίας.

Μετά την επώαση ελέγξαμε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα ως προς την απορρόφηση του φωτός, σύμφωνα με τον τύπο:

$$CFU/mL = \frac{OD_{620}}{0.1} \times 10^8$$

Αυτός ο εμπειρικός τύπος μετατρέπει μια φωτομετρική μέτρηση οπτικής πυκνότητας στα 620 nm (OD₆₂₀) σε μια εκτίμηση της συγκέντρωσης βακτηρίων σε CFU/mL (Colony Forming Units per milliliter). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι τα εξής:

	Escherichia Coli			Staphylococcus Epidermidis			Pseudomonas Aeruginosa		
	Control	A1	0	CFU/mL	C1	0	CFU/mL	E1	0
Semi-chemical paper	A4	0,658	6,58E+08	C4	0,415	4,15E+08	E4	0,156	1,56E+08
	A5	0,437	4,37E+08	C5	0,223	2,23E+08	E5	0,577	5,77E+08
	A6	0,746	7,46E+08	C6	0,694	6,94E+08	E6	0,449	4,49E+08
Recycled Paper	A8	1,639	1,64E+09	C8	1,159	1,16E+09	E8	1,505	1,51E+09
	A9	1,367	1,37E+09	C9	1,679	1,68E+09	E9	1,549	1,55E+09
	A10	1,709	1,71E+09	C10	1,621	1,62E+09	E10	1,425	1,43E+09

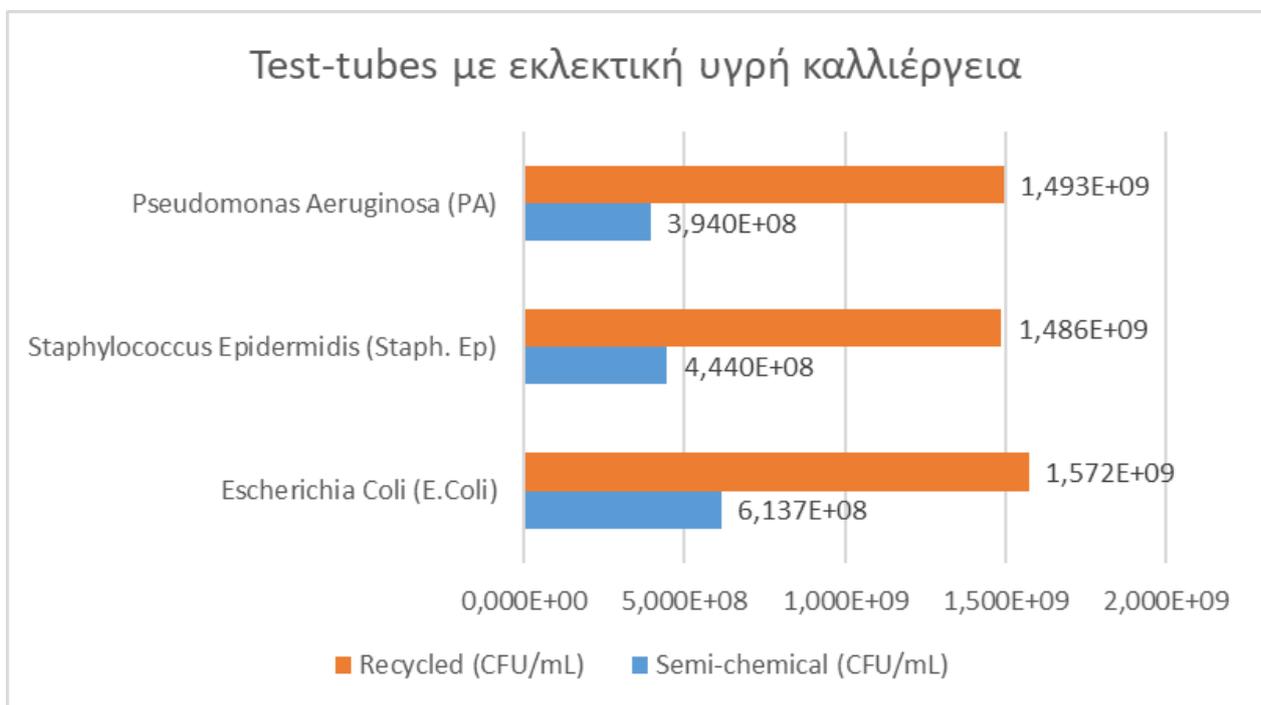
Πίνακας 18 Αποτελέσματα UV-Vis φασματοσκοπίας

Τα αποτελέσματα αντιπροσωπεύουν τον πληθυσμό των μικροοργανισμών που ήταν αρχικά παρόντες στο χαρτί και αναπτύχθηκαν μετά από 24 ώρες εμπλουτισμού. Δεν αποτυπώνουν την πραγματική μικροβιακή επιβάρυνση, αλλά το δυναμικό ανάπτυξης των μικροοργανισμών στο εκάστοτε εκλεκτικό υπόστρωμα. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, προέκυψε ο ακόλουθος συνοπτικός πίνακας, ο οποίος παρουσιάζει τις μέσες τιμές της απορρόφησης OD₆₂₀ - και συνεπώς του δυναμικού ανάπτυξης - για κάθε τύπο χαρτιού και για κάθε είδος μικροοργανισμού – αλλά και τον λόγο των μέσων τιμών ανακυκλωμένου προς πρωτογενές χαρτί.

	Escherichia Coli (E. Coli)	Staphylococcus Epidermidis	Pseudomonas Aeruginosa
Semi-chemical (CFU/mL)	6,137E+08	4,440E+08	3,940E+08
Recycled (CFU/mL)	1,572E+09	1,486E+09	1,493E+09
Λόγος Recycled / Semi-chemical	2,56	3,35	3,79

Πίνακας 19 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας (Σύνοψη με μέσους όρους CFU/mL)

Από τα δεδομένα του πίνακα, δημιουργήσαμε και το γράφημα της εικόνας 73, κάτω:



Εικόνα 73 Γράφημα αποτελεσμάτων υγρής καλλιέργειας

Από τον πίνακα επίσης υπολογίσαμε και τον λόγο των τιμών του μικροβιακού δυναμικού ανάπτυξης ανακυκλωμένου χαρτιού προς το πρωτογενές και σε όλα τα είδη, το ανακυκλωμένο χαρτί έχει **2,5 – 4 φορές μεγαλύτερο μικροβιακό φορτίο**.

Παρότι η μέθοδος δεν περιλάμβανε άμεση ποσοτικοποίηση μέσω plate counting, οι αποκτηθείσες OD-τιμές μετά την επαφή των μικροοργανισμών με τεμάχια χαρτιού 1 cm² προσφέρουν χρήσιμες συγκριτικές πληροφορίες σχετικά με τη μικροβιακή επιβάρυνση και τη βιοαποδομησιμότητα των δύο τύπων χαρτιού (semi-chemical και ανακυκλωμένο).

Τα αποτελέσματα δείχνουν συστηματικά υψηλότερη ανάπτυξη και για τα τρία είδη μικροοργανισμών στο ανακυκλωμένο χαρτί συγκριτικά με το semi-chemical. Ειδικότερα, για E. coli

η αύξηση της εκτιμώμενης πυκνότητας ($1,572 \times 10^9$ CFU/mL στο ανακυκλωμένο έναντι $6,137 \times 10^8$ CFU/mL στο semi-chemical) υποδεικνύει ότι το ανακυκλωμένο υπόστρωμα παρέχει περισσότερο διαθέσιμο οργανικό φορτίο ή/και περισσότερο ευνοϊκές επιφανειακές ιδιότητες για απορρόφηση και ανάπτυξη. Παρόμοιο μοτίβο παρατηρείται και για *S. Epidermidis* ($1,486 \times 10^9$ έναντι $4,44 \times 10^8$ CFU/mL) και *P. Aeruginosa* ($1,493 \times 10^9$ έναντι $3,94 \times 10^8$ CFU/mL), γεγονός που υποστηρίζει την υπόθεση ότι το ανακυκλωμένο χαρτί απελευθερώνει περισσότερα θρεπτικά υποπροϊόντα, διαθέτει υψηλότερη μικροβιακή προσκολλησιμότητα ή περιέχει υπολείμματα οργανικών ουσιών από την ανακυκλωμένη πρώτη ύλη.

Ένα σημαντικό εύρημα είναι η σχεδόν ταυτόσημη πυκνότητα των τριών ειδών μικροοργανισμών στο ανακυκλωμένο χαρτί ($1,48 - 1,49 \times 10^9$ CFU/mL). Αυτή η σύγκλιση υποδηλώνει ότι το ανακυκλωμένο έχει ευνοϊκό υπόστρωμα για όλα τα βακτήρια, τόσο τα Gram-θετικά όσο και Gram-αρνητικά. Αντίθετα, στο semi-chemical χαρτί οι συγκεντρώσεις διαφοροποιούνται περισσότερο, πιθανόν λόγω χαμηλότερης θρεπτικής επάρκειας και πιθανής παρουσίας υπολειμμάτων χημικών του αρχικού πολτοποίησης που αναστέλλουν σε διαφορετικό βαθμό τα εξεταζόμενα είδη.

Η σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο υποστρωμάτων υποδηλώνει ότι η χημική σύσταση, η ποσότητα υπολειμματικού οργανικού φορτίου και η τραχύτητα/μορφολογία επιφάνειας του χαρτιού παίζουν κρίσιμο ρόλο στη μικροβιακή ανάπτυξη. Η μεγαλύτερη αύξηση στο ανακυκλωμένο χαρτί μπορεί να αποδοθεί σε υπολείμματα κυτταρινικών ινών με χαμηλότερο βαθμό πολυμερισμού, μικρο-ή νανοκυτταρίνη, κόλλες, άμυλο ή οργανικά πρόσθετα που παραμένουν μετά την ανακύκλωση και αποτελούν εύκολα μεταβολίσιμη πηγή άνθρακα. Επιπλέον, οι ίνες ανακυκλωμένου χαρτιού τείνουν να έχουν μεγαλύτερη επιφανειακό πορώδες, διευκολύνοντας την αρχική προσκόλληση των βακτηρίων.

Παρά την αξία των αποτελεσμάτων, η χρήση OD ως μοναδικού δείκτη ανάπτυξης μπορεί να υπερεκτιμήσει την πραγματική βιομάζα, ιδίως σε μικροοργανισμούς που σχηματίζουν συσσωματώματα, όπως ο *S. Epidermidis*. Επιπλέον, η απορρόφηση μπορεί να επηρεάζεται από λυομένα κύτταρα, εξωκυτταρικούς πολυσακχαρίτες και υπολείμματα του χαρτιού στο υγρό μέσο. Παρ' όλα αυτά, επειδή όλα τα δείγματα αναλύθηκαν με τον ίδιο τρόπο και με την ίδια μεθοδολογία, οι συγκριτικές διαφορές μεταξύ των δύο τύπων χαρτιού παραμένουν αξιόπιστες.

Συνολικά, τα ευρήματα υποδηλώνουν ότι το ανακυκλωμένο χαρτί παρουσιάζει υψηλότερη μικροβιακή ευπάθεια και αποτελεί πιο κατάλληλο υπόστρωμα για ταχεία βακτηριακή ανάπτυξη σε σύγκριση με το semi-chemical χαρτί. Αυτό έχει άμεση σημασία για εφαρμογές σε βιοαποδόμηση,

μελέτη δράσης αντιμικροβιακών επιστρώσεων, αξιολόγηση υλικών συσκευασίας αλλά και για τη διερεύνηση της περιβαλλοντικής σταθερότητας ανακυκλωμένων υλικών.

Μελλοντική εργασία μπορεί να περιλαμβάνει πιο ακριβή ποσοτικοποίηση με προσδιορισμό της κινητικής ανάπτυξης μέσω καμπύλων ανάπτυξης (*growth curves*).

Η χρήση εκλεκτικών θρεπτικών υποστρωμάτων για *Escherichia coli*, *Pseudomonas Aeruginosa* και *Staphylococcus Epidermidis* αποτελεί μια αρχική ένδειξη παρουσίας των συγκεκριμένων μικροοργανισμών, καθώς τα υποστρώματα αυτά περιέχουν συστατικά που ευνοούν την ανάπτυξη των στοχευμένων βακτηρίων και ωστόσο, η ανάπτυξη σε εκλεκτικό υπόστρωμα δεν είναι επαρκής για την απόλυτη ταυτοποίηση, δεδομένου ότι ορισμένα μη στοχευόμενα βακτήρια μπορεί να αναπτυχθούν υπό τις ίδιες συνθήκες.

Μελλοντική εργασία μπορεί να περιλαμβάνει την επιβεβαίωση της ταυτότητας των αποικιών μέσω των ειδικών χαρακτηριστικών αυτών των αποικιών, όπως χρώμα, σχήμα, ομοιομορφία και με ειδικές βιοχημικές ιδιότητες, οι οποίες είναι τυπικές για κάθε είδος. Επιπλέον απαιτούνται επιβεβαιωτικές δοκιμές, όπως ανίχνευση ενζύμων χαρακτηριστικών της *E. coli* και της *P. aeruginosa*, βιοχημικές ταυτοποιήσεις (π.χ. IMViC για *E. coli*, οξειδάση για *P. aeruginosa*) ή μοριακές τεχνικές (PCR) για όλα τα στοχευόμενα είδη. Με αυτόν τον συνδυασμό εκλεκτικής ανάπτυξης, παρατήρησης αποικιών και επιβεβαιωτικών δοκιμών, εξασφαλίζεται η αξιόπιστη ταυτοποίηση των μικροοργανισμών και η ακρίβεια της μικροβιολογικής ανάλυσης.

Σε κάθε περίπτωση, ο στόχος της βασικής μικροβιολογικής αξιολόγησης των δύο τύπων χαρτιού ως υποστρώματα ανάπτυξης, όπως διεξήχθη μέσω διαφορετικών σεναρίων των πειραματικών δοκιμών, επιτεύχθηκε πλήρως. **Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν ότι οι ίδιες εργαστηριακές συνθήκες αναπαράγουν αξιόπιστα την παρατήρηση ότι το ανακυκλωμένο χαρτί προσφέρει ένα πιο ευνοϊκό υπόστρωμα για την ανάπτυξη μικροοργανισμών σε σύγκριση με το πρωτογενές χαρτί.**

Ζ' Μέρος – Συζήτηση και συμπεράσματα

Από την παρούσα εργασία προκύπτει ότι η ανακύκλωση στην Ελλάδα παρουσιάζει διαχρονική αύξηση, γεγονός που συνδέεται άμεσα με τη γενικότερη άνοδο της παραγωγής αστικών αποβλήτων. Η αυξημένη κατανάλωση, η έντονη αστικοποίηση στα μεγάλα μητροπολιτικά κέντρα και η σημαντική τουριστική δραστηριότητα συμβάλλουν στη συσσώρευση απορριμμάτων σε συγκεκριμένες περιοχές.

Παρά τη φαινομενική πρόοδο που έχει σημειωθεί, η διάθεση αποβλήτων σε χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ) παραμένει σημαντική πρόκληση, καθώς τόσο η ευρωπαϊκή όσο και η εθνική πολιτική επιδιώκουν τη σταδιακή εξάλειψή της. Η ανάγκη για πιο βιώσιμες και αποδοτικές λύσεις στη διαχείριση αποβλήτων καθιστά την ανακύκλωση πρωτεύουσα επιλογή, με το χαρτί και το χαρτόνι να συγκαταλέγονται στα πλέον ανακτώμενα υλικά συσκευασίας.

Το χαρτί και το χαρτόνι έχουν καθιερωθεί ως κυρίαρχα υλικά συσκευασίας, μεταξύ άλλων λόγω της υψηλής ανακυκλωσιμότητάς τους, της ευκολίας εκτύπωσης και της συμβολής τους στην προώθηση προϊόντων μέσω του μάρκετινγκ. Ωστόσο, η παραγωγή και η επαναχρησιμοποίησή τους συνοδεύονται από σημαντικές περιβαλλοντικές και τεχνικές προκλήσεις. Κατά τη διαδικασία παραγωγής εφαρμόζονται διάφορα χημικά πρόσθετα με σκοπό τη βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων των υλικών, όπως η αντοχή, η αδιαβροχοποίηση και η ποιότητα εκτύπωσης. Επιπλέον, οι ρύποι που συσσωρεύονται από προηγούμενους κύκλους χρήσης και ιδιαίτερα τα χημικά κατάλοιπα από μελάνια και βερνίκια εκτύπωσης, επιβαρύνουν περαιτέρω το ανακυκλωμένο χαρτί, καθιστώντας το συχνά χημικά φορτισμένο.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συζήτηση γύρω από τις λεγόμενες “μη σκοπίμως προστιθέμενες ουσίες” (NIAS - *Non Intentionally Added Substances*), οι οποίες προκύπτουν από αποδομήσεις, αντιδράσεις ή επιμολύνσεις κατά τον κύκλο ζωής του υλικού. Η ύπαρξη αυτών των ουσιών εγείρει ανησυχίες σχετικά με την ασφάλεια των συσκευασιών, ειδικά όταν αυτές έρχονται σε επαφή με τρόφιμα ή σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας. Παράλληλα, η ανάμειξη διαφορετικών τύπων χαρτιού ή η παρουσία άλλων υλικών, όπως πλαστικών και νάιλον, στη ροή των ανακυκλώσιμων, μειώνει την ποιότητα των πρώτων υλών και αυξάνει τα τεχνικά προβλήματα στις χαρτοποιίες.

Η συζήτηση γύρω από τη βιώσιμη συσκευασία αποκτά ολοένα και μεγαλύτερη σημασία, καθώς συνδέεται τόσο με την περιβαλλοντική ευθύνη όσο και με την ανταγωνιστικότητα των επιχειρήσεων. Παρότι οι βιομηχανίες επιδιώκουν τη χρήση ανακυκλώσιμων ή/και ανακυκλωμένων υλικών, το νομοθετικό πλαίσιο παραμένει σε αρκετές περιπτώσεις ασαφές, ενώ η έλλειψη βιώσιμων εναλλακτικών και οι απαιτήσεις των καταναλωτών για οικεία αισθητική και λειτουργικότητα

δυσχεραίνουν τη μετάβαση. Το χαμηλότερο κόστος των συμβατικών πρώτων υλών σε συνδυασμό με τις τεχνικές δυσκολίες της ανακύκλωσης λειτουργούν συχνά αποτρεπτικά για πιο βιώσιμες επιλογές.

Συνολικά, η εργασία ανέδειξε ότι, αν και το χαρτί αποτελεί σήμερα ένα από τα πιο επιτυχημένα παραδείγματα κυκλικής διαχείρισης υλικών, υπάρχουν ακόμη σημαντικά περιθώρια βελτίωσης. Η ενίσχυση της διαλογής στην πηγή, η ανάπτυξη καθαρότερων τεχνολογιών ανακύκλωσης και η καθιέρωση αυστηρότερων προτύπων ασφάλειας για τα ανακυκλωμένα υλικά είναι απαραίτητες προϋποθέσεις για τη μετάβαση προς μια πραγματικά βιώσιμη κυκλική οικονομία.

Η παρούσα εργασία είχε επίσης ως βασικό στόχο τη διερεύνηση της σύστασης και της ποιότητας του ανακυκλωμένου χαρτιού για συσκευασίες, καθώς και τη συγκριτική του αξιολόγηση με το πρωτογενές χαρτί, μέσα από την ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου εργαστηριακού πρωτοκόλλου. Για τον σκοπό αυτό, δημιουργήθηκε μια μεθοδολογία που μπορεί να φανεί χρήσιμη τόσο στη βιομηχανία παραγωγής και ανακύκλωσης χαρτιού και κατασκευής χαρτοκιβωτίων, όσο και σε οργανισμούς που χαράσσουν πολιτικές και στρατηγικές για τη κυκλικότητα και τις βιώσιμες συσκευασίες.

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση ανέδειξε τη σύνθετη φύση του ανακυκλωμένου χαρτιού και τις προκλήσεις που αντιμετωπίζει λόγω των χημικών ουσιών που εμπεριέχονται στα υλικά συσκευασίας. Ορισμένες από αυτές, όπως οι υδρογονάνθρακες ορυκτελαίων (ΜΟΗ), οι φθαλικές ενώσεις, τα βαρέα μέταλλα, οι φλογοεπιβραδυντικές ουσίες (flame retardants) και τα PFAS (“χημικά που δεν πεθαίνουν ποτέ”), έχουν αναγνωριστεί ως σημαντικοί παράγοντες κινδύνου για την ποιότητα του τελικού προϊόντος λόγω των επιπτώσεων τους στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.

Η αναφορά στο γερμανικό θεσμικό πλαίσιο για τον έλεγχο τέτοιων ουσιών ανέδειξε τη σημασία ύπαρξης σαφών και αυστηρών κανονισμών, κάτι που θα μπορούσε να αποτελέσει πρότυπο και για την ελληνική πραγματικότητα.

Το εργαστηριακό πρωτόκολλο που καταρτίστηκε στο εργαστήριο Βιολογικής Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, περιελάμβανε τεχνικές ανάλυσης σε πέντε στάδια: μικροσκοπία, φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), φθορισμετρία ακτίνων Χ (XRF), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM/EDS) και μικροβιολογική εκτίμηση.

Οι μικροσκοπικές παρατηρήσεις ανέδειξαν τη σημαντική διαφορά στη μορφολογία των ινών μεταξύ πρωτογενούς και ανακυκλωμένου χαρτιού. Το ανακυκλωμένο χαρτί εμφάνισε περισσότερα ξένα σωματίδια, κατάλοιπα μελανιών και μικροπλαστικές αποθέσεις, γεγονός που επιβεβαιώνει τη φυσικοχημική επιβάρυνση του υλικού από τους προηγούμενους κύκλους ζωής του. Οι εικόνες από το οπτικό και το ψηφιακό μικροσκόπιο ανέδειξαν σαφείς διαφοροποιήσεις μεταξύ των χαρτιών, τόσο ως

προς την καθαρότητά τους όσο και ως προς τη δομή του ινώδους πλέγματος, η οποία σχετίζεται άμεσα με το πορώδες τους.

Η ανάλυση των φασμάτων FTIR στο ανακυκλωμένο και στο πρωτογενές δείγμα ανέδειξε τις ομοιότητες τους, ως κυτταρινούχα υλικά αλλά και τις διαφορές τους στη χημική δομή των πρωτογενών και ανακυκλωμένων ινών και ιδιαίτερα σε ότι αφορά το ανακυκλωμένο χαρτί, το οποίο περιείχε άμυλο καθώς και πλήθος άλλων ενώσεων από πρόσθετα και ρύπους, με συνέπεια το φάσμα του να είναι σχετικώς διαφοροποιημένο από αυτό του semi-chemical χαρτιού. Η φασματοσκοπία FTIR αποδείχθηκε εξαιρετικά χρήσιμη, καθώς αποκάλυψε την παρουσία πολυπροπυλενίου σε δείγμα χαρτιού από χαρτοκιβώτιο - που γνωρίζαμε ότι το εξωτερικό φύλλο ήταν επενδυμένο. Με το FTIR, μια βιομηχανία μπορεί να καθορίσει ένα φάσμα ως πρότυπο και κάθε ποιοτικός έλεγχος μπορεί να γίνεται συγκριτικά με αυτό.

Η φθορισμετρία ακτίνων X (XRF) παρείχε ποσοτικά δεδομένα υψηλής αξιοπιστίας για την ανόργανη σύσταση των δειγμάτων, προσδιορίζοντας στοιχεία όπως χαλκό (Cu), χλώριο (Cl), μόλυβδο (Pb), σίδηρο (Fe), ασβέστιο (Ca) και χρώμιο (Cr). Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν την παρουσία μεταλλικών επιμολύνσεων στο ανακυκλωμένο χαρτί, αναδεικνύοντας παράλληλα τις διαφοροποιήσεις μεταξύ πρωτογενούς και ανακυκλωμένου υλικού.

Ειδικότερα, το πρωτογενές χαρτί εμφάνισε ελαφρώς υψηλότερη περιεκτικότητα σε χλώριο (1330 ppm) σε σχέση με το ανακυκλωμένο (1130 ppm), ενώ για τα υπόλοιπα στοιχεία καταγράφηκε αυξημένη επιβάρυνση στο ανακυκλωμένο χαρτί.

Ο χαλκός ανιχνεύθηκε στα 40 ppm στο ανακυκλωμένο και στα 30 ppm στο πρωτογενές χαρτί. Αντίστοιχη τάση παρατηρήθηκε και για τον μόλυβδο, με περιεκτικότητες 17 ppm και 13 ppm, αντίστοιχα. Το αρσενικό (As) δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα δείγμα, ενώ για το χρώμιο ανιχνεύθηκαν 3,91 ppm στο πρωτογενές χαρτί και 8,20 ppm στο ανακυκλωμένο.

Η μεγαλύτερη διαφοροποίηση αφορούσε το ασβέστιο, το οποίο ανιχνεύθηκε σε ιδιαίτερα υψηλή συγκέντρωση στο ανακυκλωμένο χαρτί (54330 ppm), λόγω της εκτεταμένης χρήσης πληρωτικών υλικών στη διαδικασία παραγωγής των χαρτιών που χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτες ύλες. Αντίθετα, το semi-chemical χαρτί παρουσίασε σημαντικά χαμηλότερη συγκέντρωση Ca (4610 ppm).

Ένα ακόμη αξιοσημείωτο εύρημα αφορά τον σίδηρο, ο οποίος ήταν σχεδόν απών στο πρωτογενές χαρτί (10 ppm), αλλά καταγράφηκε σε πολύ υψηλότερα επίπεδα στο ανακυκλωμένο (590 ppm), δηλαδή περίπου 60 φορές περισσότερο.

Παρότι για ορισμένα στοιχεία, όπως το ασβέστιο και ο σίδηρος, παρατηρήθηκαν έντονες διαφοροποιήσεις, τα αποτελέσματα της XRF θεωρούνται αξιόπιστα. Η διεύρυνση της εφαρμογής της τεχνικής σε μεγαλύτερο αριθμό τύπων χαρτιού θα μπορούσε να συμβάλει στην επικύρωση εύρους τιμών ως προς τις περιεκτικότητές τους.

Η χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της φασματοσκοπίας ενεργειακής διασποράς (EDS) πρόσφερε ένα πιο λεπτομερές επίπεδο παρατήρησης. Η ανάλυση έδειξε ότι το πρωτογενές χαρτί αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από άνθρακα (C) και οξυγόνο (O), ενώ ανιχνεύθηκαν μόνο ελάχιστες προσμείξεις ανόργανων στοιχείων, όπως Νάτριο (Na), Θείο (S) και Χλώριο (Cl). Αντιθέτως, το ανακυκλωμένο χαρτί αποτελείται κυρίως από άνθρακα (C) και οξυγόνο (O), όμως εμφάνισε μεγαλύτερη ποικιλία χημικών στοιχείων, καθώς και σημαντικά αυξημένες συγκεντρώσεις Ασβεστίου (Ca), Αλουμινίου (Al), Πυρίτιου (Si) και Μαγνησίου (Mg). Επιπλέον, παρουσίασε μειωμένη περιεκτικότητα σε Νάτριο (Na) και δεν ανιχνεύθηκε καθόλου Θείο (S), σε σύγκριση με το πρωτογενές χαρτί.

Πρωτογενές (semi-chemical)	
Άνθρακας (C):	38,90%
Οξυγόνο (O):	60%
Νάτριο (Na):	0,70%
Θείο (S):	0,30%
Χλώριο (Cl):	0,10%

Ανακυκλωμένο χαρτί	
Άνθρακας (C):	29,70%
Οξυγόνο (O):	59,83%
Νάτριο (Na):	0,10%
Μαγνήσιο (Mg):	0,20%
Αλουμίνιο (Al):	1,07%
Πυρίτιο (Si):	1,40%
Χλώριο (Cl):	0,10%
Ασβέστιο (Ca):	7,60%

Πίνακας 20 SEM-EDS συγκριτικός πίνακας(Σύννοψη)

Παρά το γεγονός ότι τα αποτελέσματα της στοιχειακής μικροανάλυσης EDS δεν μπορούν να θεωρηθούν αντιπροσωπευτικά για ολόκληρη την επιφάνεια των χαρτιών, επιβεβαιώνουν τα ευρήματα της τεχνικής XRF ως προς το χλώριο (0,1% έναντι 1130 ppm και 1330 ppm). Επιπλέον, και οι δύο τεχνικές αναδεικνύουν τις υψηλές περιεκτικότητες του ανακυκλωμένου χαρτιού σε ασβέστιο (7,6% έναντι 54.330 ppm). Σε κάθε περίπτωση, η πολλαπλή επανάληψη αντίστοιχων αναλύσεων θα επέτρεπε μεγαλύτερη διασφάλιση της ακρίβειας και πρακτική σύγκλιση των τιμών.

Μία ιδιαίτερα σημαντική δυνατότητα της τεχνικής EDS είναι ότι, μετά τον εντοπισμό ενός σωματιδίου - ρύπου, με γυμνό οφθαλμό, είτε μέσω οπτικού ή ψηφιακού μικροσκοπίου, είτε από τις εικόνες του SEM - καθίσταται δυνατή η στοχευμένη ανάλυση σε συγκεκριμένο μικροσωματίδιο (spot analysis). Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να προσδιοριστεί η χημική του σύσταση και σε ορισμένες περιπτώσεις, να εξαχθούν συμπεράσματα ακόμη και για τον πιθανό χημικό του τύπο, επιτρέποντας έτσι μια ιδιαίτερα εξειδικευμένη και ποιοτική αξιολόγηση των χημικών κατάλοιπων του δείγματος.

Η εξαγωγή δεκάδων εικόνων υψηλής ευκρίνειας από το SEM επέτρεψε την παρατήρηση των αποθέσεων, των επικαλύψεων και των ρυπαντών στο δίκτυο των ινών και ανέδειξε τον βαθμό αλλοίωσης του ανακυκλωμένου χαρτιού και την παρουσία χημικών υπολειμμάτων που μπορούν να επηρεάσουν τη μηχανική του αντοχή και την ασφάλειά του.

Τέλος, η μικροβιολογική αξιολόγηση απέδειξε ότι το ανακυκλωμένο χαρτί αποτελεί πιο ευνοϊκό υπόστρωμα για την ανάπτυξη μικροβίων, σε σχέση με το πρωτογενές. Το προηγούμενο επιβεβαιώθηκε σε κάθε περίπτωση πειραματικής δοκιμασίας είτε στα στενά με το στερεό εκλεκτικό υπόστρωμα στα τρυβλία petri είτε στους δοκιμαστικούς σωλήνες υγρής καλλιέργειας και μάλιστα σε όλα τα είδη μικροοργανισμών *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* και *Staphylococcus epidermidis*.

Οι εικόνες από τα τρυβλία δείχνουν ότι στο ανακυκλωμένο χαρτί υπήρξε μεγαλύτερη ζώνη ανάπτυξης μικροβιολογικής επιμόλυνσης περιμετρικά των δειγμάτων σε σχέση με τα αντίστοιχα δείγματα του πρωτογενούς χαρτιού σε κάθε περίπτωση δοκιμών:

- Στη πρώτη ομάδα δοκιμών, για κάθε τύπο χαρτιού, τοποθετήθηκαν πέντε (5) κυκλικά δείγματα διαμέτρου 15 mm σε ένα τρυβλίο Petri που περιείχε εκλεκτικό θρεπτικό υπόστρωμα ειδικό για *Escherichia coli*. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν δύο τρυβλία, ένα για το ανακυκλωμένο χαρτί και ένα για το πρωτογενές χαρτί.
- Στη δεύτερη ομάδα δοκιμών, χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα (4) δείγματα χαρτιού ανά ένα (1) τρυβλίο, αποτελούμενα από δύο (2) δείγματα ανακυκλωμένου χαρτιού και δύο (2) δείγματα πρωτογενούς χαρτιού, όλα διαμέτρου 15 mm. Τα δείγματα αυτά καλλιεργήθηκαν σε τρία (3) ξεχωριστά τρυβλία Petri, καθένα με εκλεκτικό υπόστρωμα για έναν από τους ακόλουθους μικροοργανισμούς:
 - *Escherichia coli*,
 - *Pseudomonas aeruginosa*,
 - *Staphylococcus epidermidis*.

Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν τρία τρυβλία, ένα για κάθε είδος μικροοργανισμού.

- Στην τρίτη ομάδα δοκιμών, τοποθετήθηκαν σε κάθε τρυβλίο τρία (3) δείγματα χαρτιού διαμέτρου 15 mm, εκ των οποίων δύο (2) ήταν μη επεξεργασμένα και ένα (1) είχε προηγουμένως αποστειρωθεί. Τα δείγματα καλλιεργήθηκαν σε τρία (3) τρυβλία Petri

με εκλεκτικό υπόστρωμα, κάθε ένα εκ των οποίων αντιστοιχούσε σε έναν από τους εξής μικροοργανισμούς:

- *Escherichia coli*,
- *Pseudomonas aeruginosa*,
- *Staphylococcus epidermidis*.

Η διαδικασία αυτή εφαρμόστηκε ξεχωριστά για το ανακυκλωμένο χαρτί και για το πρωτογενές χαρτί, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιηθούν 6 τρυβλία συνολικά:

- ο τρία (3) τρυβλία για το ανακυκλωμένο χαρτί (ένα για κάθε μικροοργανισμό) και
- ο τρία (3) τρυβλία για το πρωτογενές χαρτί (ένα για κάθε μικροοργανισμό)

Σε όλες τις παραπάνω δοκιμές κοινό εύρημα ήταν ότι το ανακυκλωμένο χαρτί είναι πιο ευνοϊκό υπόστρωμα στην ανάπτυξη μικροβιακών αποικιών και αυτό επαληθεύει τη συσχέτιση μεταξύ του αριθμού των κύκλων ανακύκλωσης, της επιφάνειας του υλικού και της πιθανότητας μικροβιακής επιμόλυνσης, κάτι που είναι κρίσιμο για τη χρήση ανακυκλωμένου χαρτιού σε συσκευασίες τροφίμων.

Το τελικό στάδιο της μικροβιολογικής αξιολόγησης αφορούσε τον ποσοτικό προσδιορισμό του μικροβιακού φορτίου των δειγμάτων χαρτιού. Για τον σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε εμπλουτισμός των δειγμάτων σε δοκιμαστικούς σωλήνες, καθένας από τους οποίους περιείχε υγρό εκλεκτικό θρεπτικό υπόστρωμα ειδικό για καθένα από τα τρία εξεταζόμενα μικροβιακά είδη. Μετά την περίοδο επώασης τα δείγματα χαρτιού απομακρύνθηκαν από τους σωλήνες και το υγρό καλλιέργειας υποβλήθηκε σε φασματοφωτομετρική μέτρηση στα 620 nm. Χρησιμοποιώντας έναν εμπειρικό τύπο που συσχετίζει την απορρόφηση του φωτός με τη μικροβιακή πυκνότητα, υπολογίστηκε το μικροβιακό δυναμικό ανάπτυξης των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ανακυκλωμένο χαρτί εμφανίζει μικροβιακό δυναμικό ανάπτυξης περίπου 2,5 έως 4 φορές υψηλότερο σε σύγκριση με το πρωτογενές χαρτί.

Συνοψίζοντας, το εργαστηριακό πρωτόκολλο που αναπτύχθηκε μπορεί να αποτελέσει σημαντικό εργαλείο για τη βιομηχανία χαρτιού, τους φορείς ελέγχου και τη χάραξη πολιτικών βιώσιμης ανάπτυξης. Η ερευνητική αυτή μεθοδολογία μπορεί να εφαρμοστεί σε ευρύ φάσμα τύπων χαρτιού, συμπεριλαμβανομένων των χαρτιών προσωπικής υγιεινής, καθώς και των πολυστρωματικών χαρτιών που είναι επενδυμένα με άλλα υλικά και σε όλα τα επίπεδα συσκευασίας (κυρίως πρωτογενές και δευτερογενές). Ιδιαίτερη σημασία έχει ότι μπορεί να εφαρμοστεί σε χαρτιά που προορίζονται για άμεση ή έμμεση επαφή με τρόφιμα, ένα πεδίο υψίστης σημασίας για την προστασία της δημόσιας υγείας και ασφάλειας των τελικών καταναλωτών.

Η εφαρμογή τέτοιων πρωτοκόλλων μπορεί να βοηθήσει στην αξιολόγηση της ασφάλειας, της ποιότητας και της περιβαλλοντικής επίδοσης των υλικών συσκευασίας, ενισχύοντας τη διαφάνεια και την υπευθυνότητα σε όλη την αλυσίδα αξίας. Η μελλοντική βελτιστοποίηση των τεχνικών ανάλυσης και η περαιτέρω διερεύνηση των μη σκοπίμως προστιθέμενων ουσιών (NIAS) θα μπορούσαν να συμβάλουν καθοριστικά στη διαμόρφωση ενός ασφαλέστερου και περισσότερο βιώσιμου συστήματος ανακύκλωσης χαρτιού.

Βιβλιογραφία

- A guide to identifying common inorganic fillers and activators using vibrational spectroscopy* | *The Infrared and Raman Discussion Group*. (n.d.). Retrieved 3 November 2025, from <https://www.irdg.org/ijvs/ijvs-volume-2-edition-3/a-guide-to-identifying-common-inorganic-fillers-and-activators-using-vibrational-spectroscopy>
- About Energy Dispersive X-ray Fluorescence*. (n.d.). Retrieved 4 November 2025, from <https://rigaku.com/products/xrf-spectrometers/edxrf/technique>
- Alamri, M. S., Qasem, A. A. A., Mohamed, A. A., Hussain, S., Ibraheem, M. A., Shamlan, G., Alqah, H. A., & Qasha, A. S. (2021). Food packaging's materials: A food safety perspective. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(8), 4490–4499. <https://doi.org/10.1016/J.SJBS.2021.04.047>
- Anderson, W. A. C., & Castle, L. (2003). Benzophenone in cartonboard packaging materials and the factors that influence its migration into food. *Food Additives and Contaminants*, 20(6), 607–618. <https://doi.org/10.1080/0265203031000109486>
- Aparicio, J. L., & Elizalde, M. (2015). Migration of photoinitiators in food packaging: A review. *Packaging Technology and Science*, 28(3), 181–203. <https://doi.org/10.1002/PTS.2099;WGROU:STRING:PUBLICATION>
- Bandara, R., & Indunil, G. M. (2022). Food packaging from recycled papers: chemical, physical, optical properties and heavy metal migration. *Heliyon*, 8(10), e10959. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2022.E10959>
- Basic Fundamental Parameters in X-Ray Fluorescence* | *Spectroscopy Online*. (n.d.). Retrieved 4 November 2025, from <https://www.spectroscopyonline.com/view/basic-fundamental-parameters-x-ray-fluorescence>
- Battery Manufacturing* | *Battery Manufacturing Technology* | *Thermo Fisher Scientific - GR*. (n.d.). Retrieved 5 November 2025, from <https://www.thermofisher.com/gr/en/home/materials-science/battery-research/technologies/eds-analysis.html>
- Begley, T. H., Hsu, W., Noonan, G., & Diachenko, G. (2008). Migration of fluorochemical paper additives from food-contact paper into foods and food simulants. *Food Additives and Contaminants - Part A*, 25(3), 384–390. <https://doi.org/10.1080/02652030701513784;PAGE:STRING:ARTICLE/CHAPTER>

- BfR removes anthraquinone from its list of recommendations for food packaging - BfR opinion No. 005/2013, 12 February 2013.* (n.d.). Retrieved 31 October 2025, from www.bfr.bund.de
- Biedermann, M., Ingenhoff, J. E., Zurfluh, M., Richter, L., Simat, T., Harling, A., Altkofer, W., Helling, R., & Grob, K. (2013a). Migration of mineral oil, photoinitiators and plasticisers from recycled paperboard into dry foods: a study under controlled conditions. *Food Additives and Contaminants - Part A*, 30(5), 885–898.
<https://doi.org/10.1080/19440049.2013.786189;PAGE:STRING:ARTICLE/CHAPTER>
- Brominated flame retardants / EFSA.* (n.d.). Retrieved 31 October 2025, from <https://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/brominated-flame-retardants>
- Bruijnes, C., Bosman, R., Bareman, P., & Besemer, A. (n.d.). *Conformational Analysis of Starch Derivatives by FTIR Spectroscopy.* Retrieved 3 November 2025, from <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/>
- Castle, L., Offen, C. P., Baxter, M. J., & Gilbert, J. (1997). Migration studies from paper and board food packaging materials. 1. Compositional analysis. *Food Additives and Contaminants*, 14(1), 35–44. <https://doi.org/10.1080/02652039709374495;CTYPE:STRING:JOURNAL>
- Circular Economy Action Plan (CEAP) 2020 summary for business Implications and next steps.* (n.d.).
- Corporation, S. *01-00710-EN Distinction of Polyethylene and Polypropylene by Infrared Spectrum.* Retrieved 3 November 2025, from <http://www.shimadzu.com/about/trademarks/index.html>
- Definition of Sustainable Packaging I. A Vision for Sustainable Packaging The Sustainable Packaging Coalition ® (SPC), a project of GreenBlue ®.* (n.d.). Retrieved 29 October 2025, from <http://www.environmentalleader.com/2010/01/05/pike-research-finds-global-sustainable-packaging-market-to-double-by-2014/>
- Deshwal, G. K., Panjagari, N. R., & Alam, T. (2019). An overview of paper and paper based food packaging materials: health safety and environmental concerns. *Journal of Food Science and Technology*, 56(10), 4391. <https://doi.org/10.1007/S13197-019-03950-Z>
- Di Mario, M., Bauwens, G., Peltier, F., Gosciny, S., Focant, J. F., Purcaro, G., & Van Hoeck, E. (2023b). Investigation of potential migratables from paper and board food contact materials. *Frontiers in Chemistry*, 11, 1322811. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2023.1322811/FULL>

Edaes, F. S., & de Souza, C. B. (2022). BPS and BPF are as Carcinogenic as BPA and are Not Viable Alternatives for its Replacement. *Endocrine, Metabolic & Immune Disorders Drug Targets*, 22(9), 927–934. <https://doi.org/10.2174/1871530322666220316141032>

Effect of virgin fiber content on strength and stiffness characteristics of a three-layer testliner :: *BioResources*. (n.d.). Retrieved 30 October 2025, from <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/effect-of-virgin-fiber-content-on-strength-and-stiffness-characteristics-of-a-three-layer-testliner/>

Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF). (2005). www.rsc.org/amc

Ervasti, I., Miranda, R., & Kauranen, I. (2016). A global, comprehensive review of literature related to paper recycling: A pressing need for a uniform system of terms and definitions. *Waste Management*, 48, 64–71. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2015.11.020>

Esch, G. J. van. (1994). *Brominated diphenyl ethers*. 347.

EU bans recycling of materials containing PBDEs | *Food Packaging Forum*. (n.d.). Retrieved 31 October 2025, from <https://foodpackagingforum.org/news/eu-bans-recycling-of-materials-containing-pbdes>

EUR-Lex - 52019DC0640 - EL - EUR-Lex. (n.d.). Retrieved 30 October 2025, from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52019DC0640>

EUR-Lex - 52022PC0677 - EL - EUR-Lex. (n.d.). Retrieved 30 October 2025, from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:52022PC0677>

EUROPEAN COMMISSION DIRECTORATE-GENERAL FOR HEALTH AND FOOD SAFETY Directorate E-Food and Feed Safety, Innovation E2-Food processing technologies and novel foods Information document on the ongoing discussions in the EU on regulatory measures on mineral ... (n.d.). Retrieved 31 October 2025, from <https://op.europa.eu/en/publication->

European Declaration on Paper Recycling 2021-2030. (n.d.). Retrieved 29 October 2025, from <https://www.paperforrecycling.eu/publications/>

FEG SEM | Phenom Pharos | Field Emission Gun | Desktop SEM | Thermo Fisher Scientific - GR. (n.d.). Retrieved 5 November 2025, from <https://www.thermofisher.com/gr/en/home/electron-microscopy/products/desktop-scanning-electron-microscopes/phenom-pharos.html>

- FEG SEM / Phenom Pharos / Resources - GR.* (n.d.). Retrieved 5 November 2025, from <https://www.thermofisher.com/tr/en/home/electron-microscopy/products/desktop-scanning-electron-microscopes/phenom-pharos/resources.html>
- Food packaging from recycled papers: chemical, physical, optical properties and heavy metal migration - PMC.* (n.d.). Retrieved 4 November 2025, from <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC9576889/>
- ForestBioFacts.* (n.d.). Retrieved 5 November 2025, from <https://forestbiofacts.com/papermaking-science-and-technology-books/>
- Fundamental Aspects on the Re-use of Wood Based Fibres - Porous Structure of Fibres and Ink Detachment Jennie Forsström.* (n.d.). Retrieved 5 November 2025, from <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2%3A14824/FULLTEXT01.pdf>
- Germany notifies WTO of MOAH restrictions | Food Packaging Forum.* (n.d.). Retrieved 31 October 2025, from <https://foodpackagingforum.org/news/germany-notifies-wto-of-moah-restrictions>
- Geueke, B., Groh, K., & Muncke, J. (2018a). Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety aspects for commonly used materials. *Journal of Cleaner Production*, 193, 491–505. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.005>
- Geueke, B., Groh, K., & Muncke, J. (2018b). Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety aspects for commonly used materials. *Journal of Cleaner Production*, 193, 491–505. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.005>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 1–550. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- Greece | Early warning assessment related to the 2025 targets for municipal waste and packaging waste | European Environment Agency (EEA).* (n.d.). Retrieved 29 October 2025, from <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/many-eu-member-states/early-warning-assessment-related-to-the-2025-targets-for-municipal-waste-and-packaging-waste/greece>
- Gutiérrez-García, A. K., Flores-Kelly, J. M., Ortiz-Rodríguez, T., Kalixto-Sánchez, M. A., & De León-Rodríguez, A. (2019). Phthalates affect the in vitro expansion of human hematopoietic stem cell. *Cytotechnology*, 71(2), 553–561. <https://doi.org/10.1007/S10616-019-00300-X>
- Heavy metals in packaging.* (2011).

- Herbstman, J. B., Sjödin, A., Kurzon, M., Lederman, S. A., Jones, R. S., Rauh, V., Needham, L. L., Tang, D., Niedzwiecki, M., Wang, R. Y., & Perera, F. (2010). Prenatal exposure to PBDEs and neurodevelopment. *Environmental Health Perspectives*, *118*(5), 712–719.
<https://doi.org/10.1289/EHP.0901340>
- Hladíková, Z., Kejlová, K., Sosnovcová, J., Jírová, D., Vavrouš, A., Janoušek, S., Syčová, M., & Špelina, V. (2015a). Microbial contamination of paper-based food contact materials with different contents of recycled fiber. *Czech Journal of Food Sciences*, *33*(4), 308–312.
<https://doi.org/10.17221/645/2014-CJFS>
- Hong, T., Yin, J. Y., Nie, S. P., & Xie, M. Y. (2021). Applications of infrared spectroscopy in polysaccharide structural analysis: Progress, challenge and perspective. *Food Chemistry: X*, *12*, 100168. <https://doi.org/10.1016/J.FOCHX.2021.100168>
- IARC Monographs – Volume 128 – IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans*. (n.d.). Retrieved 31 October 2025, from <https://monographs.iarc.who.int/iarc-monographs-volume-128/>
- Infrared Spectra of Some Common Functional Groups - Chemistry LibreTexts*. (n.d.). Retrieved 3 November 2025, from https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_%28Wade%29_Complete_and_Semesters_I_and_II/Map%3A_Organic_Chemistry_%28Wade%29/11%3A_Infrared_Spectroscopy_and_Mass_Spectrometry/11.05%3A_Infrared_Spectra_of_Some_Common_Functional_Groups
- Invernizzi, C., Rovetta, T., Licchelli, M., & Malagodi, M. (2018). Mid and Near-Infrared Reflection Spectral Database of Natural Organic Materials in the Cultural Heritage Field. *International Journal of Analytical Chemistry*, *2018*, 7823248. <https://doi.org/10.1155/2018/7823248>
- IRIS Toxicological Review of Decabromodiphenyl Ether (Final Report) | Risk Assessment Portal | US EPA*. (n.d.). Retrieved 31 October 2025, from <https://assessments.epa.gov/risk/document/&deid%3D190307>
- Jane L Espartero, L., Yamada, M., Ford, J., Owens, G., Prow, T., & Juhasz, A. (2022). Health-related toxicity of emerging per- and polyfluoroalkyl substances: Comparison to legacy PFOS and PFOA. *Environmental Research*, *212*(Pt C). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113431>
- Jenkins, R. (2012). X-ray fluorescence spectrometry: Second edition. *X-Ray Fluorescence Spectrometry: Second Edition*, 1–207. <https://doi.org/10.1002/9781118521014>

- John A. Anzelmo, M. B. M.-È. P. (n.d.). *X-ray Fluorescence Spectroscopy, Part II: Sample Preparation / Spectroscopy Online*. Retrieved 5 November 2025, from <https://www.spectroscopyonline.com/view/x-ray-fluorescence-spectroscopy-part-ii-sample-preparation>
- Karrer, C., Roiss, T., von Goetz, N., Skledar, D. G., Mašič, L. P., & Hungerbühler, K. (2018). Physiologically based pharmacokinetic (PBPK) modeling of the bisphenols BPA, BPS, BPF, and BPAF with new experimental metabolic parameters: Comparing the pharmacokinetic behavior of BPA with its substitutes. *Environmental Health Perspectives*, *126*(7). <https://doi.org/10.1289/EHP2739>
- Keränen, J. T., & Ervasti, I. (2014). Amounts of non-fibrous components in recovered paper. *Resources, Conservation and Recycling*, *92*, 151–157. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2014.09.010>
- Lewczuk, B., & Szyryńska, N. (2021). Field-emission scanning electron microscope as a tool for large-area and large-volume ultrastructural studies. *Animals*, *11*(12), 3390. <https://doi.org/10.3390/ANI11123390/S1>
- Liu, M., Brandsma, S. H., & Schreder, E. (2024). From e-waste to living space: Flame retardants contaminating household items add to concern about plastic recycling. *Chemosphere*, *365*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.143319>
- Liu, W., Zhu, Z., & Ye, S. (2023). A Framework Towards Design for Circular Packaging (DfCP): Design Knowledge, Challenges and Opportunities. *Circular Economy and Sustainability*, *3*(4). <https://doi.org/10.1007/s43615-023-00264-3>
- Małachowska, E., Dubowik, M., & Przybysz, P. (2023). Morphological Differences between Virgin and Secondary Fibers. *Sustainability (Switzerland)*, *15*(10). <https://doi.org/10.3390/su15108334>
- Maria F Poças, Jorge C Oliveira, Joel R Pereira, & Timothy Hogg. (2010). *Consumer exposure to phthalates from paper packaging - an integrated approach*. <https://hal.science/hal-00604873/document>
- McCusky Gendron, L., Trudel, L., Moineau, S., & Duchaine, C. (2012). Evaluation of bacterial contaminants found on unused paper towels and possible postcontamination after handwashing: A pilot study. *American Journal of Infection Control*, *40*(2). <https://doi.org/10.1016/j.ajic.2011.07.007>

- Mertoglu-Elmas, G. (2017). The effect of colorants on the content of heavy metals in recycled corrugated board papers. *BioResources*, *12*(2), 2690–2698. <https://doi.org/10.15376/biores.12.2.2690-2698>
- Mertoğlu-Elmas, G., & Çınar, G. (2018). Metals in packages. *BioResources*, *13*(4).
- Mini-review: microbial problems in paper production - PubMed*. (n.d.). Retrieved 30 October 2025, from <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23781845/>
- Net zero: how the paper industry can help the EU go carbon neutral by 2050*. (n.d.). Retrieved 29 October 2025, from <https://www.energymonitor.ai/industry/the-paper-industrys-burning-secret/>
- NEX QC Series*. (n.d.). Retrieved 4 November 2025, from <https://rigaku.com/products/xrf-spectrometers/edxrf/nex-qc-series>
- Non-intentionally added substances (NIAS) | Food Packaging Forum*. (n.d.). Retrieved 29 October 2025, from <https://foodpackagingforum.org/resources/background-articles/non-intentionally-added-substances-nias>
- Oloyede, O. O., & Lignou, S. (2021). Sustainable Paper-Based Packaging: A Consumer’s Perspective. *Foods*, *10*(5), 1035. <https://doi.org/10.3390/FOODS10051035>
- Packaging waste - Environment - European Commission*. (n.d.). Retrieved 30 October 2025, from https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/packaging-waste_en
- Packaging waste statistics - Statistics Explained - Eurostat*. (n.d.). Retrieved 29 October 2025, from https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Packaging_waste_statistics
- Panieri, E., Baralic, K., Djukic-Cosic, D., Djordjevic, A. B., & Saso, L. (2022). PFAS Molecules: A Major Concern for the Human Health and the Environment. *Toxics 2022, Vol. 10, Page 44*, *10*(2), 44. <https://doi.org/10.3390/TOXICS10020044>
- Paper Packaging Is Recycled More Than Any Other Material - Two Sides*. (n.d.). Retrieved 29 October 2025, from <https://twosides.info/paper-packaging-is-recycled-more-than-any-other-material>
- Parry, S. J., & Aston, D. S. J. (2004). Migration of inorganic contaminants into dry food from packaging made from recycled paper and board. *Food Additives and Contaminants*, *21*(5), 506–511. <https://doi.org/10.1080/02652030410001677808>
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2015). Introduction to Spectrometry. *Cengage Learning*, 1–690.

<https://www.researchgate.net/publication/44372742> Introduction to spectroscopy Donald L Pavia Gary M Lampman George S Kriz and James R Vyvyan

Pawley, J. (1997). The Development of Field-Emission Scanning Electron Microscopy for Imaging Biological Surfaces. *SCANNING*, 19, 324–336.

Pivnenko, K., Eriksson, E., & Astrup, T. F. (2014). Waste paper for recycling: Overview and identification of potentially critical substances. *Waste Management*, 45, 134–142.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.028>

Pivnenko, K., Pedersen, G. A., Eriksson, E., & Astrup, T. F. (2015). Bisphenol A and its structural analogues in household waste paper. *Waste Management*, 44, 39–47.
<https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2015.07.017>

Powers, K., Warren, M., & W. Brown, R. (2013). Recycled Cardboard Comparison. *International Journal of Advanced Packaging Technology*, 1(1), 22–29.
<https://doi.org/10.23953/CLOUD.IJAPT.3>

Q150T ES Plus | Quorum Technologies. (n.d.). Retrieved 5 November 2025, from
<https://product.quorumtech.com/product/q150tes/>

Q150T S/E/ES Sample Preparation System Instruction Manual For technical and applications advice plus our on-line shop for spares and consumable parts visit www.quorumtech.com. (n.d.).

Rahman, M. M., Minhajul Islam, M. D., Ferdous, T., Hossen, M. N., & Sarwar Jahan, M. (2024). FRACTIONATION OF OLD CORRUGATED CONTAINERS FOR MANUFACTURE OF TEST LINER AND FLUTING PAPER. *CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY Cellulose Chem. Technol*, 58(2), 163–168.

Recycled paperboard food packaging is a manageable source of chemical contaminants | *Food Packaging Forum*. (n.d.). Retrieved 31 October 2025, from
<https://foodpackagingforum.org/news/recycled-paperboard-food-packaging-is-a-manageable-source-of-chemical-contaminants>

Robertson, G. L. (2016a). Food Packaging: Principles and Practice, Third Edition. In *Food Packaging: Principles and Practice, Third Edition*. <https://doi.org/10.1201/b21347>

Scheme of the apparatus for measuring the EDXRF spectrum. | *Download Scientific Diagram*. (n.d.). Retrieved 5 November 2025, from https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-the-apparatus-for-measuring-the-EDXRF-spectrum_fig1_268264113

- Schrenk, D., Bignami, M., Bodin, L., del Mazo, J., Grasl-Kraupp, B., Hogstrand, C., Hoogenboom, L., Leblanc, J. C., Nebbia, C. S., Nielsen, E., Ntzani, E., Petersen, A., Sand, S., Schwerdtle, T., Vleminckx, C., Wallace, H., Alexander, J., Goldbeck, C., Grob, K., ... Chipman, J. K. (2023). Update of the risk assessment of mineral oil hydrocarbons in food. *EFSA Journal*, 21(9). <https://doi.org/10.2903/J.EFSA.2023.8215>
- Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. (2011). *EFSA Journal*, 9(5). <https://doi.org/10.2903/J.EFSA.2011.2156>
- Soroka, W. . (1999). *Fundamentals of packaging technology*. 589. https://books.google.com/books/about/Fundamentals_of_Packaging_Technology.html?id=RvtGAAAAYAAJ
- Statistics | Eurostat*. (n.d.). Retrieved 29 October 2025, from https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/env_wasmun_custom_9635096/default/bar?lang=en
- Stuart, B. H. (2005). Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1–224. <https://doi.org/10.1002/0470011149>
- Suciu, N. A., Tiberto, F., Vasileiadis, S., Lamastra, L., & Trevisan, M. (2013). Recycled paper–paperboard for food contact materials: Contaminants suspected and migration into foods and food simulant. *Food Chemistry*, 141(4), 4146–4151. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2013.07.014>
- THE GLOBAL COMMITMENT 2022 PROGRESS REPORT / 2*. (n.d.).
- The recycling process - European Paper Recycling Council*. (n.d.). Retrieved 29 October 2025, from <https://www.paperforrecycling.eu/the-recycling-process/>
- Tikhomirova, E., Aleksandrov, D., Tofanica, B. M., & Mikhailidi, A. (2024). Evaluation of Recycled Paperboard Properties and Characteristics. *Applied Sciences 2024, Vol. 14, Page 1661*, 14(4), 1661. <https://doi.org/10.3390/APP14041661>
- Trier, X., Granby, K., & Christensen, J. H. (2011). Polyfluorinated surfactants (PFS) in paper and board coatings for food packaging. *Environmental Science and Pollution Research 2011 18:7*, 18(7), 1108–1120. <https://doi.org/10.1007/S11356-010-0439-3>
- Τέλος Ταφής Απορριμμάτων: Να γίνει πλήρως ανταποδοτικό για τους ΟΤΑ! - Greenpeace Ελλάδα*. (n.d.). Retrieved 30 October 2025, from

<https://www.greenpeace.org/greece/issues/perivallon/57035/telos-tafis-aporrimation-na-ginei-pliros-antapodotiko-gia-tous-oga/>

U.S. and EU Approaches to Defining and Evaluating Impurities and NIAS in Food Contact Materials | Food Safety. (n.d.). Retrieved 29 October 2025, from <https://www.food-safety.com/articles/6312-us-and-eu-approaches-to-defining-and-evaluating-impurities-and-nias-in-food-contact-materials>

Using Recycled Fiber Vs. Virgin Fibers - Challenges & Benefits | Pulmac. (n.d.). Retrieved 30 October 2025, from <https://pulmac.com/using-recycled-fiber-vs-virgin-fibers/>

Valduga, A. T., Gonçalves, I. L., Saorin Puton, B. M., de Lima Hennig, B., & Sousa de Brito, E. (2023). Anthraquinone as emerging contaminant: technological, toxicological, regulatory and analytical aspects. *Toxicological Research*, 40(1), 11. <https://doi.org/10.1007/S43188-023-00202-3>

Vápenka, L., Vavrouš, A., Votavová, L., Kejlová, K., Dobiáš, J., & Sosnovcová, J. (2016). Contaminants in the paper-based food packaging materials used in the Czech Republic. *Journal of Food and Nutrition Research*, 55(4), 361–373. <https://www.scopus.com/pages/publications/85005980681>

View of Swelling of Cellulosic Fibers in Aqueous Systems: A Review of Chemical and Mechanistic Factors. (n.d.). Retrieved 5 November 2025, from <https://ojs.bioresources.com/index.php/BRJ/article/view/23587/1279>

Votavová, L., Hanušová, K., Vápenka, L., Dobiáš, J., & Kvasnička, F. (2014). Occurrence of 2-Phenylphenol in food paper packages. *Central European Journal of Chemistry*, 12(11), 1162–1168. <https://doi.org/10.2478/S11532-014-0563-X/XML>

What is X-ray Fluorescence (XRF). (n.d.). Retrieved 4 November 2025, from <https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/energy-dispersive-x-ray-fluorescence-ed-xrf/what-is-x-ray-fluorescence-xrf/>

What is X-Ray Fluorescence (XRF) - Scimed. (n.d.). Retrieved 5 November 2025, from <https://www.scimed.co.uk/education/what-is-x-ray-fluorescence-xrf>

Γεώργιος Μαντάνης. (n.d.). *ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΞΥΛΟΥ ‘ΔΟΜΗ ΞΥΛΟΥ’*. Retrieved 3 November 2025, from www.teilar.gr/~mantanis

ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ Για μια περιβαλλοντικά, κοινωνικά, οικονομικά βιώσιμη διαχείριση. (n.d.). Retrieved 29 October 2025, from www.wwf.gr

Έρευνας, Μ., Πετρωμάτων, Ο. & Ηλιόπουλος, Ι., & Ξανθοπούλου, Δ. Β. (n.d.). *Μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών: Γεωεπιστήμες και Περιβάλλον Φθορισμομετρία Ακτίνων Χ X-ray fluorescence (XRF) ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΡΕΥΝΑΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ.*

Κουή, Μ., Κουί, Μ., Αβδελίδης, Ν., Avdelidis, Ν., Θεοδωρακέας, Π., Theodorakeas, Ρ., Χειλάκου, Ε., & Cheilakou, Ε. (2016). *Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση.* <http://repository.kallipos.gr/handle/11419/6175>

Νέα & Αρθρογραφία - ΣΥΝΔΕΣΜΟΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΥΛΙΚΩΝ & ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ. (n.d.). Retrieved 30 October 2025, from [https://www.pac.gr/blog.php?title=The%20new%20Circular%20Economy%20Action%20Plan%20\(CEAP\)&article=137](https://www.pac.gr/blog.php?title=The%20new%20Circular%20Economy%20Action%20Plan%20(CEAP)&article=137)

Ουσίες ανά και πολυφθοροαλκυλίου (PFAS) - ECHA. (n.d.). Retrieved 31 October 2025, from <https://echa.europa.eu/el/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas>

«Πληρώνω όσο πετάω» για μείωση του όγκου των απορριμμάτων - Δήμος Καρδίτσας. (n.d.). Retrieved 30 October 2025, from <https://dimoskarditsas.gov.gr/plirono-oso-petao-gia-meiosi-toy-ogkoy-ton-aporrimmaton/>

ΠΟΠ στην πράξη: Σημαντική πρόοδος στο πρόγραμμα «Πληρώνω Όσο Πετάω» στον Δήμο Χερσονήσου | Neakriti. (n.d.). Retrieved 30 October 2025, from https://www.neakriti.gr/kriti/irakleio/2140633_pop-stin-praxi-simantiki-proodos-sto-programma-plirono-oso-petao-ston-dimo

Το σχέδιο δράσης της ΕΕ για τη μετάβαση σε μια κυκλική οικονομία έως το 2050 | Θέματα | Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο. (n.d.). Retrieved 30 October 2025, from <https://www.europarl.europa.eu/topics/el/article/20210128STO96607/to-schedio-drasis-tis-ee-gia-ti-metavasi-se-mia-kukliki-oikonomia-eos-to-2050>