



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
Δ.Π.Μ.Σ. «ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ»

Ολοκληρωμένη Διαχείριση Οικιακών Λιγνοκυτταρινούχων Βιοαποβλήτων για την Παραγωγή Αιθανόλης Δεύτερης Γενιάς

Νικολέτα Κοντογιάννη

Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

«Μεταπτυχιακή Εργασία η οποία υποβάλλεται για
μερική εκπλήρωση
των απαιτήσεων για το Διεπιστημονικό-Διατμηματικό Δίπλωμα
Ειδίκευσης του Δ.Π.Μ.Σ. του Ε.Μ.Π.
«Περιβάλλον και Ανάπτυξη»

Αθήνα, Νοέμβριος 2016

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Μαρία Λοϊζίδου, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Επιτροπή Παρακολούθησης:

Καθηγήτρια Μ. Λοϊζίδου
Καθηγήτρια Αικ. Χαραλάμπους
Επισκέπτης Καθηγητής Χρ. Κορωναίος

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΚΑΙ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ

«Κύριοι, σκοτώστε τη μνήμη.
Ξεκινήστε απ' την αρχή.
Μονάχα έτσι μπορούμε να
ελπίσουμε σε
μια θαρραλέα ένταξή μας στους χρόνους
τους μελλοντικούς ενός κόσμου,
που θα γελάει κάποτε μαζί μας,
γιατί μας συγκινούσαν ιδιαίτερα οι νεκροί,
οι μουσικές και τὰ άστρα».
Μάνος Χατζιδάκις

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Ολοκληρωμένη διαχείριση οικιακών λιγνοκυτταρινούχων βιοαποβλήτων για την παραγωγή αιθανόλης δεύτερης γενιάς» εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Περιβάλλον και Ανάπτυξη».

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια της παρούσας διπλωματικής εργασίας κα. Μ. Λοϊζίδου για την ανάθεση αυτού του εξαιρετικά ενδιαφέροντος επιστημονικού θέματος, το οποίο μου άνοιξε νέους ορίζοντες όσον αφορά στα επιστημονικά μου ενδιαφέροντα.

Εν συνεχεία, θέλω να ευχαριστήσω το διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών Άγγελο Σωτηρόπουλο για τη στήριξη και την καθοδήγηση του καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε, εξαιτίας της οποίας έμαθα και τα περισσότερα πράγματα.

Θερμά, πραγματικά πολύ θερμά θέλω να ευχαριστήσω το προσωπικό του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας και συγκεκριμένα τις εξαιρετικές και ανεπανάληπτες Κατερίνα Βαλτά, Πωλίνα Δαμάλα, Χριστίνα Παπαδασκαλοπούλου, Βασιλική Πανάρετου, Μαρία Κασιδώνη και Jelica Novaković, για την ευγένεια, την γλυκύτητα και το άριστο κλίμα συνεργασίας.

Για τέλος, θέλω αρχικά να ευχαριστήσω τον πιο πιστό εξ αίματος συμπαραστάτη μου, τον εκ παιδικής ηλικίας συμπορευόμενο, αδερφό μου Βασίλη και τέλος-τέλος θέλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, τους φίλους μου, γιατί χωρίς την ευεργετική και συστηματική επίδραση της αγάπης τους δεν έχω ιδέα που θα βρισκόμουν, και συγκεκριμένα τη Βούλα, τη Νατάσα, τη Βάσω, τη Βάσια, τη Δέσποινα, τη Ναταλία, τη Σεμπένη, την Ξανθούλα, την Έλενα, τη Φωτεινή, τη Βαγγία, την Κατερίνα, το Θοδωρή, το Χρήστο, τη Θάλεια, τη Μαίρη, μα και όσους πέρασαν και έφυγαν και όσους ακολουθήσουν.

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα.....	i
Ευρετήριο Πινάκων	iii
Ευρετήριο Εικόνων.....	iii
Ευρετήριο Διαγραμμάτων.....	iv
Περίληψη.....	v
Abstract	vii
1 Νομοθεσία.....	1
1.1 Ευρωπαϊκή περιβαλλοντική πολιτική	1
Ιστορική αναδρομή	1
Σύγχρονη Ευρωπαϊκή Περιβαλλοντική Πολιτική	2
1.2 Αστικά στερεά απόβλητα	7
Κατηγοριοποίηση στερεών αποβλήτων.....	7
Ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο, η εφαρμογή στην Ελλάδα.....	9
1.3 Βιοαπόβλητα	12
Κατηγοριοποίηση βιοαποβλήτων	12
Ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο, η εφαρμογή στην Ελλάδα.....	14
1.4 Βιοκαύσιμα.....	18
Οδηγία 2009/28/EK.....	19
Οδηγία 2009/30/EK.....	20
Οδηγία 2015/1513/EK.....	21
Ενσωμάτωση Ευρωπαϊκής νομοθεσίας στο εθνικό δίκαιο.....	22
2.Βιοαιθανόλη.....	24
2.1 Μοριακή δομή και σύσταση βιομάζας	26
2.2 Τεχνολογίες παραγωγής βιοαιθανόλης	27
Προεπεξεργασία βιομάζας.....	30
Υδρόλυση.....	33
Ζύμωση.....	34
Στρατηγικές Υδρόλυσης και Ζύμωσης.....	35
2.3. Μονάδες παραγωγής βιοαιθανόλης από βιοαπόβλητα στην Ευρώπη.....	38
3. Μεθοδολογία	42
3.1 Εισαγωγή	42

3.2 Προέλευση, σύνθεση και ξήρανση βιοαποβλήτων	44
3.3 Άλεση και χειροδιαλογή προξηραμένων οικιακών ΒΑ	45
3.4 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός προξηραμένων οικιακών ΒΑ.....	46
3.4.1 Προσδιορισμός υγρασίας	47
3.4.2 Προσδιορισμός pH	48
3.4.3 Προσδιορισμός ολικών υδατοδιαλυτών στερεών	49
3.4.4 Προσδιορισμός Ολικών Αναγωγικών Σακχάρων (TRS)	51
3.4.5 Προσδιορισμός Ελεύθερης Γλυκόζης.....	54
3.4.6 Προσδιορισμός ολικού άμυλου	57
3.4.7 Προσδιορισμός κυτταρίνης.....	59
3.4.8 Προσδιορισμός Ημικυτταρίνης	61
3.5 Βιομετατροπή οικιακών βιοαποβλήτων προς αιθανόλη δεύτερης γενιάς	62
3.6 Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων μετά τη βιομετατροπή	71
4. Ανάλυση και επεξεργασία αποτελεσμάτων.....	73
4.1 Σύσταση προξηραμένων οικιακών βιοαποβλήτων.....	73
4.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του υποστρώματος και των ενζύμων στην ενζυματική υδρόλυση	73
4.2.1 Ολικά αναγωγικά σάκχαρα (TRS)	73
4.2.2 Ελεύθερη γλυκόζη	75
4.2.3 Κυτταρίνη	77
4.2.4 Ημικυτταρίνη	77
4.2.5 Ολικό άμυλο	78
4.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του υποστρώματος και των ενζύμων στη ζύμωση.....	79
4.3.1 Ολικά αναγωγικά σάκχαρα (TRS)	79
4.3.2 Ελεύθερη γλυκόζη	80
4.3.3 Κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και ολικό άμυλο	81
4.4 Παραγωγή αιθανόλης	81
5. Συζήτηση αποτελεσμάτων και συμπεράσματα	83
Βιβλιογραφία	85

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1 Αποδοτικότητα των πόρων – Οι διασυνδέσεις μεταξύ τομέων και πόρων και οι πρωτοβουλίες άσκησης πολιτικής της Ε.Ε. για την περίπτωση των αποβλήτων.	4
Πίνακας 2 Η ευρωπαϊκή νομοθεσία και η ενσωμάτωση της στο εθνικό δίκαιο αναφορικά με την ιεράρχηση της διαχείρισης των βιοαποβλήτων	17
Πίνακας 3: Ενεργειακό περιεχόμενο και εκπομπές CO ₂ διαφόρων καυσίμων	24
Πίνακας 4: Διαφοροποίηση κύκλων λειτουργίας της μονάδας παραγωγής αιθανόλης.....	63
Πίνακας 5: Διασύνδεση δειγματοληψίας με το στάδιο της διεργασίας και το χρόνο	72
Πίνακας 6: Σύσταση παρτίδων προξηραμένων οικιακών ΒΑ	73
Πίνακας 7: Παραγωγή αιθανόλης για διαφορετικούς συνδυασμούς στερεών και ενζύμων	82

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1: Λιγνοκυτταρινούχα υλικά: σύσταση των κύριων συστατικών τους.....	27
Εικόνα 2: Το ξηραντήριο Gaia GC-100	45
Εικόνα 3: Μύλος άλεσης AMA	45
Εικόνα 4: Άλεση και ταυτόχρονη χειροδιαλογή	46
Εικόνα 5: Ζυγός ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων.....	47
Εικόνα 6: Φούρνος ξήρανσης με ρεύμα αέρα	47
Εικόνα 7: Συσκευή ανάδευσης προς μέτρηση του pH.....	48
Εικόνα 8: Πεχάμετρο Mettler Toledo MPC227	49
Εικόνα 9: Υδατόλουτρο της εταιρείας Polyscience.....	49
Εικόνα 10: Συσκευή διάταξης διήθησης υπό κενό	50
Εικόνα 11: Στερεό υπόλειμμα προς ξήρανση	50
Εικόνα 12: Αντίδραση προσδιορισμού αναγωγικών σακχάρων με τη μέθοδο DNS	51
Εικόνα 13: Προσδιορισμός αναγωγικών σακχάρων με τη μέθοδο DNS	53
Εικόνα 14: Συσκευή ανάδευσης Vortex-Genie 2	53
Εικόνα 15: Φωτόμετρο Spectroquant Pharo 300 Merck	54
Εικόνα 16: Ενζυμική αλληλουχία αντιδράσεων προσδιορισμού γλυκόζης με τη μέθοδο GOD/PAP	55
Εικόνα 17: Προσδιορισμός ελεύθερης γλυκόζης με τη μέθοδο GOD/PAP	56
Εικόνα 18: Τα δείγματα στο παγόλουτρο κατά τον προσδιορισμό του αμύλου	58
Εικόνα 19: Φυγόκεντρος IEC/ Centra CL2	58
Εικόνα 20: Επωαστήρας Incubator Shaker ZHWY-211C	59
Εικόνα 21: Κλίβανος αποστείρωσης Sanyo Labo Autoclave MLS 3020	60
Εικόνα 22: Διάταξη απόσταξης	65
Εικόνα 23: Αλκοολόμετρο Gay-Lussac & Cartier.....	65
Εικόνα 24: Η επιμέρους μονάδα προεπεξεργασίας (100L)	69
Εικόνα 25: Ο ηλεκτρικός ατμοέβητας της πρότυπης μονάδας παραγωγής αιθανόλης.....	70
Εικόνα 26: Το λουτρό θέρμανσης/ψύξης	71

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Κατηγοριοποίηση στερεών αποβλήτων, σύμφωνα με το ΦΕΚ 174/Α/15-12-2015	7
Διάγραμμα 2: Κατηγοριοποίηση Αποβλήτων Αστικού Τύπου και ΑΣΑ	9
Διάγραμμα 3: Ιεράρχηση των δράσεων και επιλογών για τη διαχείριση στερεών αποβλήτων	10
Διάγραμμα 4: Η ενσωμάτωση του Ευρωπαϊκού δικαίου στο Εθνικό δίκαιο.	11
Διάγραμμα 5: Κατηγορίες προέλευσης & διακριτά ρεύματα παραγωγής των βιοαποβλήτων	14
Διάγραμμα 6: Τεχνολογίες παραγωγής βιοαιθανόλης.....	29
Διάγραμμα 7: Διάγραμμα ροής παραγωγής αιθανόλης από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα.....	30
Διάγραμμα 8: Διάγραμμα ροής παραγωγής αιθανόλης με την τεχνολογία αεριοποίησης.....	38
Διάγραμμα 9: Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας βιοαιθανόλης του έργου Perseo (Perseo process).....	41
Διάγραμμα 10: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας.....	43
Διάγραμμα 11: Καμπύλη αναφοράς γλυκόζης με τη μέθοδο DNS.....	52
Διάγραμμα 12: Καμπύλη αναφοράς με την ενζυμική μέθοδο GOD/PAP	56
Διάγραμμα 13: Καμπύλη αναφοράς ξυλόζης με τη μέθοδο DNS.....	62
Διάγραμμα 14: Διάγραμμα ροής μη ισοθερμοκρασιακής ταυτόχρονης σακχαροποίησης και ζύμωσης	64
Διάγραμμα 15: Έκλυση ολικών αναγωγικών σακχάρων για διαφορετικούς συνδυασμούς συγκέντρωσης στερεών και ενζύμων	74
Διάγραμμα 16: Έκλυση ελεύθερης γλυκόζης για διαφορετικούς συνδυασμούς συγκέντρωσης στερεών και ενζύμων	76
Διάγραμμα 17: Βιομετατροπή κυτταρίνης για διαφορετικούς συνδυασμούς συγκέντρωσης στερεών και ενζύμων	77
Διάγραμμα 18: Βιομετατροπή ημικυτταρίνης για διαφορετικούς συνδυασμούς συγκέντρωσης στερεών και ενζύμων	78
Διάγραμμα 19: Βιομετατροπή ολικού αμύλου για διαφορετικούς συνδυασμούς συγκέντρωσης στερεών και ενζύμων	78
Διάγραμμα 20: Εξέλιξη της συγκέντρωσης ολικών αναγωγικών σακχάρων κατά τη διάρκεια της ζύμωσης.....	80
Διάγραμμα 21: Εξέλιξη της συγκέντρωσης ελεύθερης γλυκόζης κατά τη διάρκεια της ζύμωσης	80

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μία διερεύνηση των κινητικών παραμέτρων βιομετατροπής προδιαλεγμένων και προξηραμένων οικιακών βιοαποβλήτων προς παραγωγή αιθανόλης δεύτερης γενιάς.

Η διεργασία που ακολουθήθηκε ήταν αυτή της μη ισοθερμοκρασιακής ταυτόχρονης σακχαροποίησης και ζύμωσης, διαλείποντος έργου και έλαβε χώρα στην πρότυπη μονάδα παραγωγής αιθανόλης, του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Η ανάπτυξη και κατασκευή της πρότυπης μονάδας παραγωγής αιθανόλης του ΕΜΠ υπάγονται στο πλαίσιο του προγράμματος με το ακρωνύμιο Waste2bio. Πιο συγκεκριμένα, έλαβαν χώρα τέσσερις κύκλοι λειτουργίας, σε καθέναν από τους οποίους χρησιμοποιήθηκε διαφορετική παρτίδα προδιαλεγμένων και προξηραμένων οικιακών ΒΑ.

Τα προξηραμένα οικιακά ΒΑ, αφού πρώτα αλέστηκαν, χαρακτηρίστηκαν με βάση τις εξής φυσικοχημικές παραμέτρους: την υγρασία, τα ολικά διαλυτά στερεά, τα ολικά αναγωγικά σάκχαρα, την ελεύθερη γλυκόζη, την κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και το ολικό άμυλο. Τα προξηραμένα οικιακά ΒΑ παρουσιάζουν μέση σύσταση 37,88 % w/w σε ολικά διαλυτά στερεά, 7,07 % w/w σε ολικά αναγωγικά σάκχαρα, 1,51 % w/w σε ελεύθερη γλυκόζη, 13,16 % w/w σε κυτταρίνη, 15,43 % w/w σε ημικυτταρίνη, 6,86 % w/w σε όλοιο άμυλο και 4,75 % w/w σε υγρασία.

Εν συνεχεία, έλαβαν χώρα οι τέσσερις κύκλοι παραγωγής αιθανόλης. Οι τέσσερις κύκλοι διαφοροποιούνται μεταξύ τους, όσον αφορά στη συγκέντρωση στερεών του υποστρώματος και στη συγκέντρωση των χρησιμοποιούμενων ενζύμων. Εξετάστηκαν δύο συγκεντρώσεις στερεών 35 και 60 % w/v και δύο συγκεντρώσεις ενζύμων 15 και 10 % w/w αντίστοιχα, οι οποίες διαρθρώνουν τους κύκλους λειτουργίας ως εξής: Κύκλος Α': 35% w/v και 15% w/w; Κύκλος Β': 35% w/v και 10% w/w; Κύκλος Γ': 60% w/v και 15% w/w; Κύκλος Δ': 60% w/v και 10% w/w.

Τα οικιακά ΒΑ, μετά την άλεση τους και το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό τους, αποστειρώθηκαν για 30 λεπτά, σε θερμοκρασία 120 °C και υδρολύθηκαν με τη χρήση δύο ενζύμων (Spirizyme Fuel HS; Cellic Ctec2, Novozymes) για πέντε ώρες. Το επόμενο στάδιο ήταν αυτό της ζύμωσης με προσθήκη σταθερής ποσότητας μαγιάς (10 mg/g ξηρού ΒΑ), της μαγιάς EthanolRed της εταιρείας Fermentis, για όλους τους κύκλους παραγωγής και για δεκαέξι ώρες.

Κατά τη διάρκεια της διεργασίας και για όλους τους κύκλους ελήθησαν πέντε δείγματα 2, 4, 6, 18 και 22 ώρες αντίστοιχα από την έναρξη της διεργασίας, στα οποία προσδιορίστηκαν τα αναφερθέντα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Στο τελευταίο από τα πέντε δείγματα προσδιορίστηκε επιπλέον η παραγωγή σε αιθανόλη, με τη μέθοδο της κλασματικής απόσταξης και η περιεκτικότητα σε αιθανόλη μετρήθηκε με αλκοολόμετρο Gay-Lussac & Cartier.

Τα μοτίβα υδρόλυσης και ζύμωσης, όπως αυτά μελετήθηκαν, από την εξέλιξη της συγκέντρωσης, για κάθε ένα χωριστά φυσικοχημικό χαρακτηριστικό, δεν παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις μεταξύ των κύκλων παραγωγής αιθανόλης.

Οι αποδόσεις σε αιθανόλη, που προέκυψαν με τη διεργασία της μη ισοθερμοκρασιακής ταυτόχρονης σακχαροποίησης και ζύμωσης διαλείποντος έργου, είναι 10,29 (Κύκλος Α'), 11,43 (Κύκλος Β') και 8,33 (Κύκλος Δ') % g/g ξηρού ΒΑ αντίστοιχα.

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας έρευνας με άλλες έρευνες, προκύπτει πως η διεργασία της μη ισοθερμοκρασιακής ταυτόχρονης σακχαροποίησης και ζύμωσης διαλείποντος έργου, με προεπεξεργασία στους 120 °C για 30 λεπτά, χωρίς τη χρήση οξέος, και διάρκεια υδρόλυσης και ζύμωσης, πέντε και δεκαέξι ώρες αντίστοιχα, είναι εξίσου αποτελεσματική.

Abstract

This thesis realizes experimental research regarding the kinetic parameters of bioconversion of predried and source separated household biowaste, towards second generation ethanol.

The process followed was batch non isothermal simultaneous saccharification and fermentation (NSSF). The experiment was set up at the pilot-scale unit of ethanol production, at the school of Chemical engineering (National Technical University of Athens).

The predried household biowaste was grinded and characterized according to its content in total soluble solids, total reducing sugars, free glucose, cellulose, hemicellulose, total starch and moisture.

The particular aim of this thesis was to assess ethanol yield at several initial solid and enzyme loadings. In detail, two loading states of initial solids and enzymes, i.e 35% and 60% w/v and 15% and 10% w/w respectively, were examined, which constitute the four following different runs. Run A: 35% w/v and 15% w/w; Run B: 35% w/v and 10% w/w; Run C: 60% w/v and 15% w/w; Run D: 60% w/v and 10% w/w.

The predried household biowaste was: grinded; sterilized (30 min at 120°C); hydrolysed (5 hr) by the use of two enzymes (Spirizyme Fuel HS; Cellic Ctec2, Novozymes); and finally fermented (16 hr) at a constant yeast concentration throughout the different runs.

During the process, five samples were withdrawn specifically at 2 h, 4 h, 6 h, 18 h and 22 h from the onset. For each sample the same as aforementioned physicochemical parameters were again determined. Regarding the final sample (22h) of each run the ethanol production was additionally determined through distillation.

Both the hydrolysis and the fermentation patterns didn't present any distinctive differentiations throughout the different runs of the procedure.

The ethanol yields that were achieved through the process of batch non isothermal simultaneous saccharification and fermentation at the present study were 10,29% g/g dried biowaste (Run A), 11,43% g/g dried biowaste (Run B) and 8,33% g/g dried biowaste (Run D) respectively.

The process of batch non isothermal simultaneous saccharification and fermentation as applied in the present study seems to be equally efficient compared to literature.

1.1 Ευρωπαϊκή περιβαλλοντική πολιτική

Ιστορική αναδρομή

Η διαμόρφωση της κοινοτικής περιβαλλοντικής πολιτικής συντελέστηκε σταδιακά τις τελευταίες δεκαετίες. Η συντομία όμως του χρονικού διαστήματος εντός του οποίου αναπτύχθηκε, χαρακτηρίζεται από την ανάπτυξη μιας έντονης δυναμικής μέσα σ' ένα αμφίρροπο θεσμικό και πολιτικό περιβάλλον. Η δυναμική που αναπτύχθηκε και η πορεία που διανύθηκε είχε ως πρωταρχικό στόχο την αποφυγή δημιουργίας προσκομμάτων στον ανταγωνισμό και την ομαλή λειτουργία της αγοράς, παρά την προστασία του περιβάλλοντος. Η απουσία μνείας για το περιβάλλον στο κείμενο της Συνθήκης της Ρώμης του 1957, της ιδρυτικής, δηλαδή, συνθήκης της Ευρωπαϊκής Οικονομικής Κοινότητας (Ε.Ο.Κ.) και της Ευρωπαϊκής Κοινότητας Ατομικής Ενέργειας (ΕΥΡΑΤΟΜ), συνετέλεσε στη «γέννηση» της κοινοτικής περιβαλλοντικής πολιτικής ως εξαρτήματος της πολιτικής του ανταγωνισμού, για να οδηγήσει μέσα από μια σειρά προόδων, δυσκολιών και παλινδρομήσεων στην παρούσα κατάσταση, όπου η κοινοτική περιβαλλοντική νομοθεσία καλύπτει το σύνολο σχεδόν των περιβαλλοντικών θεμάτων, με ζητούμενο πλέον την επιτυχή ενσωμάτωση της στις άλλες κοινοτικές πολιτικές (Αγγελάκης, 2010). Το θεσμικό πλαίσιο εντός του οποίου αναπτύχθηκε ήταν τα επτά πολυετή Προγράμματα Δράσης για το Περιβάλλον. Το πρώτο θεσπίστηκε το 1973, ενώ το τρέχον έβδομο πρόγραμμα θα ισχύει έως το 2020.

Κατά τη διάρκεια αυτών των χρόνων η κοινοτική περιβαλλοντική νομοθεσία αυξήθηκε εκθετικά καλύπτοντας ολοένα και περισσότερα θεματικά πεδία, αυξάνοντας το ρόλο που διαδραματίζει η Κοινότητα στην ανάπτυξη περιβαλλοντικής πολιτικής σε επίπεδο κρατών-μελών.

Η συμβολή της Ευρωπαϊκής Κοινότητας στη διατήρηση και προστασία του περιβάλλοντος καταγράφεται με αξιοσημείωτη καθυστέρηση σε σχέση με την ιδρυτική πράξη του θεσμού, μόλις το 1972, χρονιά ιδιαίτερα σημαντική για το περιβάλλον για τους ακόλουθους λόγους:

- Παγκόσμια Συνδιάσκεψη για το Περιβάλλον στη Στοκχόλμη, τα πορίσματα της οποίας υιοθετούνται από τη Σύνοδο Κορυφής της Ευρωπαϊκής Κοινότητας που διεξήχθη στο Παρίσι λίγους μήνες αργότερα και οδήγησε στην έγκριση από τα κράτη-μέλη του Πρώτου Προγράμματος Δράσης για το Περιβάλλον (1973-1977) ένα χρόνο μετά.
- Έκδοση του βιβλίου «Τα όρια της ανάπτυξης», όπου τίθεται σε αμφισβήτηση η δυνατότητα συνεχούς οικονομικής μεγέθυνσης σε έναν κόσμο πεπερασμένων φυσικών πόρων.

Το 1987, δεκαπέντε χρόνια μετά τη Διάσκεψη Κορυφής που διεξήχθη στο Παρίσι και με τη ψήφιση της Ενιαίας Ευρωπαϊκής Πράξης (ΕΕΠ), τα κράτη-μέλη αποφάσισαν την τροποποίηση της Συνθήκης της Ρώμης και η περιβαλλοντική πολιτική ενσωματώθηκε με την Ενιαία Πράξη στη Συνθήκη.

Με τη συμπλήρωση της Ενιαίας Πράξης από τη Συνθήκη του Μάαστριχτ (1992) με την οποία ιδρύθηκε η Ευρωπαϊκή Ένωση, το περιβάλλον γίνεται κοινοτική πολιτική. Στη Συνθήκη αυτή επισημαίνεται η ανάγκη συνδυασμού των στόχων της ενιαίας εσωτερικής αγοράς με την περιβαλλοντική προστασία και αναγνωρίζεται το γεγονός ότι οι φυσικοί πόροι συνιστούν τη βάση και τα όρια της οικονομικής ανάπτυξης. Με τη Συνθήκη του Άμστερνταμ που ακολούθησε το 1997, επιβλήθηκε η εξασφάλιση υψηλής περιβαλλοντικής προστασίας, η αιεφόρος ανάπτυξη αναγορεύτηκε σε θεμελιώδη αρχή της Ευρωπαϊκής Ένωσης και προβλέφθηκε ρητά η ένταξη του περιβάλλοντος στον καθορισμό και στην εφαρμογή και των λοιπών κοινοτικών πολιτικών (αρχή της ενσωμάτωσης) (Αγγελάκης, 2010).

Σύγχρονη Ευρωπαϊκή Περιβαλλοντική Πολιτική

Οι Ευρωπαϊκές Οικονομίες εξαρτώνται έντονα από τους φυσικούς πόρους, με αποτέλεσμα αν διατηρηθούν οι σημερινοί τρόποι χρήσης τους, να συνεχιστεί η υποβάθμιση και η εξάντληση των εν λόγω πόρων, καθώς και η παραγωγή αποβλήτων. Αυτή τη στιγμή, κάθε χρόνο χρησιμοποιούνται στην Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) περίπου 16 τόνοι υλικών κατά κεφαλήν, από τους οποίους οι 10 τόνοι αντιστοιχούν στο υλικό απόθεμα (υποδομές, στέγαση, διαρκή αγαθά), ενώ 6 τόνοι διαφεύγουν από την οικονομία με τη μορφή αποβλήτων. Το 2011, το 37% των αποβλήτων απορριπτόταν σε χωματερές, το 23% αποτεφρωνόταν και ποσοστό λίγο μικρότερο από 40% υφίστατο ανάκτηση, ανακύκλωση ή επαναχρησιμοποίηση. Η περιβαλλοντική ανησυχία η οποία συνίσταται στην ορθολογική χρήση των πόρων εκφέρεται έμπρακτα μέσω των πλέον πρόσφατων Προγραμμάτων Δράσης για το Περιβάλλον, το 6^ο και το 7^ο Πρόγραμμα Δράσης για το Περιβάλλον (Stoerring, 2016).

Πιο συγκεκριμένα, το 6^ο ΠΔΠ με τον τίτλο «Περιβάλλον 2010-Το μέλλον μας, η επιλογή μας», το οποίο αποτέλεσε το πλαίσιο της κοινοτικής περιβαλλοντικής πολιτικής για τη χρονική περίοδο 2003 έως το 2012 αναγνωρίζει τη διαχείριση των φυσικών πόρων και των αποβλήτων, ως τον έναν από τους τέσσερεις τομείς προτεραιότητας τους οποίους καθορίζει. (Αγγελάκης, 2010) Με τη σειρά του το 7^ο ΠΔΠ με τον τίτλο «η Ευημερία εντός των ορίων του πλανήτη μας», το οποίο αποτελεί το πλαίσιο της κοινοτικής περιβαλλοντικής πολιτικής για τη χρονική περίοδο 2013-20, αναγνωρίζει ως έναν από τους τρεις τομείς προτεραιότητας που καθορίζει, την ενδυνάμωση της ανάπτυξης χαμηλών επιπέδων ανθρακούχων εκπομπών και αποδοτικής χρήσης των πόρων, απαιτώντας, μεταξύ των άλλων, μειώσεις του περιβαλλοντικού αντίκτυπου της κατανάλωσης, συμπεριλαμβανομένων και θεμάτων, όπως η μείωση των αποβλήτων τροφίμων και η αιεφόρος χρήση της βιομάζας (7ο ΠΔΠ, 2013). Η ανάδειξη της αποδοτικής χρήσης των πόρων ως κομβική πρωτοβουλία του 7^{ου} ΠΔΠ συμπλέει ιδανικά με το «Χάρτη Πορείας για μια αποδοτική, από πλευράς πόρων, Ευρώπη», ο οποίος αποτελεί τμήμα της εμβληματικής πρωτοβουλίας «Μια Ευρώπη που χρησιμοποιεί αποτελεσματικά τους πόρους της».

Ο «Χάρτης πορείας για μια αποδοτική, από πλευράς πόρων, Ευρώπη», έχει ως βασικό του στόχο τη μετατόπιση προς τη βιώσιμη ανάπτυξη μέσω μιας οικονομίας που να χρησιμοποιεί αποδοτικά τους πόρους της. Τα απόβλητα αντιμετωπίζονται ισότιμα ως πόρος «πλάι» στα ορυκτά καύσιμα, τα υλικά και τα ορυκτά, το νερό, τον ατμοσφαιρικό αέρα, τη γη, το έδαφος,

τη βιοποικιλότητα και τους θαλάσσιους πόρους και μάλιστα παρέχεται και πλαίσιο σχετικά με τις διασυνδέσεις και αλληλεξαρτήσεις των ασκούμενων πολιτικών, έτσι ώστε οι μελλοντικές δράσεις να σχεδιαστούν με τέτοιο τρόπο, ώστε να εφαρμοστούν συνεκτικά (Ανακοίνωση της Επιτροπής, COM(2011)571 final).

Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι διασυνδέσεις μεταξύ τομέων και πόρων για τα απόβλητα, καθώς οι συγκεκριμένες αλληλεξαρτήσεις άπτονται του θεωρητικού αντικειμένου της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Πίνακας 1: Αποδοτικότητα των πόρων – Οι διασυνδέσεις μεταξύ τομέων και πόρων και οι πρωτοβουλίες άσκησης πολιτικής της Ε.Ε. για την περίπτωση των αποβλήτων.
 Πηγή: (Ανακοίνωση της Επιτροπής, COM(2011)571 final)

Πόρος/τομέας	Ορυκτά καύσιμα	Γη	Απόβλητα	Πρωτοβουλίες πολιτικής της ΕΕ
Κυκλική οικονομία	Περιορισμός, επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση, υποκατάσταση, διαφύλαξη, εκτίμηση της αξίας			Αναθεώρηση της βιώσιμης κατανάλωσης και παραγωγής (2012)
Ενέργεια	Περιορισμός της χρήσης ορυκτών καυσίμων μέσω: - της αύξησης της ενεργειακής αποδοτικότητας (20% μέχρι το 2020) - της υποκατάστασης τους από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ΑΠΕ) (20% μέχρι το 2020 και 10% στις μεταφορές)	-Περιορισμός της δέσμευσης γης για την παραγωγή βιοκαυσίμων -Βελτιστοποίηση των ενεργειακών υποδομών	-Διασφάλιση της ανάκτησης ενέργειας από μη ανακυκλώσιμα απόβλητα -Περιορισμός της έντασης ενέργειας στην επεξεργασία αποβλήτων -Αύξηση της χρήσης βιοαποδομήσιμων αποβλήτων για την παραγωγή βιοενέργειας και βιοπροϊόντων	-Ενέργεια 2020: Μία στρατηγική για ανταγωνιστική, βιώσιμη και ασφαλή ενέργεια (2011) -Στρατηγικό σχέδιο ενεργειακών τεχνολογιών για την Ευρώπη -Προτεραιότητες για την ενεργειακή υποδομή για το 2020 και μετέπειτα-Προσχέδιο για ενοποιημένο ευρωπαϊκό ενεργειακό δίκτυο (2011) -Ευρωπαϊκό πρόγραμμα ενεργειακής απόδοσης (2011) -Αναθεώρηση της οδηγίας για τη φορολογία της ενέργειας (2011) -Δέσμη μέτρων για τις υποδομές στον τομέα της ενέργειας (2011) -Ενεργειακός χάρτης πορείας 2050 (2011) -Ευφυή δίκτυα (2011) -Ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού και διεθνής συνεργασία (2011)

<p>Τρόφιμα</p> <ul style="list-style-type: none"> -Περιορισμός της χρήσης ορυκτών καυσίμων μέσω της βελτίωσης της ενεργειακής απόδοσης της παραγωγής τροφίμων -Αποφυγή δυσμενών επιπτώσεων από την υποκατάσταση των ορυκτών καυσίμων με βιοκαύσιμα 	<ul style="list-style-type: none"> -Βελτιστοποίηση των χρήσεων γης ούτως ώστε να είναι συμβατές με άλλες χρήσεις -Χρήση δεσμευμένου γόνιμου εδάφους για γεωργικούς σκοπούς -Περιορισμός της δέσμευσης γης (π.χ. μέσω της βέλτιστης πρόσληψης ζωικών πρωτεϊνών) 	<ul style="list-style-type: none"> -Περιορισμός των αποβλήτων τροφίμων -Χρήση ανακυκλώσιμων/βιοαποδομήσιμων συσκευασιών -Ανάπτυξη της λιπασματοποίησης των βιοαποβλήτων 	<ul style="list-style-type: none"> -Μεταρρύθμιση της Κοινής Γεωργικής Πολιτικής (2011) -Πρόταση για σύμπραξη καινοτομίας με αντικείμενο τη γεωργική παραγωγικότητα και βιωσιμότητα (2011) -Ανακοίνωση για τα βιώσιμα τρόφιμα (2013)
<p>Κινητικότητα</p> <ul style="list-style-type: none"> -Περιορισμός της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα μέσω της βελτίωσης της απόδοσης των καυσίμων, της χρήσης ενέργειας ΑΠΕ, της σταδιακής κατάργησης των αυτοκινήτων που κινούνται με συμβατικά καύσιμα στις πόλεις μέχρι το 2050, της βελτίωσης της εφοδιαστικής των πολυτροπικών μεταφορών, των δικτύων μεταφορών, καθώς και μέσω της χρήσης αποδοτικότερων οχημάτων 	<ul style="list-style-type: none"> -Ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων των υποδομών των μεταφορών στον κατακερματισμό της γης 	<ul style="list-style-type: none"> -Εξασφάλιση της αποδοτικής επαναχρησιμοποίησης και ανακύκλωσης των οχημάτων (85-95%) και των πλοίων στο τέλος του κύκλου ζωής 	<ul style="list-style-type: none"> -Λευκή Βίβλος σχετικά με το μέλλον των μεταφορών (2011) -Αναθεώρηση των Διευρωπαϊκών Δικτύων Μεταφορών (2011) -Στρατηγικό σχέδιο για τις τεχνολογίες μεταφορών

<p>Πρωτοβουλίες πολιτικής της ΕΕ</p>	<p>Πλαίσιο κρατικών ενισχύσεων (2013); Οδηγία ποιότητας καυσίμων;κ.τ.λ.</p>	<p>-Ανακοίνωση για τις χρήσεις γης (2014) -Ανακοίνωση για τις χρήσεις γης, τις αλλαγές στη χρήση γης και τη δασοπονία όσον αφορά τις δεσμεύσεις της ΕΕ για την κλιματική αλλαγή</p>	<p>Επανεξέταση των στόχων για την πρόληψη, την επαναχρησιμοποίηση, την ανακύκλωση και την ταφή των αποβλήτων</p>	<p>-Χάρτης πορείας για μια αποδοτική, από πλευράς πόρων, Ευρώπη -Πολυετές δημοσιονομικό πλαίσιο 2014-2020 -Πολιτική συνοχής μετά το 2013 (2011) [REGIO] -Σχέδιο δράσης για μια βιώσιμη βιοοικονομία μέχρι το 2020 (2011) -Σχέδιο δράσης για την οικολογική καινοτομία (2011) -Ορίζοντας 2020 της ΕΕ (2011) -Επανεξέταση της οδηγίας για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων</p>
---	---	---	--	---

1.2 Αστικά στερεά απόβλητα

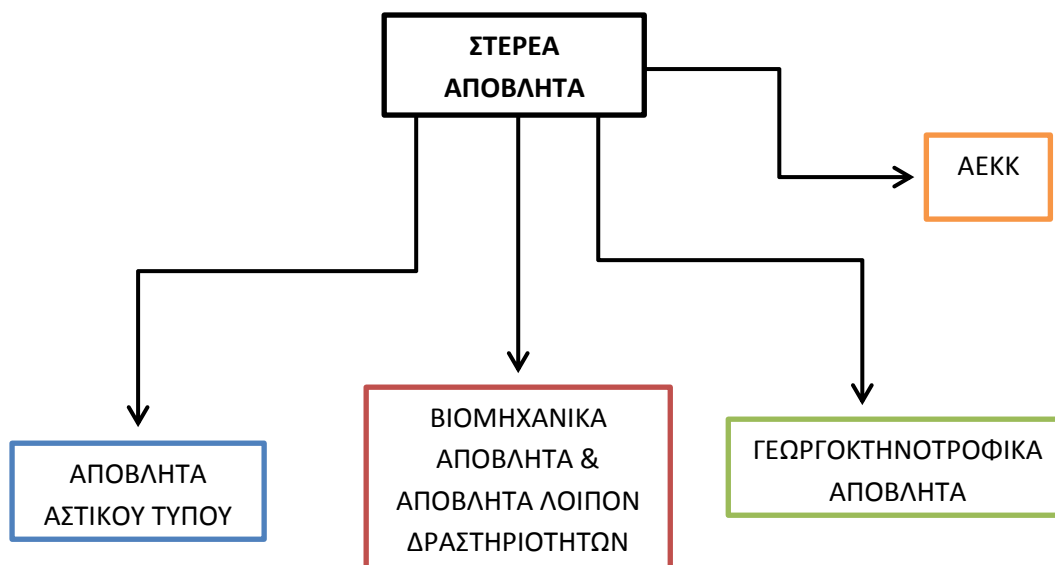
Κατηγοριοποίηση στερεών αποβλήτων

Τα στερεά απόβλητα είναι μια ευρεία κατηγορία αποβλήτων, γεγονός το οποίο επιτάσσει την οριοθέτηση τους, ώστε η ακολουθούμενη αναφορά στο νομοθετικό πλαίσιο το οποίο διέπει τη διαχείριση τους, να είναι στοχευμένη και σύμφωνη με το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τα διάφορα είδη αποβλήτων ομαδοποιούνται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες κατά προέλευση και συναφή σύσταση, τις εξής:

- τα Απόβλητα Αστικού Τύπου,
- τα Βιομηχανικά Απόβλητα & τα απόβλητα λοιπών δραστηριοτήτων,
- τα Απόβλητα Εκσκαφών, Κατασκευών και Κατεδαφίσεων (ΑΕΚΚ) και
- τα Γεωργοκτηνοτροφικά Απόβλητα,

όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 1, που ακολουθεί (ΠΥΣ 49/15, ΦΕΚ 174/Α/ 15.12.15).



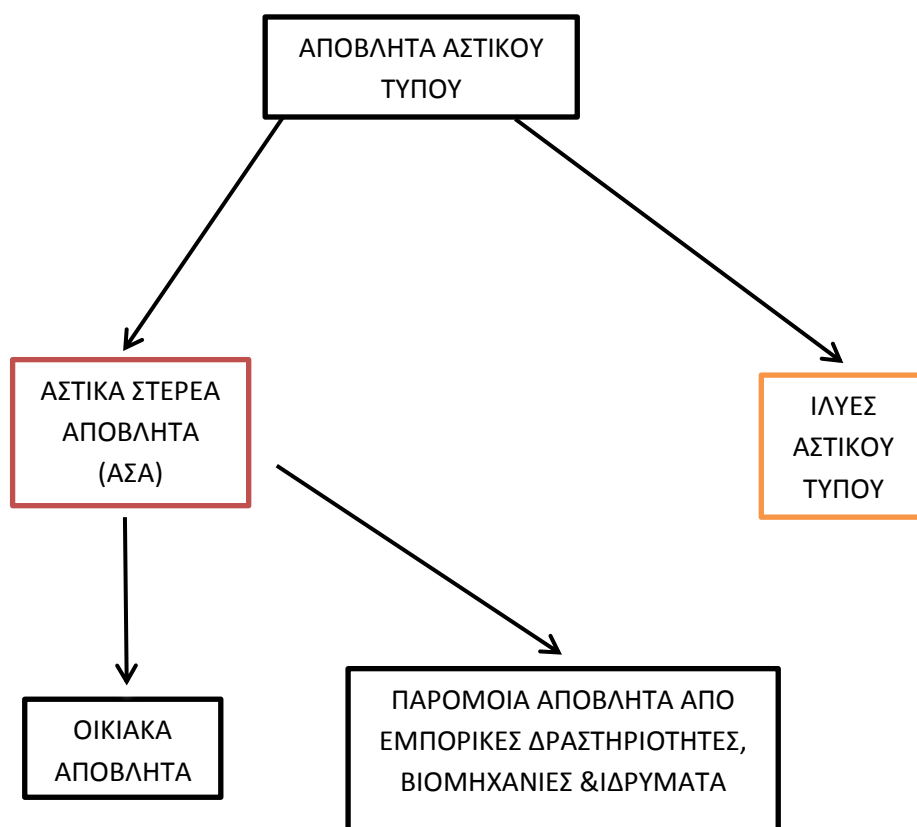
Διάγραμμα 1: Κατηγοριοποίηση στερεών αποβλήτων, σύμφωνα με το ΦΕΚ 174/Α/15-12-2015
Πηγή: (ΠΥΣ 49/15, ΦΕΚ 174/Α/ 15.12.15)

Σύμφωνα με το ίδιο ΦΕΚ, καθώς φαίνεται και στο Διάγραμμα 2 που ακολουθεί, τα Απόβλητα Αστικού Τύπου διακρίνονται σε:

- Αστικά Στερεά Απόβλητα ,
- και
- Ιλύες αστικού τύπου.

Σύμφωνα, επιπλέον, με τον Ευρωπαϊκό Κατάλογο Αποβλήτων (Ε.Κ.Α.), τα Αστικά Στερεά Απόβλητα χωρίζονται σε δύο μεγάλες υποκατηγορίες, τα οικιακά απόβλητα και τα παρόμοια, με αυτά, απόβλητα από εμπορικές δραστηριότητες, βιομηχανίες και ιδρύματα.

Στο ρεύμα των ΑΣΑ περιλαμβάνονται τα απόβλητα συσκευασιών, τα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ) οικιακής προέλευσης, καθώς και οι μικρές ποσότητες επικίνδυνων αποβλήτων (ΜΠΕΑ), στις οποίες συμπεριλαμβάνονται μεταξύ άλλων τα απόβλητα φορητών ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών (ΗΣ&Σ), οι λαμπτήρες φθορισμού, τα αποσυρόμενα φάρμακα, τα μελανοδοχεία και διάφορα απορρυπατικά προϊόντα (μαζί με τη συσκευασία τους) που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό , την απολύμανση και τη συντήρηση των νοικοκυριών (Απόφαση 2014/955/ΕΕ, ΕΕ L 370 της 30.12.2014; ΠΥΣ 49/15, ΦΕΚ 174/Α/ 15.12.15).

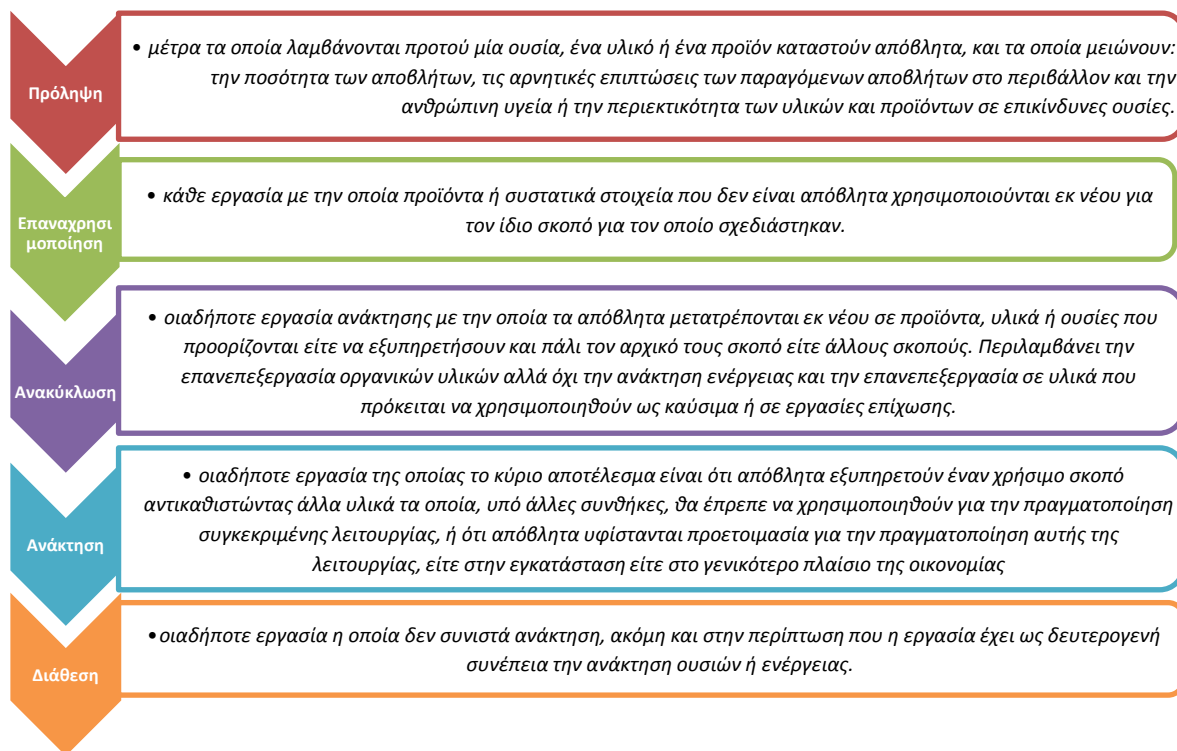


Διάγραμμα 2: Κατηγοριοποίηση Αποβλήτων Αστικού Τύπου και ΑΣΑ
 Πηγή: (Απόφαση 2014/955/ΕΕ, ΕΕ L 370 της 30.12.2014)

Ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο, η εφαρμογή στην Ελλάδα

Το γενικό πλαίσιο διαχείρισης των στερεών αποβλήτων, επόμενα και των ΑΣΑ, διαμορφώνεται με την **Οδηγία-Πλαίσιο για τα Απόβλητα**, την **Οδηγία 2008/98/ΕΚ**. Σύμφωνα με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ (Άρθρο 4) ορίζεται η «**ιεράρχηση των αποβλήτων**», η οποία κατατάσσει τις επιλογές διαχείρισης των αποβλήτων ανάλογα με το τι είναι καλύτερο για το περιβάλλον. Δίνει προτεραιότητα στην πρόληψη της δημιουργίας αποβλήτων ως τη βέλτιστη λύση και ακολουθούν η προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση, η ανακύκλωση, η ανάκτηση και τέλος η διάθεση (ΧΥΤΑ) (Οδηγία 2008/98/ΕΚ, ΕΕ L 312 της 22.11.2008).

Η «**ιεράρχηση των αποβλήτων**», συνοδευόμενη από την αποσαφήνιση των όρων πρόληψη δημιουργίας αποβλήτων, επαναχρησιμοποίηση, ανακύκλωση, ανάκτηση και διάθεση παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 3, που ακολουθεί:



Διάγραμμα 3: Ιεράρχηση των δράσεων και επιλογών για τη διαχείριση στερεών αποβλήτων
 Πηγή: (Οδηγία 2008/98/ΕΚ, ΕΕ L 312 της 22.11.2008; Όρλη, 2014)

Η Ευρωπαϊκή νομοθεσία για τον τομέα των στερεών αποβλήτων μπορεί να διακριθεί στις εξής ομάδες:

(α) στην **Ευρωπαϊκή Νομοθεσία Πλαίσιο** για τα στερεά απόβλητα στην οποία περιλαμβάνονται:

- ✓ η **Οδηγία 2008/98/ΕΚ** για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών,
- ✓ η **Απόφαση 2000/532/ΕΚ** για τη θέσπιση καταλόγου αποβλήτων και
- ✓ ο **Κανονισμός 1013/2006** για τις μεταφορές αποβλήτων,

(β) στην **Ευρωπαϊκή Νομοθεσία αναφορικά με τις εργασίες διαχείρισης των αποβλήτων** στην οποία περιλαμβάνονται:

- ✓ η **Οδηγία 1999/31/ΕΚ** περί υγειονομικής ταφής αποβλήτων,
- ✓ η **Οδηγία 2000/76/ΕΚ** σχετικά με την αποτέφρωση των αποβλήτων και
- ✓ η **Οδηγία 2000/59/ΕΚ** σχετικά με τις λιμενικές εγκαταστάσεις παραλαβής αποβλήτων πλοίου και καταλοίπων φορτίου και

(γ) στην **Ευρωπαϊκή Νομοθεσία για τις ειδικές ροές αποβλήτων** στην οποία περιλαμβάνονται:

- ✓ η **Οδηγία 1994/62/ΕΚ** για τις συσκευασίες και τα απορρίμματα συσκευασίας,

- ✓ η **Οδηγία 2002/96/ΕΚ** για τη διαχείριση των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού
- η **Οδηγία 2002/95/ΕΚ** αναφορικά με τον περιορισμό της χρήσης ορισμένων επικίνδυνων ουσιών σε είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού,
- ✓ η **Οδηγία 2006/66/ΕΚ** σχετικά με τις ηλεκτρικές στήλες και τους συσσωρευτές και τα απόβλητα ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών και
- ✓ η **Οδηγία 86/278/ΕΟΚ** για τη διαχείριση και τη διάθεση της παραγόμενης ιλύος (Ε.Μ.Π. κ.ά., 2011).

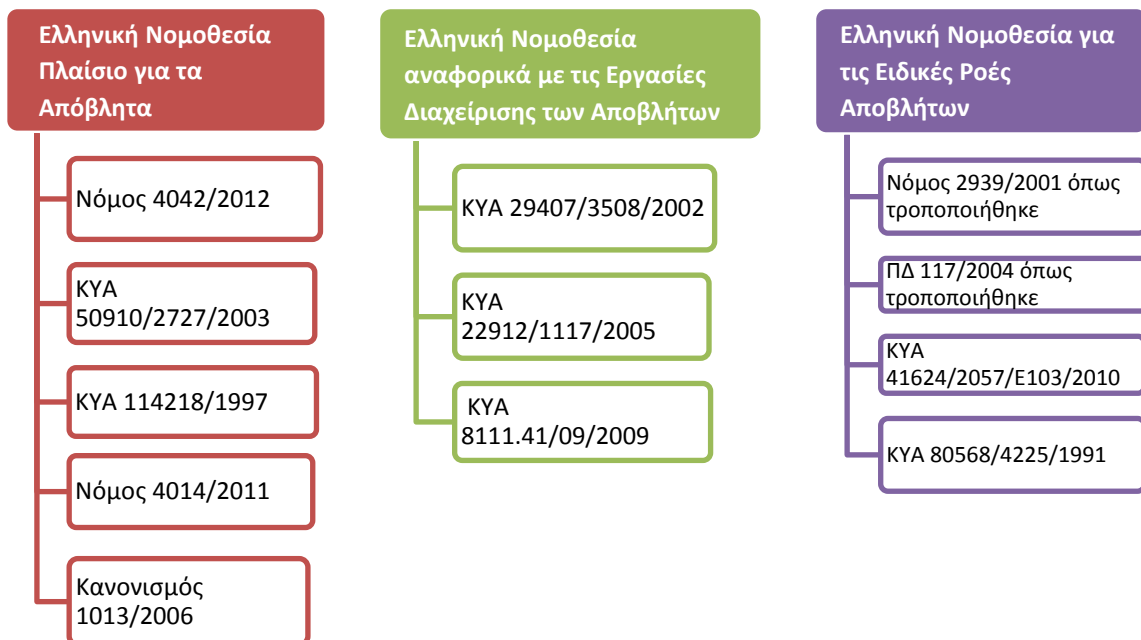
Εναρμόνιση της Εθνικής με την Ευρωπαϊκή νομοθεσία

Κατ' αντιστοιχία με την ταξινόμηση της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας, η Ελληνική νομοθεσία για τα στερεά απόβλητα περιλαμβάνει:

(α) τη **Νομοθεσία Πλαίσιο για τα Απόβλητα**,

(β) τη **Νομοθεσία αναφορικά με τις Εργασίες Διαχείρισης των Αποβλήτων** και

(γ) τη **Νομοθεσία για τις Ειδικές Ροές Αποβλήτων**



Διάγραμμα 4: Η ενσωμάτωση του Ευρωπαϊκού δικαίου στο Εθνικό δίκαιο.

Πηγή: (Ε.Μ.Π. κ.ά., 2011; Όρλη, 2014)

1.3 Βιοαπόβλητα

Κατηγοριοποίηση βιοαποβλήτων

Στην Εθνική, αλλά και Ευρωπαϊκή νομοθεσία ως **απόβλητο** ορίζεται *κάθε ουσία ή αντικείμενο το οποίο ο κάτοχός του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει* (Οδηγία 2008/98/ΕΚ, ΕΕ L 312 της 22.11.2008). Επίσης, στην «**Οδηγία 1999/31/ΕΚ** του Συμβουλίου περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων», ως **βιοαποδομήσιμα απόβλητα** ορίζονται εκείνα τα απόβλητα που είναι σε θέση να υποστούν αναερόβια ή αερόβια αποσύνθεση, όπως είναι τα απόβλητα τροφών και κηπουρικής, το χαρτί και το χαρτόνι (Οδηγία 1999/31/ΕΚ, ΕΕ L 182 της 16.7.1999). Τέλος, στην Οδηγία 2008/98/ΕΚ αναφέρονται τα **βιολογικά απόβλητα ή βιοαπόβλητα** ως τα βιοαποδομήσιμα απόβλητα κήπων και πάρκων, τα απορρίμματα τροφών και μαγειρειών από σπίτια, εστιατόρια, εγκαταστάσεις ομαδικής εστίασης και χώρους πωλήσεων λιανικής και τα συναφή απόβλητα από εγκαταστάσεις μεταποίησης τροφίμων (Οδηγία 2008/98/ΕΚ, ΕΕ L 312 της 22.11.2008).

Με βάση τον *Οδηγό Εφαρμογής Προγραμμάτων Διαλογή στη Πηγή και Συστημάτων Διαχείρισης των Βιοαποβλήτων* (ΥΠΕΚΑ, 2012), τα βιοαπόβλητα είναι δυνατό να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους:

- Τα οικιακά βιοαπόβλητα,
- Τα εμπορικά βιοαπόβλητα και
- Τα βιομηχανικά βιοαπόβλητα

Αναλυτικότερα:

(1) Τα **οικιακά απόβλητα** αποτελούν το οργανικό κλάσμα των βιοαποδομήσιμων αποβλήτων τα οποία δημιουργούνται στις οικίες (ή/και σε δημόσιους χώρους στην περίπτωση των αποβλήτων κήπου) και περιλαμβάνουν τις εξής υποκατηγορίες:

• **Απόβλητα τροφών:** Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τρόφιμα που απορρίπτονται γιατί δεν χρησιμοποιήθηκαν καθόλου ή χρησιμοποιήθηκαν εν μέρει κατά την παρασκευή γευμάτων εντός των οικιών. Επίσης περιλαμβάνει τις ποσότητες φρέσκων φρούτων και λαχανικών που απορρίφθηκαν.

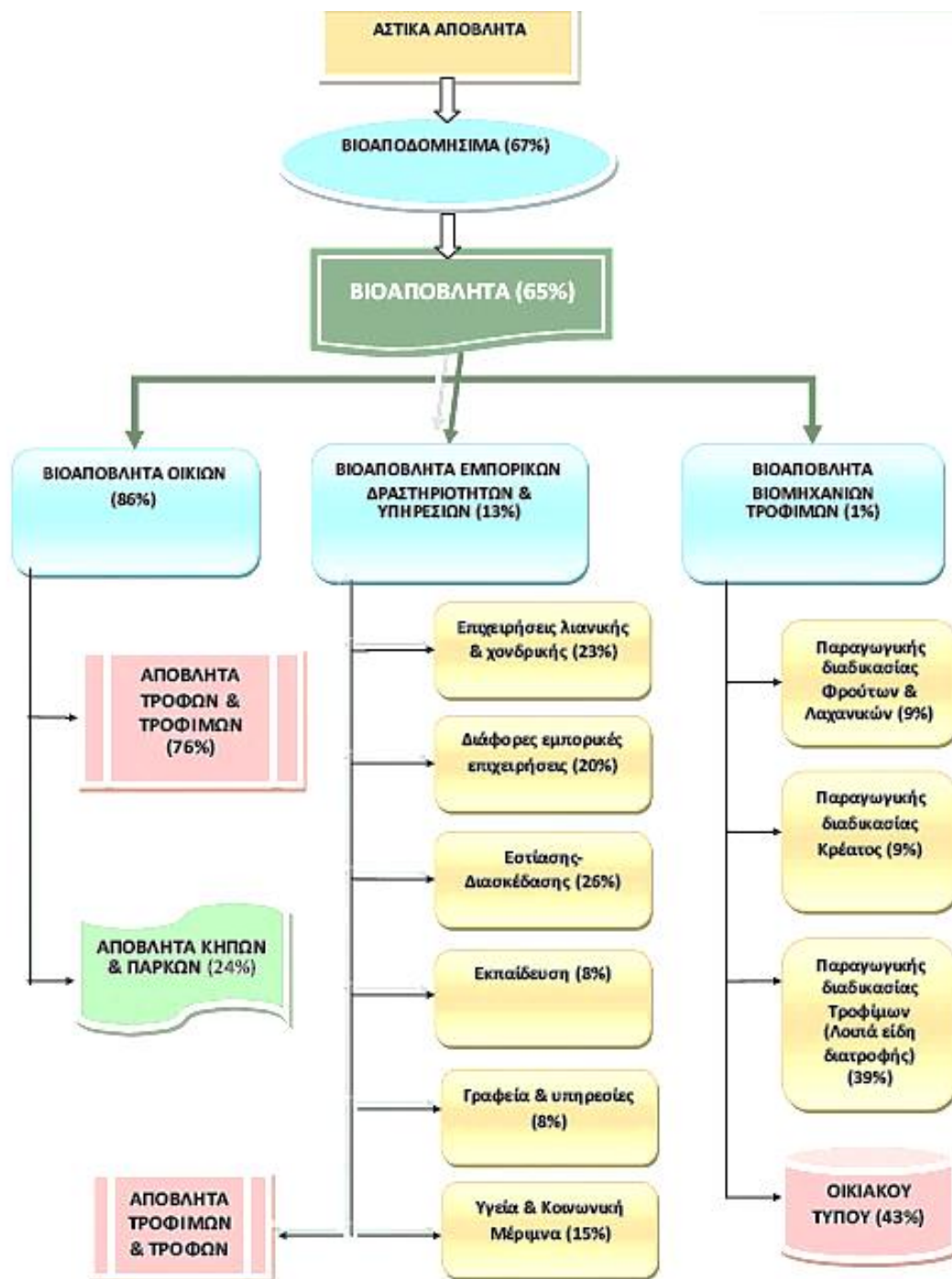
• **Απόβλητα κήπων – πρασίνου:** Είναι τα πράσινα απόβλητα από τους κήπους των οικιών και δημόσιων χώρων και εν γένει των υπολειμμάτων βλάστησης από τη συντήρηση χώρων πρασίνου. Περιλαμβάνει μοσχεύματα δένδρων, κλαδιά, χόρτα, φύλλα, κλαδέματα, λουλούδια κ.λπ..

(2) Τα **εμπορικά απόβλητα** είναι τα απόβλητα που προέρχονται από επιχειρήσεις που χρησιμοποιούνται κυρίως για εμπορικούς ή άλλους επαγγελματικούς σκοπούς, δραστηριοποιούνται ως κέντρα διασκέδασης, αναψυχής και εστίασης. Επίσης, στην κατηγορία

αυτή περιλαμβάνονται τα βιοαπόβλητα που προέρχονται από αθλητικές δραστηριότητες, υπηρεσίες δημόσιου ή ιδιωτικού χαρακτήρα, οργανισμούς κοινής ωφέλειας και εκπαιδευτικά ιδρύματα.

(3) Τα **βιοαπόβλητα βιομηχανιών** είναι αυτά που προέρχονται από τις βιομηχανίες τροφίμων και ποτών. Σε καμία περίπτωση, δεν εννοούνται τα δασικά ή γεωργικά κατάλοιπα, η κοπριά, η ιλύς επεξεργασίας αστικών λυμάτων καθώς και άλλα βιοαποδομήσιμα, όπως οι φυσικές ίνες, το χαρτί ή το κατεργασμένο ξύλο. Ομοίως, εξαιρούνται τα παραπροϊόντα της παραγωγής τροφίμων που δεν μετατρέπονται ποτέ σε απόβλητα (ΥΠΕΚΑ, 2012).

Στο Διάγραμμα 5, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι πηγές προέλευσης των βιοαποβλήτων, καθώς και τα διακριτά ρεύματα παραγωγής τους.



Διάγραμμα 5: Κατηγορίες προέλευσης & διακριτά ρεύματα παραγωγής των βιοαποβλήτων
 Πηγή: (ΥΠΕΚΑ, 2012)

Ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο, η εφαρμογή στην Ελλάδα

Η ισχύουσα Οδηγία Πλαίσιο για τα απόβλητα **2008/98/ΕΚ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 19^{ης} Νοέμβριου 2008 «για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών» θεσπίζει νομοθετικό πλαίσιο επεξεργασίας των αποβλήτων εντός της Κοινότητας και

αποσκοπεί στην προστασία του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας για την πρόληψη των αρνητικών επιπτώσεων από την παραγωγή και τη διαχείριση των αποβλήτων.

Η Οδηγία 2008/98/ΕΚ θέτει συγκεκριμένους στόχους διαχείρισης των αποβλήτων για τα κράτη μέλη. Οι στόχοι αυτοί επανεξετάστηκαν στην πρόταση «για την τροποποίηση της οδηγίας 2008/98/ΕΚ για τα απόβλητα» που κατέθεσε το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο το Δεκέμβριο του 2015.

Η προαναφερθείσα πρόταση δεν έχει καθεστώς ισχύος ακόμα, παραταύτα αναφέρεται σκόπιμα προς μία συνολικότερη εποπτεία της ευρωπαϊκής στοχοθέτησης που αφορά στη διαχείριση των αποβλήτων και των βιοαποβλήτων.

Οι στόχοι διαχείρισης των αποβλήτων διαμορφώνονται ως εξής:

- Έως την 1^η Ιανουαρίου 2020 το αργότερο, η ανακύκλωση και η προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση των αστικών αποβλήτων αυξάνεται τουλάχιστον κατά 50% κατά βάρος (Οδηγία 2008/98/ΕΚ, ΕΕ L 312 της 22.11.2008).
- Έως το 2020, η προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση, η ανακύκλωση και η επίχωση μη επικίνδυνων αποβλήτων κατασκευών και κατεδαφίσεων, εξαιρουμένων των υλικών που απαντούν στη φύση και τα οποία ορίζονται στην κατηγορία 17 05 04 του καταλόγου αποβλήτων αυξάνονται τουλάχιστον σε ποσοστό 70% κατά βάρος (Οδηγία 2008/98/ΕΚ, ΕΕ L 312 της 22.11.2008; Πρόταση της Επιτροπής, COM(2015)595 final).
- Έως το 2025, η προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση των αστικών αποβλήτων αυξάνεται τουλάχιστον σε ποσοστό 60% κατά βάρος (Πρόταση της Επιτροπής, COM(2015)595 final).
- Έως το 2030, η προετοιμασία για επαναχρησιμοποίηση για επαναχρησιμοποίηση και η ανακύκλωση των αστικών αποβλήτων αυξάνεται τουλάχιστον σε ποσοστό 65% κατά βάρος (Πρόταση της Επιτροπής, COM(2015)595 final).¹ Τα κράτη μέλη θα πρέπει να λάβουν μέτρα για την προώθηση της πρόληψης δημιουργίας αποβλήτων τροφίμων σύμφωνα με το θεματολόγιο για τη βιώσιμη ανάπτυξη με ορίζοντα το 2030, το οποίο εγκρίθηκε από τη Γενική Συνέλευση των Ηνωμένων Εθνών στις 25 Σεπτεμβρίου 2015, και ιδίως τον στόχο για μείωση στο μισό των αποβλήτων τροφίμων έως το 2030. Τα μέτρα αυτά θα πρέπει να αποσκοπούν στην πρόληψη της δημιουργίας αποβλήτων τροφίμων κατά την πρωτογενή παραγωγή, την επεξεργασία και τη μεταποίηση, το λιανικό εμπόριο και άλλες μορφές διανομής τροφίμων, σε εστιατόρια και υπηρεσίες εστίασης καθώς και στα νοικοκυριά (Πρόταση της Επιτροπής, COM(2015)595 final).

Η ενσωμάτωση της Οδηγίας 2008/98/ΕΚ, όπως ήδη έχει αναφερθεί, έγινε με το νόμο 4042/2012 (ΦΕΚ24Α') «Ποινική προστασία του περιβάλλοντος –Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ- Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων-Εναρμόνιση με την Οδηγία 2008/98/ΕΚ- Ρύθμιση θεμάτων Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής»

Καίριας σημασίας είναι το άρθρο 41, σύμφωνα με το οποίο, το ποσοστό χωριστής συλλογής των βιολογικών αποβλήτων έως το 2020 πρέπει να ανέλθει, κατ' ελάχιστον, στο 10% του συνολικού

¹ Στην Εσθονία, την Ελλάδα, την Κροατία, τη Λετονία, τη Μάλτα, τη Ρουμανία και τη Σλοβακία μπορεί να χορηγηθούν πέντε επιπλέον έτη για την επίτευξη των συγκεκριμένων στόχων. Σε περίπτωση παράτασης, το κράτος μέλος λαμβάνει τα αναγκαία μέτρα για την αύξηση της προετοιμασίας για επαναχρησιμοποίηση και της ανακύκλωσης των αστικών αποβλήτων τουλάχιστον σε ποσοστό 50% και 60% κατά βάρος, έως το 2025 και το 2030 αντίστοιχα.

βάρους των βιολογικών αποβλήτων (βιοαποβλήτων) (Οδηγία 2008/98/ΕΚ, ΕΕ L 312 της 22.11.2008).

Σύμφωνα με την **ΚΥΑ 51373/4684/2015** «Κύρωση του Εθνικού Σχεδιασμού Διαχείρισης Αποβλήτων και του Εθνικού Στρατηγικού Σχεδίου Πρόληψης Δημιουργίας Αποβλήτων» το ελάχιστο αυτό ποσοστό χωριστής συλλογής των βιοαποβλήτων τίθεται σε εθνικό επίπεδο στο **40%** (ΚΥΑ οικ. 51373/4684/2015, ΦΕΚ 2706/Β/15.12.2015).

Εξίσου καίριας σημασίας είναι το άρθρο 43, σύμφωνα με το οποίο οι Οργανισμοί ή οι επιχειρήσεις που διαθέτουν σε χώρο υγειονομικής ταφής (ΧΥΤ) απόβλητα, συμπεριλαμβανομένων και των βιοαποβλήτων, θα επιβαρύνονται, από 1ης Ιανουαρίου 2014 με ειδικό τέλος ταφής ανά τόνο αποβλήτου που διατίθεται. Το ειδικό τέλος έχει καθορισθεί στα 35 ευρώ/τόνο αποβλήτου, με αύξηση κάθε έτος 5 ευρώ έως του ποσού των 60 ευρώ/τόνο αποβλήτου (ΚΥΑ οικ. 51373/4684/2015, ΦΕΚ 2706/Β/15.12.2015).

Σημαντική είναι η **Οδηγία 2010/75/ΕΕ** περί βιομηχανικών εκπομπών (ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχος της ρύπανσης /IPPC) η οποία θέτει τις κύριες αρχές για την αδειοδότηση και τον έλεγχο των εγκαταστάσεων διαχείρισης βιοαποβλήτων, όταν η δυναμικότητα τους υπερβαίνει τους 50 τόνους/ημέρα. Η οδηγία προβλέπει μέτρα αποφυγής και όταν αυτό δεν είναι δυνατό, μείωσης των εκπομπών από τις ανωτέρω δραστηριότητες στην ατμόσφαιρα, το νερό και το έδαφος, και μέτρα για τα απόβλητα, ώστε να επιτευχθεί υψηλό επίπεδο προστασίας του περιβάλλοντος στο σύνολο του (Οδηγία 2010/75/ΕΕ, ΕΕ L 334 της 24ης Νοεμβρίου 2010)

Τέλος, **εξαιρετικής** σημασίας είναι η **Οδηγία 1999/31/ΕΚ** η οποία θέτει συγκεκριμένους στόχους για όλα τα κράτη μέλη, όσον αφορά τη μείωση της ποσότητας των παραγόμενων Βιοαποδομησίμων Αστικών Αποβλήτων (ΒΑΑ) που οδηγούνται στους ΧΥΤΑ.

Σύμφωνα με την **Οδηγία 1999/31/ΕΚ** και ειδικότερα με την **ΚΥΑ 29407/3508/2002** μέσω της οποίας ενσωματώθηκε στο εθνικό δίκαιο, η Ελλάδα, έως την 16^η Ιουλίου 2020, πρέπει να μειώσει την ποσότητα των ΒΑΑ που οδηγούνται για ταφή κατά 65% σε σύγκριση με τα επίπεδα παραγωγής του 1995² (ΚΥΑ 29407/3508/2002, ΦΕΚ 1572/Β/16.12.2002).

Συνοπτικά η μεταφορά της νομοθεσίας της Ε.Ε. σχετικά με τα βιοαπόβλητα στο εθνικό δίκαιο αποτυπώνεται στον Πίνακα 2, που ακολουθεί.

² Τα πρώτα στοιχεία εκτίμησης ΒΑΑ στην Ελλάδα ήταν το 1997 και για το λόγο αυτό οι ποσότητες υπολογίζονται με βάση την παραγωγή ΒΑΑ του 1997.

Πίνακας 2: Η ευρωπαϊκή νομοθεσία και η ενσωμάτωση της στο εθνικό δίκαιο αναφορικά με την ιεράρχηση της διαχείρισης των βιοαποβλήτων
 Πηγή: (AthensBiowaste, 2011; ΥΠΕΚΑ, 2012; Καλλία-Αντωνίου, 2011; Γενική Γραμματεία Κυβέρνησης, 2016)

Ιεράρχηση διαχείρισης	Νομοθεσία Ε.Ε.	Ελληνική Νομοθεσία
Γενικό πλαίσιο διαχείρισης	Οδηγία 2008/98/ΕΚ για τα απόβλητα	Νόμος 4042/12 (ΦΕΚ 24Α') Ποινική προστασία του περιβάλλοντος-Πλαίσιο παραγωγής και διαχείρισης αποβλήτων ΚΥΑ 51373/4684/25-11-2015
	Προγενέστερη Οδηγία 2006/12/ΕΚ	ΚΥΑ 114218/1997 (ΦΕΚ 1016/Β/17-11-1997) «Κατάρτιση πλαισίου προγραμμάτων διαχείρισης στερεών αποβλήτων» ΚΥΑ 50910/2727/2003 (ΦΕΚ 1909/Β/22-12-2003) «Μέτρα και Όροι για τη Διαχείριση Στερεών Αποβλήτων. Εθνικός και Περιφερειακός Σχεδιασμός Διαχείρισης»
Πρόληψη & Ελαχιστοποίηση	Οδηγία 2010/75/ΕΕ περί βιομηχανικών εκπομπών (IPPC)	ΚΥΑ 36060/1155/Ε.103/13-06-2013(ΦΕΚ 1450/14-06-2013)
	Προγενέστερη Οδηγία 2008/1/ΕΚ σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο της ρύπανσης (IPPC)	Ν. 2965/2001 (ΦΕΚ 68/Α/11-3-2005) «Βιώσιμη ανάπτυξη Αττικής και άλλες διατάξεις» Ν.3325/2005 (ΦΕΚ 270/Α/23-11-2001) «ΐδρυση και λειτουργία βιομηχανικών, βιοτεχνικών εγκαταστάσεων στο πλαίσιο της αειφόρου ανάπτυξης και άλλες διατάξεις»
Επαναχρησιμοποίηση & Ανακύκλωση	Αποφάσεις 2006/799/ΕΚ και 2007/64/ΕΚ περί καθορισμού αναθεωρημένων οικολογικών κριτηρίων και των σχετικών απαιτήσεων αξιολόγησης και εξακρίβωσης για την απονομή κοινοτικού οικολογικού σήματος σε βελτιωτικά εδάφους και σε καλλιεργητικά μέσα αντίστοιχα	

Ιεράρχηση διαχείρισης	Νομοθεσία Ε.Ε.	Ελληνική Νομοθεσία
Ανάκτηση Ενέργειας	Οδηγία 2010/75/ΕΕ περί βιομηχανικών εκπομπών (IPPC)	ΚΥΑ 36060/1155/Ε.103/13-06-2013(ΦΕΚ 1450/14-06-2013)
	Προγενέστερη - Οδηγία 2000/76/ΕΚ σχετικά με την αποτέφρωση των αποβλήτων	ΚΥΑ 22912/1117/2005 (ΦΕΚ 759/Β/06.06.2005) «Μέτρα και όροι για την πρόληψη και τον περιορισμό της ρύπανσης του περιβάλλοντος από την αποτέφρωση των αποβλήτων»
	Οδηγία 2009/28/ΕΚ σχετικά με την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και η συνακόλουθη κατάργηση οδηγιών 2001/77/ΕΚ και 2003/30/ΕΚ	Ν. 3468/2006 (ΦΕΚ 129/Α/27-06-06) «Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας από Ανανεώσιμες Πηγές & Συμπαραγωγή Ηλεκτρισμού & Θερμότητας Υψηλής Απόδοσης» *Τροποποιήθηκε από τους Ν.3474/2009, Ν.3851/2010 και Ν.3889/2010
Τελική Διάθεση	Οδηγία 1999/31/ΕΚ περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων	ΚΥΑ 29407/3508/2002 (ΦΕΚ 1572/Β/16-12-2002) «Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων» ΚΥΑ 4641/232/2006 (ΦΕΚ 168/Β/13-02-2006) «Καθορισμός τεχνικών προδιαγραφών μικρών χώρων υγειονομικής ταφής αποβλήτων σε νησιά και απομονωμένους οικισμούς, κατ' εφαρμογή του άρθρου 2 (παρ.4) σε συνδυασμό με το άρθρο 20 (Παράρτημα Ι) της ΚΥΑ 29407/3508/2002 «Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων» (Β' 1572)

1.4 Βιοκαύσιμα

Η εξάρτηση της παγκόσμιας οικονομίας από τους ορυκτούς πόρους σε συνδυασμό με την αναγκαιότητα συμμόρφωσης προς το πρωτόκολλο του Κιότο για τη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου διαμορφώνουν το πλαίσιο ανάπτυξης του τομέα των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΑΠΕ) και επόμενα και των βιοκαυσίμων.

Ο «Χάρτης πορείας για μια αποδοτική, από πλευράς πόρων, Ευρώπη», ο «Χάρτης πορείας για τις ΑΠΕ: Οι ΑΠΕ τον 21^ο αιώνα: συμβολή της ενίσχυσης της αειφορίας», η δέσμη μέτρων για την

προώθηση της βιώσιμης ανάπτυξης «*Το κλείσιμο του κύκλου-Ένα σχέδιο δράσης της Ε.Ε για την κυκλική οικονομία*», ο «*Χάρτης μετάβασης προς μία ανταγωνιστική, χαμηλών ανθρακούχων εκπομπών, οικονομία το 2050*», στο πλαίσιο της αναπτυξιακής στρατηγικής «*Ευρώπη 2020: Στρατηγική για έξυπνη, βιώσιμη και χωρίς αποκλεισμούς, ανάπτυξη*» σε συνδυασμό με την επίσημη νομοθεσία συναρθρώνουν το πλέγμα δράσεων σε ενωσιακό επίπεδο προς την επίτευξη των προαναφερθέντων απαιτούμενων.

Η νομοθεσία της Ε.Ε. για τα βιοκαύσιμα συνίσταται σε τρεις οδηγίες:

- την **Οδηγία 2009/28/ΕΚ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 23ης Απριλίου 2009, «σχετικά με την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και την τροποποίηση και τη συνακόλουθη κατάργηση των οδηγιών 2001/77/ΕΚ και 2003/30/ΕΚ «σχετικά με την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και τη συνακόλουθη τροποποίηση και κατάργηση των οδηγιών 2001/77/ΕΚ και 2003/30/ΕΚ»
- την **Οδηγία 2009/30/ΕΚ** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 23ης Απριλίου 2009, «με την οποία τροποποιείται η οδηγία 98/70/ΕΚ όσον αφορά τις προδιαγραφές για τη βενζίνη, το ντίζελ και το πετρέλαιο εσωτερικής καύσης και την καθιέρωση μηχανισμού για την παρακολούθηση και τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, τροποποιείται η οδηγία 1999/32/ΕΚ του Συμβουλίου όσον αφορά την προδιαγραφή των καυσίμων που χρησιμοποιούνται στα πλοία εσωτερικής ναυσιπλοΐας και καταργείται η οδηγία 93/12/ΕΟΚ «Κριτήρια αειφορίας βιοκαυσίμων και βιορευστών» και
- την Οδηγία 2015/1513 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 9ης Σεπτεμβρίου 2015, για την τροποποίηση της οδηγίας 98/70/ΕΚ σχετικά με την ποιότητα των καυσίμων βενζίνης και ντίζελ και για την τροποποίηση της οδηγίας 2009/28/ΕΚ

Οδηγία 2009/28/ΕΚ

Η Οδηγία 2009/28/ΕΚ η οποία τροποποιεί και καταργεί τις προηγούμενες οδηγίες 2001/77/ΕΚ και 2003/30/ΕΚ, δημιουργεί κοινό πλαίσιο για τη χρήση της ανανεώσιμης ενέργειας στην ΕΕ με σκοπό τον περιορισμό των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (ΑΘ) και την προώθηση καθαρότερων μεταφορών. Η οδηγία που αποτελεί έναν από τους στόχους 20-20-20 από τη δέση μέτρων της ΕΕ για το κλίμα και την ενέργεια. -οι άλλοι δύο στόχοι είναι η μείωση των εκπομπών ΑΘ κατά 20 % έως το 2020 σε σχέση με τα επίπεδα του 1990 και η βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης κατά 20 %- θεσπίζει τους εξής δύο υποχρεωτικούς στόχους προς επίτευξη μέχρι το 2020:

1. το μερίδιο ενέργειας από ΑΠΕ στη συνολική κατανάλωση ενέργειας να ανέλθει σε 20% και
2. το μερίδιο συμμετοχής των ΑΠΕ στον τομέα των μεταφορών να ανέλθει σε 10%.

Όσον αφορά τον πρώτο στόχο η οδηγία λαμβάνει υπόψη της τα διαφορετικά σημεία εκκίνησης κάθε κράτους μέλους και αφορά στον συνολικό-κοινοτικό στόχο, ενώ αντίθετα ο δεύτερος στόχος είναι υποχρεωτικά κοινός για όλα τα κράτη μέλη. Οι λόγοι για την κατηγορηματικότητα όσον αφορά την επίτευξη του συγκεκριμένου είναι αφενός μεν η συντριπτική εξάρτηση του

τομέα μεταφορών από το πετρέλαιο και αφετέρου το μεγάλο μερίδιο συμμετοχής του τομέα των μεταφορών στη συνολική ενεργειακή κατανάλωση της Ε.Ε.³ (Οδηγία 2009/28/ΕΚ, ΕΕ L 140 της 5.6.2009).

Βασικά σημεία της οδηγίας είναι τα παρακάτω:

- Κάθε χώρα της ΕΕ πρέπει να εκπονήσει εθνικό σχέδιο δράσης για το 2020, ορίζοντας μερίδια ανανεώσιμων πηγών ενέργειας για τον τομέα των μεταφορών, της θέρμανσης και της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας
- Για την επίτευξη των στόχων με οικονομικώς συμφέροντα τρόπο, οι χώρες της ΕΕ μπορούν να ανταλλάσσουν ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές*. Οι χώρες της ΕΕ μπορούν επίσης να λαμβάνουν ανανεώσιμη ενέργεια από χώρες εκτός της ΕΕ, προκειμένου να συνυπολογίζεται στα σχέδια δράσης τους, υπό τον όρο ότι η ενέργεια καταναλώνεται στην ΕΕ και ότι παράγεται από σύγχρονες/αποτελεσματικές εγκαταστάσεις.
- Κάθε χώρα της ΕΕ πρέπει να μπορεί να εγγυάται την προέλευση της ηλεκτρικής ενέργειας, θέρμανσης και ψύξης που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.
- Οι χώρες της ΕΕ θα πρέπει να οικοδομήσουν τις αναγκαίες υποδομές για τη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στον τομέα των μεταφορών.
- Τα βιοκαύσιμα και τα βιορευστά προκειμένου να προσμετρώνται στους εθνικούς στόχους πρέπει να πληρούν τα κριτήρια αειφορίας που ορίζονται στην οδηγία και τα οποία συνοψίζονται αδρά στην απαίτηση να μην παρασκευάζονται από πρώτες ύλες που περιέχονται από εδάφη είτε υψηλού βαθμού βιοποικιλότητας είτε υψηλών αποθεμάτων άνθρακα.

Οδηγία 2009/30/ΕΚ

Η Οδηγία 2009/30/ΕΚ τροποποιεί μια σειρά στοιχείων, συμπεριλαμβανομένων των προδιαγραφών των καυσίμων, και θεσπίζει μηχανισμό για την παρακολούθηση και μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, καθώς και τη διασφάλιση της αειφορίας των βιοκαυσίμων.

Βασικά σημεία της οδηγίας (Οδηγία 2009/30/ΕΚ , ΕΕ L 140 της 5.6.2009) είναι τα ακόλουθα:

- Η νομοθετική πράξη απαιτεί από τους προμηθευτές καυσίμων να υποβάλλουν δεδομένα σχετικά με τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου κατά τον κύκλο ζωής της ενέργειας που αυτοί προμηθεύουν για τις οδικές μεταφορές, και να τις μειώνουν. Ο στόχος συνίσταται σε μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά τον κύκλο ζωής κατά 6 % (ή έως και 10 %, εάν το επιλέξει η χώρα της ΕΕ) ανά μονάδα ενέργειας από τα παρεχόμενα καύσιμα έως τον Δεκέμβριο του 2020.
- Τα βιοκαύσιμα θα πρέπει να παράγονται με αειφόρο τρόπο. Προκειμένου να συνυπολογίζεται ένα βιοκαύσιμο στο πλαίσιο της μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου της παρούσας οδηγίας, πρέπει να πληρεί τα κριτήρια αειφορίας τα οποία απαιτούν τα βιοκαύσιμα να μην παράγονται σε εδάφη με υψηλή αξία βιοποικιλότητας ή να παράγονται από υλικά υψηλών αποθεμάτων άνθρακα.

³ Ο Μ.Ο. συμμετοχής του τομέα μεταφορών στη συνολική ενεργειακή κατανάλωση της Ε.Ε. για τα έτη 1990-2014 ανέρχεται σε 40%. (Eurostat, 2015)

- Η μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου που επιτυγχάνεται με τη χρήση βιοκαυσίμων και βιορευστών, τα οποία πληρούν τα κριτήρια αειφορίας, πρέπει να είναι τουλάχιστον 35%. Από την 1^η Ιανουαρίου 2017, η μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου που επιτυγχάνεται με τη χρήση βιοκαυσίμων και βιορευστών, πρέπει να είναι τουλάχιστον 50% και μάλιστα από την 1η Ιανουαρίου 2018 η συγκεκριμένη μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου θα είναι τουλάχιστον 60 % για τα βιοκαύσιμα και τα βιορευστά που παράγονται σε εγκαταστάσεις των οποίων η παραγωγή θα έχει αρχίσει από την 1η Ιανουαρίου 2017 ή και μετά.
- Η οδηγία διευκολύνει την προσθήκη συστατικών βιοκαυσίμων στα καύσιμα (για παράδειγμα, έως 10 % αιθανόλη στη βενζίνη), και οι χώρες της ΕΕ πρέπει να διασφαλίζουν ότι η βενζίνη και το ντίζελ που διατίθενται στην αγορά οφείλουν να συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις που καθορίζονται στο παράρτημα Ι και στο παράρτημα ΙΙ της παρούσας οδηγίας, αντίστοιχα.
- Η νομοθετική πράξη καθιστά υποχρεωτική την παροχή δέουσας πληροφόρησης στους καταναλωτές όσον αφορά την περιεκτικότητα της βενζίνης και του ντίζελ σε βιοκαύσιμα.

Οδηγία 2015/1513/ΕΚ

Η Οδηγία 2015/1513/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 9^{ης} Σεπτεμβρίου 2015 τροποποιεί την Οδηγία 98/70/ΕΚ σχετικά με την ποιότητα του πετρελαίου και των καυσίμων ντίζελ και την Οδηγία 2009/28/ΕΚ για την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ΑΠΕ.

Πρώτη ύλη για βιοκαύσιμα είναι δυνατόν να παραχθεί σε εκτάσεις που μετατράπηκαν απευθείας από άλλη κατάσταση σε γεωργική γη. Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από την εν λόγω αλλαγή της χρήσης γης πρέπει να συμπεριληφθούν στο συνολικό υπολογισμό των εκπομπών ΑΘ από το εκάστοτε βιοκαύσιμο, προκειμένου να διαπιστωθεί εάν πληρούνται τα κριτήρια για την αειφορία. Ωστόσο, αν το συγκεκριμένο βιοκαύσιμο καλλιεργείται σε υφιστάμενες γεωργικές εκτάσεις, είναι δυνατόν να εκτοπίσει μεταγενέστερα άλλη φυτική παραγωγή, για μέρος της οποίας ενδέχεται να χρειαστεί τελικώς η μετατροπή γης σε γεωργική έκταση. Με αυτόν τον τρόπο, η επιπλέον ζήτηση για βιοκαύσιμα είναι δυνατόν να οδηγήσει εμμέσως σε αλλαγή της χρήσης γης, γεγονός που εξηγεί και τον χαρακτηρισμό «έμμεση» αλλαγή χρήσης γης. Αυτή η έμμεση επίπτωση εκδηλώνεται με μεταβολή της ζήτησης για γεωργικά προϊόντα, και τα υποκατάστατά τους, στις παγκόσμιες αγορές

Η Οδηγία 2015/1513/ΕΚ κρίθηκε απαραίτητη προκειμένου να μειωθεί ο κίνδυνος αναφορικά με την έμμεση αλλαγή χρήσης γης και να προετοιμάσει το έδαφος για τη μετάβαση στην κατεύθυνση χρήσης προηγμένων βιοκαυσίμων.

Πιο συγκεκριμένα, η οδηγία 2015/1513/ΕΚ (Οδηγία 2015/1513, ΕΕ L 239 της 15.9.2015):

- Περιορίζει το από κοινού μερίδιο των βιοκαυσίμων και βιορευστών που παράγονται από σιτηρά και άλλα αμυλούχα, σακχαρούχα και ελαιούχα φυτά και από φυτά που καλλιεργούνται ως βασικές καλλιέργειες κυρίως για ενεργειακούς σκοπούς σε γεωργικές γαίες όσον αφορά στη συμμόρφωση με τους στόχους στο 7%.

- Θέτει έναν στόχο-τιμή αναφοράς για κάθε κράτος μέλος ενός ελάχιστου επιπέδου κατανάλωσης προηγμένων καυσίμων, ο οποίος ισοδυναμεί με το 0,5% σε ενεργειακό περιεχόμενο του μεριδίου της ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές σε όλες τις μορφές μεταφορών το 2020, σκοπός για τον οποίο κάθε κράτος μέλος καθορίζει εθνικό στόχο μέχρι την 6^η Απριλίου του .
- Εναρμονίζει τη λίστα των πρώτων υλών για τα βιοκαύσιμα στην επικράτεια της Ευρωπαϊκής Ένωσης, των οποίων η συνεισφορά προκειμένου για την επίτευξη του στόχου 10% στον τομέα των μεταφορών, θα μετρά εις διπλούν.
- Απαιτεί τα βιοκαύσιμα που παράγονται σε καινούριες εγκαταστάσεις να εκπέμπουν 60% λιγότερα ΑΘ από τα ορυκτά καύσιμα.
- Συστήνει ισχυρότερα κίνητρα σχετικά με την χρήση ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας προσμετρώντας την περισσότερο έναντι του στόχου του 10% για χρήση ΑΠΕ στον τομέα των μεταφορών.
- Περιλαμβάνει έναν αριθμό επιπλέον υποχρεώσεων αναφοράς για τους παρόχους καυσίμων, για τα κράτη μέλη και την Ευρωπαϊκή Επιτροπή.

Ενσωμάτωση Ευρωπαϊκής νομοθεσίας στο εθνικό δίκαιο

Η εισαγωγή των βιοκαυσίμων στην ελληνική αγορά καυσίμων έγινε με το **N. 3423/2005 (ΦΕΚ 304/Α/13.12.2005)** «Εισαγωγή στην Ελληνική Αγορά των βιοκαυσίμων και άλλων ανανεώσιμων καυσίμων», ο οποίος τροποποίησε και συμπλήρωσε το Ν. 3054/2002 (ΦΕΚ 230/Α/2.10.2002) «Οργάνωση της αγοράς πετρελαιοειδών και άλλες διατάξεις» (ΥΠΕΚΑ, 2009).

Στο **N. 3468/2006 (ΦΕΚ 129/Α/27.06.2006)** «Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και Συμπαράγωγή Ηλεκτρισμού και Θερμότητας Υψηλής Απόδοσης και λοιπές διατάξεις» ορίζονται τα προϊόντα που θεωρούνται βιοκαύσιμα, όπως ορίζονται στην Οδηγία 2003/30/ΕΚ, η οποία καταργήθηκε από την Οδηγία 2009/28/ΕΚ, ενώ οι βασικές Οδηγίες 2009/28/ΕΚ και 2009/30/ΕΚ ενσωματώνονται στην ελληνική νομοθεσία μέσω των νόμων **N. 3851/2010 (ΦΕΚ 85/Α/4-6-2010)** «Επιτάχυνση της ανάπτυξης των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής και άλλες διατάξεις σε θέματα αρμοδιότητας του Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής» και του **N. 4062/2012 (ΦΕΚ 70/Α/30-3-2012)** «Αξιοποίηση του πρώην Αεροδρομίου Ελληνικού – Πρόγραμμα ΗΛΙΟΣ – Προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές (Ενσωμάτωση Οδηγίας 2009/28/ΕΚ) – Κριτήρια Αειφορίας Βιοκαυσίμων και Βιορευστών (Ενσωμάτωση Οδηγίας 2009/30/ΕΚ)».

Το Νομοθετικό πλέγμα που καλύπτει την προώθηση των ΑΠΕ και τα βιοκαύσιμα συναρθρώνεται με μια σειρά επιπλέον νόμων και αποφάσεων που ρυθμίζουν επιμέρους θέματα, όπως για παράδειγμα τους τεχνικούς κανονισμούς και τα πρότυπα ποιότητας βιοκαυσίμων, τη φορολόγηση των βιοκαυσίμων κ.ά.

Οι Νόμοι 4062/2012 και 3851/2010 και οι εθνικοί στόχοι για τις ΑΠΕ

Ο **N. 4062/2012** συνιστά, όπως καταδεικνύει και ο τίτλος του, τη μεταφορά των Οδηγιών 2009/28/ΕΚ και 2009/30/ΕΚ στο εθνικό δίκαιο, ενώ ο **N. 3851/2010** θέτει τους εθνικούς στόχους με βάση την Οδηγία 2009/28/ΕΚ.

Πιο συγκεκριμένα οι **εθνικοί στόχοι για τις ΑΠΕ** καθορίζονται μέχρι το έτος 2020 ως εξής (Ν. 3851/2010, ΦΕΚ 85/Α/4.6.2010):

α) Συμμετοχή της ενέργειας που παράγεται από Α.Π.Ε. στην ακαθάριστη τελική κατανάλωση ενέργειας σε ποσοστό 20%.

β) Συμμετοχή της ηλεκτρικής ενέργειας που παράγεται από Α.Π.Ε. στην ακαθάριστη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας σε ποσοστό τουλάχιστον 40%. Με απόφαση του Υπουργού Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής που εκδίδεται μέσα σε τρεις (3) μήνες από τη δημοσίευση του παρόντος, καθορίζεται η επιδιωκόμενη αναλογία εγκατεστημένης ισχύος και η κατανομή της στο χρόνο μεταξύ των διαφόρων τεχνολογιών Α.Π.Ε.. Η απόφαση αυτή αναθεωρείται ανά διετία ή και νωρίτερα, εάν συντρέχουν σημαντικοί λόγοι που σχετίζονται με την επίτευξη των στόχων της Οδηγίας 2009/28/ΕΚ.

γ) Συμμετοχή της ενέργειας που παράγεται από Α.Π.Ε. στην τελική κατανάλωση ενέργειας για θέρμανση και ψύξη σε ποσοστό τουλάχιστον 20%.

δ) Συμμετοχή της ενέργειας που παράγεται από Α.Π.Ε. στην τελική κατανάλωση ενέργειας στις μεταφορές σε ποσοστό τουλάχιστον 10%.

2.Βιοαιθανόλη

Η βιοαιθανόλη είναι υγρό καύσιμο, καθαρότερο περιβαλλοντικά από τη βενζίνη. Έχει χημικό τύπο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και στις συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι ένα άχρωμο, διαυγές υγρό με χαρακτηριστική οσμή. Αναμιγνύεται πλήρως με το νερό και με πολλούς οργανικούς διαλύτες και μάλιστα με το νερό σχηματίζει αζεότροπο μίγμα στους $71,8^\circ\text{C}$. Η πυκνότητα της στους 20°C είναι $0,789\text{ kg/l}$, ενώ το ενεργειακό της περιεχόμενο κυμαίνεται στα $18,4 - 21,2\text{ MJ/l}$ ή $23,4 - 26,8\text{ MJ/kg}$, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3, στον οποίο παρουσιάζεται το ενεργειακό περιεχόμενο διαφόρων καυσίμων. Παρατηρείται ότι η βιοαιθανόλη έχει χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από τα περισσότερα καύσιμα, με εξαίρεση το φυσικό αέριο και το υδρογόνο, αλλά πολύ χαμηλές εκπομπές CO_2 σε σχέση με τα υπόλοιπα (Παπαγιαννακοπούλου, 2014)

Πίνακας 3: Ενεργειακό περιεχόμενο και εκπομπές CO_2 διαφόρων καυσίμων
Πηγή: (Παπαγιαννακοπούλου, 2014)

Τύπος καυσίμου	Ενεργειακό Περιεχόμενο (MJ/kg)	Ενεργειακό Περιεχόμενο (MJ/l)	Εκπομπές CO_2 (kg CO_2/kg)
ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ			
Δασική βιομάζα (Ξύλο)	16 - 21	-	1,88
Βιοαιθανόλη	23,4 -26,8	18,4 - 21,2	1,91
Βιοντίζελ	37,80	33,3 - 35,7	2,85
ΑΕΡΙΑ ΚΑΥΣΙΜΑ			
Μεθάνιο	55 - 55,7	23 - 23,3	2,74
Υδρογόνο	120 - 142	8,5 - 10,1	0,00
ΟΡΥΚΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ			
Άνθρακας	29,3 - 33,5	38,85 - 74,43	3,59
Αργό Πετρέλαιο	41,87	28 - 31,4	3,40
Βενζίνη	45 - 48,3	32 - 34,8	3,30
Ντίζελ	48,10	40,30	3,40
Φυσικό Αέριο	38 -50	25,5 - 28,7	3,00

Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο βενζίνης και ντίζελ ή και σε αυτούσια μορφή. Η χρήση 100% καυσίμου αιθανόλης σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, σε αυτούσια, ενυδατωμένη μορφή (99,5%), επιτυγχάνεται εφόσον ο κινητήρας έχει σχεδιαστεί για τέτοια χρήση. Αντίθετα, στην άνυδρη μορφή της μπορεί να αναμιχθεί με τη βενζίνη και ανάλογα με το ποσοστό ανάμιξης μπορεί να απαιτείται ή όχι και τροποποίηση στον κινητήρα του οχήματος. Για τα καύσιμα E5 και E10 που έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε αιθανόλη (5% και 10% κατ' όγκο αντίστοιχα) δεν απαιτείται μετατροπή στον κινητήρα. Για μεγαλύτερες, όμως, περιεκτικότητες απαιτούνται τροποποιήσεις στον κινητήρα, κυρίως στον ψεκαστήρα του καυσίμου, αλλά και στα υλικά κατασκευής του, γιατί ενδέχεται κίνδυνος διάβρωσης από την αιθανόλη. Το E85 είναι καύσιμο που αποτελείται από 85% αιθανόλη και 15% βενζίνη και δεν είναι συμβατό με τα περισσότερα οχήματα. Ορισμένοι κατασκευαστές παρέχουν τα λεγόμενα Flex Fuel Vehicles (FFV)

τα οποία είναι συμβατά με χρήση E85 και καθαρής βενζίνης, καθώς και μιγμάτων αυτών, κυρίως στη σουηδική αγορά και στις μεσοδυτικές πολιτείες (Δημητρόπουλος, 2009).

Η χρήση της βιοαιθανόλης σε μίγμα με βενζίνη ή ντίζελ έχει κάποια συγκεκριμένα πλεονεκτήματα, όπως είναι (Παπαγιαννακοπούλου, 2014):

- Η μείωση της κατανάλωσης βενζίνης.
- Η βελτίωση του αριθμού οκτανίων, η οποία συνεπάγεται την ελάττωση εκπομπών CO₂.
- Η μείωση εκπομπών αιωρούμενων σωματιδίων και συγκεκριμένα σε μίγμα με ντίζελ.
- Η μείωση του σχηματισμού αιθαλομίχλης, καθώς είναι λιγότερο πτητική και έχει χαμηλή φωτοχημική αντιδραστικότητα.
- Η μείωση των εκπομπών CO₂ κατά 60 – 90% σε σχέση με τη βενζίνη. Το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης και της καύσης, ανακυκλώνεται από τα φυτά μέσω της φωτοσύνθεσης.
- Η βιοαιθανόλη είναι εύκολα βιοδιασπώμενη στο νερό και το έδαφος συγκριτικά με τα άλλα καύσιμα, με αποτέλεσμα να έχει μικρή τοξικότητα, ενώ σε τυχούσα διαρροή οι συνέπειες είναι λιγότερο καταστροφικές.

Στα μειονεκτήματα της χρήσης της βιοαιθανόλης ως καύσιμο συμπεριλαμβάνονται τα ακόλουθα (Παπαγιαννακοπούλου, 2014):

- Το αυξημένο ενεργειακό κόστος.
- Η μικρή ενεργειακή απόδοση κατ' όγκο, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα καυσίμου για την κάλυψη της ίδιας ενεργειακής ανάγκης.
- Η αναγκαιότητα μετατροπής των κινητήρων.
- Η ανταγωνιστικότητα παραγωγής της σε σχέση με το κόστος εξαρτάται από την τιμή των πρώτων υλών και την πορεία των τιμών των συμβατικών καυσίμων κίνησης, που αποτελούν δύο ιδιαίτερα ασταθείς παράγοντες.
- Η αύξηση της εκπομπής αλδεϋδών και η αύξηση οξειδίων του αζώτου, οι οποίες όμως μπορούν να περιοριστούν με τη χρήση καταλύτη ή με κάποια μικρή τροποποίηση του κινητήρα.
- Η μικρή ανεκτικότητα των μιγμάτων της με βενζίνη στο νερό. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε αυξημένη σχετική υγρασία η αιθανόλη έχει την τάση να διαχωρίζεται από τη βενζίνη, ενώ ακόμα και μικρές ποσότητες νερού μπορούν να συντελέσουν σε διαχωρισμό φάσεων αιθανόλης και βενζίνης. Το αποτέλεσμα είναι η αλλοίωση των ιδιοτήτων του καυσίμου με εμφάνιση προβλημάτων στον κινητήρα κατά την καύση.
- Η αύξηση της πτητικότητας του χρησιμοποιούμενου καυσίμου μίγματος κατά τη χρήση της σε κινητήρες εσωτερικής καύσης. Αυτό αποτελεί ιδιαίτερο πρόβλημα κατά την έναρξη του κινητήρα (ψυχρή εκκίνηση) συγκεκριμένα σε ψυχρές συνθήκες (χειμώνας) και για μίγματα με υψηλή αναλογία σε αιθανόλη (πάνω από 85%).

2.1 Μοριακή δομή και σύσταση βιομάζας

Η βιοαιθανόλη 2^{ης} γενιάς προέρχεται είτε από μη εδώδιμες λιγνοκυτταρινούχες πρώτες ύλες είτε από μη εδώδιμες κυτταρινούχες πρώτες ύλες. Η βασική διαφορά αυτών των δύο τύπων βιομάζας έγκειται στα σχετικά ποσοστά περιεκτικότητας τους σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, με τη λιγνίνη να αποτελεί το καθοριστικό παράγοντα διαφοροποίησης τους, αφού βασικά οι κυτταρινούχες πρώτες ύλες διακρίνονται από τη χαμηλότερη περιεκτικότητα τους σε λιγνίνη σε σχέση με τις λιγνοκυτταρινούχες.

Η λιγνοκυτταριχούχα βιομάζα αποτελείται κυρίως από 35-50% w/w σε ξηρή βάση κυτταρίνη, 15-30% ημικυτταρίνη, 12-35% λιγνίνη και 2-5% πηκτίνη (Kumar, et al, 2016).

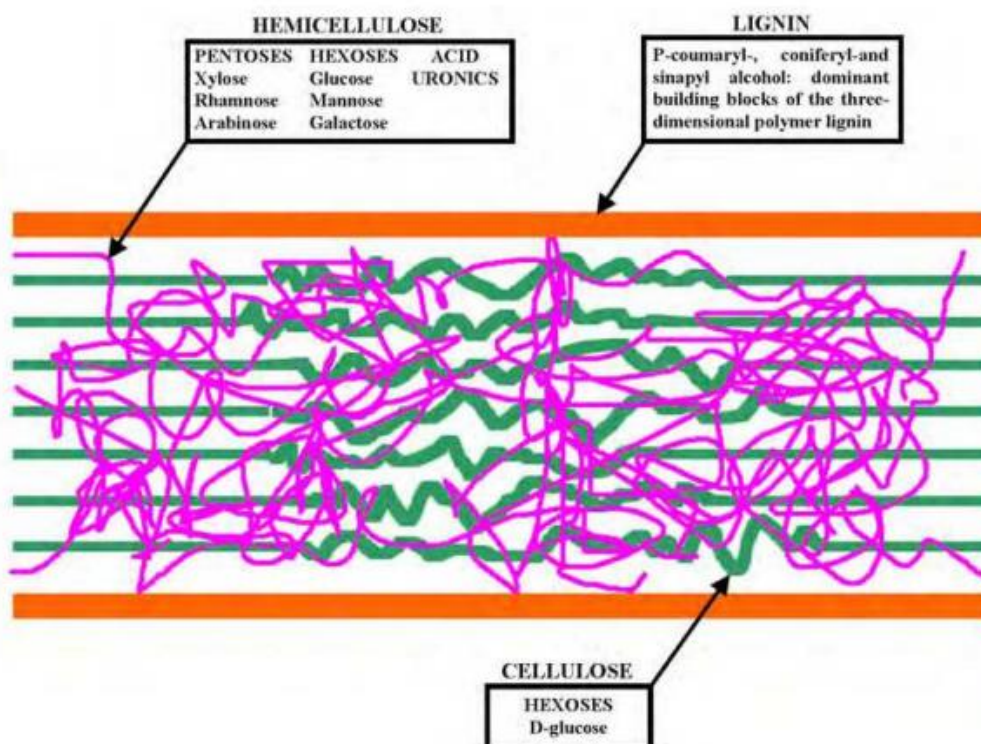
Η **κυτταρίνη** είναι η πλέον άφθονη ανανεώσιμη οργανική ύλη στη γη και εντοπίζεται στα φυτά, τα βακτήρια, τα φύκη και σε πολλούς άλλους τύπους βιομάζας. Η κυτταρίνη είναι το βασικό συστατικό του φυτικού κυττάρου και είναι ένα γραμμικό πολυμερές με δομικά μονομερή, μόρια γλυκόζης τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με β-1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς. Η κελλοβιόζη είναι η μικρότερη επαναλαμβανόμενη μονάδα που προκύπτει από την ένωση δύο μορίων γλυκόζης. Η κυτταρίνη έχει χημικό τύπο (C₆H₁₀O₅)_n, όπου n ο αριθμός των μονάδων άνυδρης D-γλυκόζης, ο οποίος μπορεί να είναι από εκατοντάδες μέχρι χιλιάδες ή δεκάδες χιλιάδες μόρια γλυκόζης. Οι μεγάλοι μήκους αλυσίδες της κυτταρίνης συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου και van der Waals, οι οποίοι έχουν ως αποτέλεσμα τη δίπλωση τους σε μορφή μικροινιδίων. Η κυτταρίνη στη βιομάζα έχει τόσο κρυσταλλική όσο και άμορφη δομή, με την κρυσταλλική όμως κυτταρίνη να αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό, περίπου τα 2/3, της συνολικής κυτταρίνης (Chen, 2014).

Η κυτταρίνη είναι αδιάλυτη στο νερό, σε αραιά όξινα διαλύματα και σε αραιά βασικά διαλύματα σε κανονικές θερμοκρασίες (Chen, 2014).

Η **ημικυτταρίνη** είναι ένα βασικό συστατικό των ινώδων φυτικών υλικών. Η ημικυτταρίνη προέρχεται από φυτικούς πολυσακχαρίτες και η βασική της αλυσίδα αποτελείται από D-χυλόζη, D-μαννόζη, D-γλυκόζη ή D-γαλακτόζη. Αντίθετα με την κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη είναι ένα συμπολυμερές το οποίο αποτελείται από διαφορετικά ποσοστά διαφόρων μονοσακχαριτών και συγκεκριμένα από πεντόζες, όπως είναι η ξυλόζη, η ραμνόζη και η αραβιννόζη και από εξόζες όπως είναι η γλυκόζη, η μαννόζη και η γαλακτόζη. Η ημικυτταρίνη είναι ευδιάλυτη σε αλκαλικές συνθήκες και ειδικά σε ψηλές θερμοκρασίες, ενώ έχει μία σχετική συγγένεια με το νερό που ως αποτέλεσμα μπορεί να έχει το σχηματισμό μιας ιξώσους κατάστασης έως τη μετατροπή της σε γέλη (Chen, 2014).

Η **λιγνίνη** είναι το δεύτερο πιο διαδεδομένο, μετά την κυτταρίνη, οργανικό πολυμερές στη φύση. Πρόκειται για μία σύνθετη, μεγαλομοριακή δομή η οποία περιέχει διακλαδιζόμενα πολυμερή φαινολικών μονομερών. Προκύπτει από την ένωση μονάδων φαινυλοπροπανίου και όχι από υδατάνθρακες, όπως η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη. Η λιγνίνη είναι παρούσα στο κυτταρικό τοίχωμα των φυτών, προσδίδοντας δομική υποστήριξη και θωράκιση (μη διαπερατότητα) έναντι μικροβιακής επίθεσης, στο κύτταρο (Kumar, et al, 2009).

Η δομή των λιγνοκυτταρινούχων υλικών και η σύσταση των βασικών τους συστατικών φαίνεται στην Εικόνα 1 που ακολουθεί:

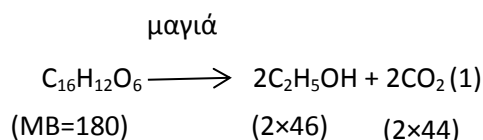


Εικόνα 1: Λιγνοκυτταρινούχα υλικά: σύσταση των κύριων συστατικών τους
Πηγή: (Verardi, et al, 2012)

2.2 Τεχνολογίες παραγωγής βιοαιθανόλης

Η παραγωγή βιοαιθανόλης βασίζεται στη διαδικασία της ζύμωσης μιας ευρείας ποικιλίας πρώτων υλών που περιέχουν υδατάνθρακες. Ο όρος ζύμωση μπορεί γενικά να οριστεί ως η μεταβολική διεργασία κατά την οποία ένα οργανικό υπόστρωμα υπόκειται σε χημικές αλλαγές εξαιτίας της δράσης ενζύμων που εκκρίνονται από μικροοργανισμούς. Υπάρχουν χιλιάδες μικροοργανισμοί στη φύση που μπορούν να προκαλέσουν ζύμωση. Κάποιοι από αυτούς είναι ικανοί να παράξουν αιθανόλη από σακχαρούχα και αμυλούχα φυτά. Οι μικροοργανισμοί οι οποίοι μετέρχονται στην παραγωγή αιθανόλης διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες, τις μαγιές όπως τα στελέχη του ζαχαρομύκητα, τα βακτήρια, όπως τα στελέχη του ζυμόμονα και τα μανιτάρια όπως το μυκήλλιο. Αυτοί οι μικροοργανισμοί απαντώνται στη φύση και είναι ιδιαίτερα εκλεκτικοί στα χαρακτηριστικά ζύμωσης τους, ώστε κάποιοι ζυμώνουν ειδικά τις πεντόζες, άλλοι ειδικά τις εξόζες και άλλοι μίγματα και των δύο (Naik, et al, 2010).

Προκειμένου για την παραγωγή αιθανόλης αυτή περιγράφεται από την εξίσωση της αντίδρασης της ζύμωσης που ακολουθεί, δηλαδή την μετατροπή της γλυκόζης σε δύο μόρια αιθανόλης και διοξειδίου του άνθρακα:



Θεωρητικά και με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης η μέγιστη απόδοση μετατροπής της γλυκόζης σε αιθανόλη είναι 51% κατά βάρος, όμως ένα ποσοστό γλυκόζης χρησιμοποιείται από τις μαγιές για την παραγωγή κυτταρικής μάζας και άλλων μεταβολικών προϊόντων μειώνοντας έτσι τη θεωρητικά μέγιστη απόδοση. Στην πράξη ένα ποσοστό 40-48% της γλυκόζης μετατρέπεται πράγματι σε αιθανόλη με 46% απόδοση ζύμωσης (Naik, et al, 2010).

Τρεις είναι οι κύριες τεχνολογικές προσεγγίσεις για την παραγωγή βιοαιθανόλης από βιομάζα (Ineosbio, 2016):

1. Η παραδοσιακή ζύμωση σακχάρων, τα οποία προέρχονται από σακχαρούχες (sugar cane process) και αμυλούχες (corn process) καλλιέργειες.
2. Η υδρόλυση της κυτταρίνης των λιγνοκυτταρινούχων και κυτταρινούχων πρώτων υλών (cellulosic process), με τη χρήση οξέων ή ενζύμων, η οποία ακολουθείται από την ζύμωση των παραγόμενων σακχάρων και
3. Η αεριοποίηση οποιουδήποτε τύπου βιομάζας προς το σχηματισμό συνθετικού φυσικού αερίου, με επόμενη μετατροπή του προς βιοαιθανόλη (thermochemical conversion/Bio-SNG and gasification technology).

Η παραγωγή αιθανόλης περιλαμβάνει στις τρεις πρώτες εκδοχές παραγωγής της (corn, sugar, cellulosic process) τις εξής διεργασίες (Mussato, et al, 2010):

α) τη λήψη ενός διαλύματος ζυμώσιμων σακχάρων (σακχαροποίηση),

β) τη ζύμωση των σακχάρων αυτών προς αιθανόλη και

γ) το διαχωρισμό και τον καθαρισμό της αιθανόλης, μέσω απόσταξης και αφυδάτωσης.

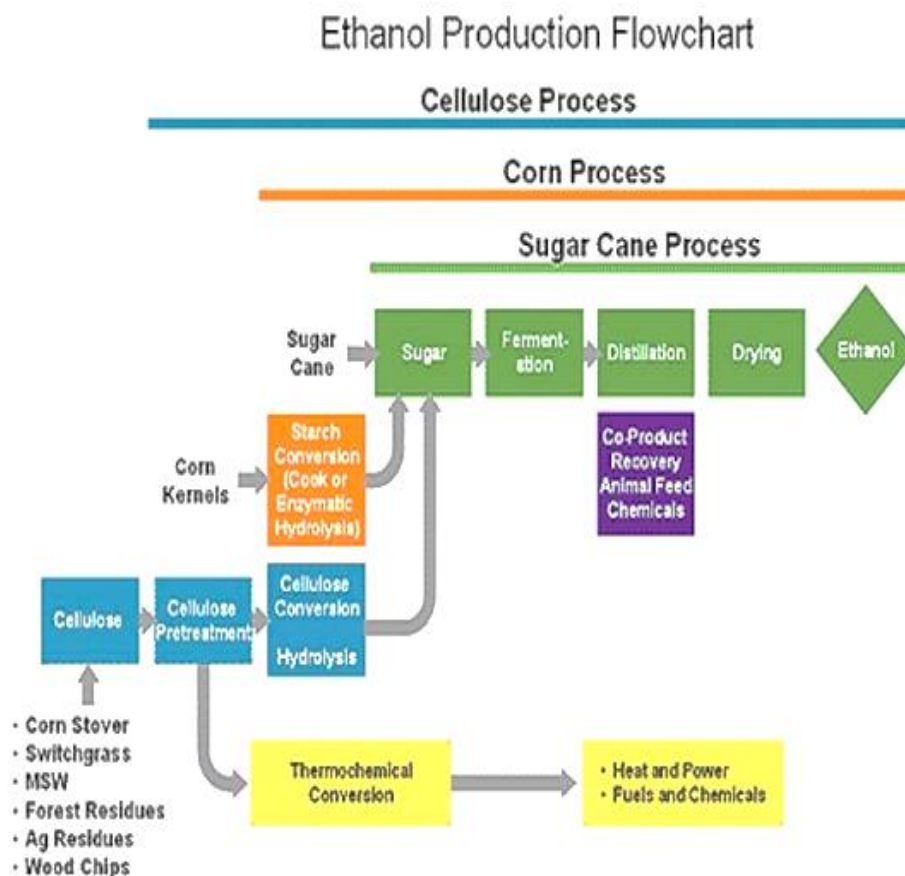
Η διεργασία που προηγείται της ζύμωσης είναι η ειδοποιός διαφορά μεταξύ των διαδικασιών παραγωγής αιθανόλης από σακχαρούχα, αμυλούχα και λιγνοκυτταρινούχα υλικά.

Στην τεχνολογία corn process τα σακχαρούχα υλικά προαπαιτούν μόνο μια διεργασία άλεσης και ζυμώνονται κατευθείαν προς αιθανόλη. Συνοπτικά δηλαδή, η τεχνολογία corn process περιλαμβάνει την προετοιμασία και άλεση του υλικού, τη ζύμωση και την απόσταξη και τον καθαρισμό της αιθανόλης.

Η τεχνολογία corn process διαφέρει από την sugar process, όσον αφορά στη διαδικασία που προηγείται της ζύμωσης, καθώς προαπαιτείται η σακχαροποίηση. Το άμυλο που αποτελείται από μακριές αλυσίδες γλυκόζης δε μπορεί να ζυμωθεί άμεσα με τη συμβατική τεχνολογία ζύμωσης. Για να γίνει αυτό, το άμυλο υπόκειται σε βιολογική επεξεργασία, σε ενζυμική υδρόλυση από δύο ένζυμα, την αμυλάση και τη γλυκοαμυλάση. Η αμυλάση μετατρέπει το άμυλο καταρχήν σε

ολιγοσακχαρίτες και η γλουκοαμυλάση μετατρέπει με τη σειρά τους ολιγοσακχαρίτες σε μόρια γλυκόζης (Naik, et al, 2010; Mussato, et al, 2010).

Οι παραπάνω τεχνολογίες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο Διάγραμμα 6, ενώ ακολουθεί εκτενής αναφορά στις υπόλοιπες δύο τεχνολογίες, τη cellulosic process και τη Bio-SNG and gasification technology.



Διάγραμμα 6: Τεχνολογίες παραγωγής βιοαιθανόλης
 Πηγή: (General Motors, 2007)

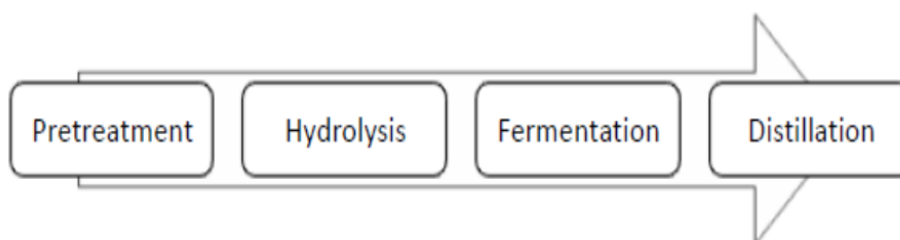
Αιθανόλη προερχόμενη από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα

Η διαδικασία παραγωγής βιοαιθανόλης 2^{ης} γενιάς μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα επιμέρους γενικά στάδια. Κάθε στάδιο περιλαμβάνει μία σειρά διαφορετικών επιλογών επεξεργασίας, αλλά το συνολικό αποτέλεσμα είναι το ίδιο ανεξάρτητα της επιλογής της εκάστοτε επεξεργασίας.

Η προεπεξεργασία της βιομάζας είναι το επιπλέον στάδιο που απαιτείται προκειμένου για την παραγωγή βιοαιθανόλης 2^{ης} γενιάς σε σύγκριση με τη διαδικασία παραγωγής βιοαιθανόλης 1^{ης} γενιάς.

Τα τέσσερα γενικά στάδια παραγωγής βιοαιθανόλης 2^{ης} γενιάς είναι τα εξής (Axelsson, 2011; Mussato, et al, 2010):

- 1) Η προεπεξεργασία της βιομάζας, η οποία περιλαμβάνει μία σειρά μεθόδων που μεταβάλλουν το μέγεθος, τη δομή και τις χημικές ιδιότητες της βιομάζας της βιομάζας βελτιστοποιώντας κατ' αυτόν τον τρόπο τις συνθήκες προς μια αποδοτική υδρόλυση. Η προεπεξεργασία της βιομάζας περιλαμβάνει γενικά ένα μηχανικό στάδιο προς μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της βιομάζας και ένα χημικό ; ώστε η βιομάζα να καταστεί πιο αφομοιώσιμη.
- 2) Η υδρόλυση (όξινη ή ενζυματική) της βιομάζας, η οποία είναι το στάδιο κατά το οποίο οι πολυσακχαρίτες της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας μετατρέπονται σε ζυμώσιμα μονομερή σάκχαρα (σακχαροποίηση). Η όξινη υδρόλυση ταυτίζεται με την όξινη προεπεξεργασία, ενώ η ενζυματική υδρόλυση μπορεί να συνδυάζεται με μία σειρά διάφορων προεπεξεργασιών.
- 3) Η ζύμωση η οποία είναι το στάδιο κατά το οποίο τα μονομερή σάκχαρα, δηλαδή οι πεντόζες και οι εξόζες μετατρέπονται σε αιθανόλη μέσω της δράσης μικροοργανισμών. Στην περίπτωση της ενζυμικής υδρόλυσης υπάρχουν εναλλακτικές πορείες που αφορούν στην αλληλεπίδραση των σταδίων της υδρόλυσης και της ζύμωσης, οι πιο κοινές εκ των οποίων είναι η ξεχωριστή διεξαγωγή των σταδίων αυτών [Separate Hydrolysis and Fermentation (SHF)] και η ταυτόχρονη διεξαγωγή τους [Simultaneous Saccharification and Fermentation (SSF)].
- 4) Η απόσταξη κατά την οποία γίνεται η ανάκτηση της αιθανόλης και η αφυδάτωση κατά την οποία η αιθανόλη αποκτά τις επιθυμητές ιδιότητες.



Διάγραμμα 7: Διάγραμμα ροής παραγωγής αιθανόλης από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα
Πηγή: (Axelsson, 2011)

Προεπεξεργασία βιομάζας

Το στάδιο της προεπεξεργασίας της βιομάζας είναι απαραίτητο για το στάδιο της υδρόλυσης που ακολουθεί. Η προεπεξεργασία μπορεί να απομακρύνει το στρώμα της λιγνίνης και να αποκρυσταλλώσει την κυτταρίνη, με αποτέλεσμα τα υδρολυτικά ένζυμα να έχουν ευκολότερη πρόσβαση στα βιοπολυμερή (Verardi, et al, 2012). Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι, οι οποίες διακρίνονται σε φυσικές (μηχανικές), φυσικοχημικές, χημικές και βιολογικές. Γενικά οι φυσικές μέθοδοι αυξάνουν την ειδική επιφάνεια της βιομάζας μέσω της μείωσης του μεγέθους της, οι φυσικοχημικές απαιτούν υψηλό έλεγχο των λειτουργικών συνθηκών αφού οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα γίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, οι χημικές μέθοδοι

απομακρύνουν ή/και αλλάζουν τη θέση των ημικυτταρινών και της λιγνίνης, αποδυναμώνοντας έτσι τη δομή του λιγνοκυτταρινούχου δικτύου και οι βιολογικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την απολιγνιτοποίηση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας (Maurya, et al, 2015).

Ακολούθως γίνεται περιγραφή των κυριότερων μεθόδων προεπεξεργασίας:

Μηχανική (φυσική) προεπεξεργασία

Ο σκοπός της μηχανικής προεπεξεργασίας είναι η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και της κρυσταλλικότητας της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, η αύξηση της ειδικής επιφάνειας της και η μείωση του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης. Το μέγεθος των υλικών της πρώτης ύλης είναι συνήθως 10-30mm μετά την υλοτόμηση και 0,2-2mm μετά από άλεση ή λείανση. Αυτή η μέθοδος δεν είναι οικονομικά εφικτή εξαιτίας της μεγάλης ενεργειακής κατανάλωσης που απαιτεί η λήψη επιθυμητού μεγέθους σωματιδίων βιομάζας (Maurya, et al, 2015).

Φυσικοχημικές μέθοδοι προεπεξεργασίας

- 1) Έκρηξη ατμού (αυτοϋδρόλυση): Η μέθοδος έκρηξης ατμού (steam explosion) είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος προεπεξεργασίας λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Σε αυτή τη μέθοδο η υλοτομημένη βιομάζα υφίσταται επεξεργασία με υψηλής πίεσης κορεσμένο ατμό για λίγα δευτερόλεπτα (30s) έως αρκετά λεπτά (20min), και έπειτα η πίεση μειώνεται απότομα. Η έκρηξη ατμού είναι τυπικά ένας συνδυασμός μηχανικών δυνάμεων και χημικών επιδράσεων εξαιτίας της υδρόλυσης (αυτοϋδρόλυση) των ακετυλομάδων της ημικυτταρίνης η αυτοϋδρόλυση ξεκινά σε υψηλές θερμοκρασίες (160-260 °C) γεγονός το οποίο προωθεί το σχηματισμό οξικού οξέος από τις ακετυλομάδες, ενώ και το νερό δρα ως οξύ στις υψηλές αυτές θερμοκρασίες. Οι μηχανικές επιδράσεις οφείλονται στην απότομη μείωση της πίεσης με αποτέλεσμα οι ίνες να αποχωρίζονται μεταξύ τους εξαιτίας της εκρηκτικής αποσυμπίεσης. Η μέθοδος αυτή προκαλεί την αποδόμηση της ημικυτταρίνης και το μετασχηματισμό της λιγνίνης εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας, αυξάνοντας έτσι τη δυνατότητα υδρόλυσης της κυτταρίνης. Στα βασικά της μειονεκτήματα περιλαμβάνονται ο σχηματισμός τοξικών παραπροϊόντων και η υψηλή ενεργειακή κατανάλωση προς επίτευξη του κατάλληλου μεγέθους σωματιδίων της βιομάζας (Maurya, et al, 2015).
- 2) Προεπεξεργασίες οι οποίες βασίζονται στη χρήση αμμωνίας : Η AFEX (ammonia fiber explosion) είναι ένας άλλος τύπος φυσικοχημικής προεπεξεργασίας, κατά την οποία η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα υφίσταται επεξεργασία με υγρή αμμωνία σε θερμοκρασίες 90-100 και για περίοδο 30-60min, η οποία ακολουθείται από μία απότομη απελευθέρωση πίεσης. Έχει ως αποτέλεσμα την απότομη διαστολή της υγρής αμμωνίας η οποία με τη σειρά της προκαλεί διόγκωση και φυσική διάρρηξη των ινών της βιομάζας, καθώς και μερική αποκρυστάλλωση της κυτταρίνης. Το βασικό της πλεονέκτημα είναι ότι δεν παράγει πιθανούς παρεμποδιστές για τη διαδικασία της ζύμωσης και είναι πιο αποτελεσματική για γεωργικά υπολείμματα, ενώ η πτητικότητα της αμμωνίας καθιστά επιτρεπτή την ανάκτηση και ανακύκλωση της, αφήνοντας την ξηρή βιομάζα έτοιμη προς υδρόλυση. Το βασικό της μειονέκτημα είναι ότι είναι πιο αποτελεσματική για προεπεξεργασία βιομάζας η οποία περιέχει λιγότερη λιγνίνη (Maurya, et al, 2015).

Χημικές μέθοδοι προεπεξεργασίας

Όξινη προεπεξεργασία: Ο κύριος σκοπός της όξινης προεπεξεργασίας είναι η χημική υδρόλυση η οποία μπορεί να προκαλέσει διαλυτοποίηση των ημικυτταρινών και της λιγνίνης και να καταστήσει την κυτταρίνη περισσότερο προσβάσιμη από τα υδρολυτικά ένζυμα. Οι τεχνολογίες όξινης προεπεξεργασίας μπορούν να λάβουν χώρα είτε με πυκνά είτε με αραιά διαλύματα οξέος, όμως η χρήση πυκνού οξέος είναι λιγότερο ελκυστική εξαιτίας του σχηματισμού συστατικών που δρουν ανασταλτικά (π.χ. φαινολικά οξέα και αλδεΐδες). Τα πυκνά οξέα είναι τοξικά, διαβρωτικά, επικίνδυνα και απαιτούν εξοπλισμό ο οποίος είναι ανθεκτικός στη διάβρωση. Η μέθοδος όξινης προεπεξεργασίας με αραιό διάλυμα οξέος είναι η πλέον εφικτή σε βιομηχανική κλίμακα. Υπάρχουν δύο είδη όξινης προεπεξεργασίας με αραιό διάλυμα οξέος: α) σε υψηλή θερμοκρασία (180 °C) και για μικρό χρονικό διάστημα και β) σε χαμηλότερη θερμοκρασία (120 °C) και για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (30-90min). Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο οξύ, για το οποίο μάλιστα έχουν σημειωθεί οι μεγαλύτερες αποδόσεις υδρόλυσης, είναι το θειικό οξύ (H₂SO₄). Γενικά η όξινη προεπεξεργασία είναι κοστοβόρα, καθώς απαιτεί μεγάλη ενεργειακή τροφοδοσία και ειδικό εξοπλισμό ανθεκτικό στη διάβρωση, ενώ συντελεί και στο σχηματισμό παρεμποδιστών οι οποίοι χρειάζεται να απομακρυνθούν (Maurya, et al, 2015).

Βασική προεπεξεργασία: Στις βασικές προεπεξεργασίες, γίνεται επεξεργασία της βιομάζας με τη χρήση βάσεων όπως είναι τα υδροξείδια του νατρίου, του καλίου, του ασβεστίου και του αμμωνίου σε κανονική θερμοκρασία και πίεση. Το βασικό πλεονέκτημα της διεργασίας είναι η αποτελεσματική απομάκρυνση της λιγνίνης από τη βιομάζα. Η μέθοδος αυτή ενισχύει την προσβασιμότητα της ημικυτταρίνης από τα ημικυτταρινολυτικά ένζυμα και βελτιώνει κατά πολύ την πεπτικότητα της κυτταρίνης. Επιπλέον, συγκρινόμενη με την όξινη προεπεξεργασία, είναι πιο αποτελεσματική στη διαλυτοποίηση της λιγνίνης από ότι στη διαλυτοποίηση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης. Το NaOH αποδεικνύεται πιο αποτελεσματικό από τα υπόλοιπα υδροξείδια και συγκεκριμένα όσον αφορά την αύξηση της ειδικής επιφάνειας της κυτταρίνης, μειώνοντας το βαθμό πολυμερισμού και την κρυσταλλικότητα της, και τη διατάραξη της δομής της λιγνίνης (Maurya, et al, 2015).

Μία άλλη ευρέως χρησιμοποιούμενη βασική προεπεξεργασία είναι η προεπεξεργασία με υδροξείδιο του ασβεστίου (lime pretreatment). Η εν λόγω προεπεξεργασία ενισχύει επίσης την πεπτικότητα της κυτταρίνης, ενώ έχει επιπλέον οφέλη του μικρού κόστους του αντιδραστήριου και μικρότερων απαιτήσεων ασφαλείας σε σύγκριση με τις προεπεξεργασίες με NaOH ή KOH και επιπλέον το Ca(OH)₂ μπορεί εύκολα να ανακτηθεί από το υδρόλυμα με αντίδραση με CO₂. Παρά το γεγονός ότι το Ca(OH)₂ και τα άλλα υδροξείδια δεν είναι ακριβά αντιδραστήρια, τα έξοδα των επόμενων σταδίων είναι υψηλά, καθιστώντας συνολικά την συγκεκριμένη προεπεξεργασία κοστοβόρα. Η διεργασία απαιτεί και τη χρήση τεράστιων ποσοτήτων νερού για την έκπλυση των αλάτων του ασβεστίου και του νατρίου, ενώ και η αφαίρεση των αλάτων αυτών είναι δύσκολη (Maurya, et al, 2015).

Βιολογικές μέθοδοι προεπεξεργασίας Οι συμβατικές φυσικοχημικές μέθοδοι για την αποικοδόμηση της λιγνίνης απαιτούν μεγάλη ενεργειακή τροφοδοσία και επιπλέον είναι επιβαρυντικές για το περιβάλλον. Η βιολογική προεπεξεργασία της βιομάζας θεωρείται ως μία

αποτελεσματική, φιλική προς το περιβάλλον και φτηνή εναλλακτική μέθοδος προεπεξεργασίας. Η βιολογική προεπεξεργασία συνήθως επιτελείται με τη χρήση κυτταρινολυτικών και ημικυτταρινολυτικών μικροοργανισμών. Οι κοινά χρησιμοποιούμενοι μικροοργανισμοί είναι νηματοειδείς μύκητες οι οποίοι βρίσκονται παντού και μπορούν να απομονωθούν από το χώμα, τα φυτά και από λιγνοκυτταριχούχα απόβλητα. Πάρα πολλοί μικροοργανισμοί, όπως για παράδειγμα οι *Phanerochaete chrysosporium*, *Ceriporia lacerate* παράγουν ένζυμα τα αποικοδομούν τη λιγνίνη και σημειώνουν σημαντικές αποδόσεις απολιγνιτοποίησης και για διάφορα λιγνοκυτταρινούχα υποστρώματα, ενώ έχει προταθεί η χρήση τους και για την αποφυγή σχηματισμού υψηλών συγκεντρώσεων παρεμποδιστών όπως στις περιπτώσεις με υψηλές συγκεντρώσεις υποστρώματος. Επιπλέον απαιτούν χαμηλό κεφαλαιακό κόστος, ενέργεια, δεν απαιτείται η χρήση χημικών και λαμβάνουν χώρα σε ήπιες περιβαλλοντικές συνθήκες. Το βασικό τους μειονέκτημα είναι παραταύτα οι χαμηλοί ρυθμοί προεπεξεργασίας της βιομάζας, οι οποίοι παρατηρούνται σε σχέση με άλλες μεθόδους προεπεξεργασίας (Maurga, et al, 2015).

Υδρόλυση

Όξινη υδρόλυση

Η όξινη υδρόλυση είναι εφαρμόσιμη μόνο όταν η πρώτη ύλη έχει υποστεί προεπεξεργασία με αραιό διάλυμα οξέος. Σε αυτό το στάδιο χρησιμοποιείται διάλυμα αραιού διαλύματος οξέος (4%) και υψηλότερη θερμοκρασία (περίπου 215 °C). Η πρώτη ύλη εν συνεχεία εξουδετερώνεται και ακολουθεί η διεργασία της ζύμωσης (Dwivedi, et al, 2009).

Ενζυματική υδρόλυση

Η ενζυματική υδρόλυση λαμβάνει χώρα υπό ηπιότερες συνθήκες (τυπικά για T=40-50 °C και pH= 4.5-5) συγκριτικά με την όξινη υδρόλυση. Τα δύο βασικά της πλεονεκτήματα είναι το χαμηλό λειτουργικό κόστος, εξαιτίας της έλλειψης σοβαρών προβλημάτων διάβρωσης και της χαμηλής τοξικότητας των υδρολυμάτων, και το γεγονός ότι είναι περιβαλλοντικά φιλική. Η ενζυματική υδρόλυση έχει όμως και βασικά μειονεκτήματα σε σύγκριση με την όξινη υδρόλυση, όπως είναι οι μεγαλύτεροι χρόνοι υδρόλυσης, το υψηλό κόστος των ενζύμων σε σύγκριση με το κόστος των οξέων, ενώ είναι πολύ πιθανός και ο σχηματισμός ανασταλτικών τελικών προϊόντων. Παραταύτα, πολλοί ειδικοί θεωρούν τη ενζυμική υδρόλυση ως την πιο αποτελεσματική από πλευράς κόστους διαδικασία σε μακροπρόθεσμο επίπεδο και μάλιστα ως τη διαδικασία-κλειδί, ώστε να επιτευχθεί μία οικονομικά βιώσιμη παραγωγή αιθανόλης (Axelsson, 2011).

Η αποδόμηση της κυτταρίνης προς γλυκόζη στη ενζυματική υδρόλυση καταλύεται από ειδικά κυτταρινολυτικά ένζυμα, τις κυτταρινάσες. Πρόκειται για μία ομάδα ενζύμων που υδρολύει εκλεκτικά γλυκοζιτικούς δεσμούς. Οι κυτταρινάσες παράγονται φυσικά από μικροοργανισμούς όπως τα βακτήρια και οι μύκητες, που είναι ικανοί να αποδομούν κυτταρινούχα υλικά. Έχουν βρεθεί και μελετηθεί περαιτέρω μία μεγάλη ποικιλία παραγωγών κυτταρινασών, όπως αναερόβιοι, αερόβιοι, μεσοφιλικοί και θερμοφιλικοί οργανισμοί.

Οι κυτταρινάσες μπορούν να χωριστούν σε τρεις υποομάδες: τις ενδογλουκανάσες (endo-1,4-β-glucanases, EGs), τις κελλοβιοϋδρολάσες (exo-1,4-β-glucanases, CBHs) και τις β-γλουκοσιδάσες (β-glucosidases). Τα τρία ένζυμα επιδρούν συνεργιστικά, το οποίο σημαίνει ότι η συνολική δράση που μπορούν να πετύχουν συνδυαστικά δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί από τη δράση κάθε ενζύμου ανεξάρτητα. Η αποδόμηση της κυτταρίνης ξεκινά με τη δράση των EGs, οι οποίες υδρολύουν τυχαία εσωτερικούς δεσμούς στην άμορφη περιοχή του πολυμερούς της κυτταρίνης με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων τελικών άκρων. Οι CBHs υδρολύουν τα προαναφερθέντα ή ήδη υπάρχοντα τελικά άκρα και απομακρύνουν τα μονομερή (γλυκόζη) και διμερή (κελλοβιόζη) από την αλυσίδα της κυτταρίνης. Οι CBHs είναι το μόνο ένζυμο ικανό να υδρολύει υψηλής κρυσταλλικότητας κυτταρίνη. Τέλος, τα μόρια κελλοβιόζης που προκύπτουν αποδομούνται από τις β-γλουκοσιδάσες, οι οποίες καταλύουν την υδρόλυση του διμερούς προς το σχηματισμό δύο μορίων γλυκόζης. Οι β-γλουκοσιδάσες είναι μέγιστης σημασίας, καθώς η κελλοβιόζη αναστέλλει τη δράση της κελλουλάσης (Axelsson, 2011).

Ζύμωση

Οι μικροοργανισμοί οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τη ζύμωση χρησιμοποιούνται για την μετατροπή των μονομερών σακχάρων (μονοσακχαρίτες) σε αιθανόλη. Πολλοί διαφορετικοί οργανισμοί όπως βακτήρια, ζύμες και μύκητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μετατροπή αυτή, όμως ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος οργανισμός στις βιομηχανικές διεργασίες είναι η ζύμη *Saccharomyces Cerevisiae*, η κοινή ονομασία της οποίας είναι η *μαγιά του αρτοποιού*. Υπό αναερόβιες συνθήκες η *S. Cerevisiae* παράγει αιθανόλη σύμφωνα με την εξίσωση (1) (Axelsson, 2011).

Θεωρητικά, όπως έχει ήδη αναφερθεί η μετατροπή γλυκόζης σε αιθανόλη είναι 0,51g EtOH/g γλυκόζης. Πρακτικά όμως η αποδοτικότητα ζύμωσης της μαγιάς λαμβάνεται γενικά ίση με 90% που ισοδυναμεί με μέγιστη μετατροπή ίση με 0,46 g EtOH/g γλυκόζη. Όταν η απόδοση σε γλυκόζη είναι υψηλή, η *S. Cerevisiae* έχει την ικανότητα να παράγει αιθανόλη και υπό αερόβιες συνθήκες. Ένα μειονέκτημα της είναι ότι δε μπορεί να ζυμώσει και πεντόζες, που είναι αντικείμενο ενδιαφέροντος, όταν γίνεται χρήση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Άλλοι μικροοργανισμοί ζυμώνουν πεντόζες και ένας τρόπος να γίνει η ζύμωση της λιγνοκυτταρινούχας πρώτης ύλης είναι να γίνουν οι δύο διεργασίες (η ζύμωση πεντοζών και η εξοζών) χωριστά με διαφορετικές, αντίστοιχα, ζύμες (Axelsson, 2011).

Η αποδοτικότητα της διεργασίας της ζύμωσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η επιλογή του μικροοργανισμού ζύμωσης, η πρώτη ύλη, η μέθοδος προεπεξεργασίας, η μέθοδος υδρόλυσης, καθώς και από περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως το pH, η θερμοκρασία, το υπόστρωμα και η συγκέντρωση αιθανόλης. Οι συνθήκες συνθήκες για ζύμωση με χρήση του *S. Cerevisiae* είναι τυπικά pH=5 και T=37°C. Η τέλεση της διεργασίας επηρεάζεται από τους διαφορετικούς παρεμποδιστές που παράγονται στα υπόλοιπα στάδια της διεργασίας.

Το υδρόλυμα περιέχει, εκτός από ζυμώσιμα σάκχαρα, παρεμποδιστές που περιορίζουν τη δράση των μικροοργανισμών ζύμωσης και έτσι μειώνεται η απόδοση σε παραγωγή αιθανόλης. Η μαγιά του αρτοποιού έχει αποδειχτεί παραταύτα η πιο ανθεκτική στα μίγματα αυτών των αναστολέων.

Επιπλέον ανασταλτική δράση στο μικροοργανισμό ζύμωσης έχει και η ίδια η αιθανόλη, με αποτέλεσμα τον περαιτέρω περιορισμό της μετατροπής γλυκόζης σε αιθανόλη (Axelsson, 2011).

Στρατηγικές Υδρόλυσης και Ζύμωσης

Τα στάδια της ενζυμικής υδρόλυσης και ζύμωσης είναι στενά συνδεδεμένα μεταξύ τους, γεγονός το οποίο έχει επιτρέψει διάφορες παραλλαγές σχεδιασμού των συγκεκριμένων δύο διεργασιών.

Οι δύο κύριες είναι οι εξής:

- τα δύο στάδια, η υδρόλυση και η ζύμωση, λαμβάνουν χώρα χωριστά [Separate Hydrolysis and Fermentation (SHF)] και
- τα δύο στάδια συνδυάζονται σε ένα ενιαίο στάδιο [Simultaneous Saccharification and Fermentation (SSF)].

Χωριστή Υδρόλυση και Ζύμωση

Στη συγκεκριμένη διεργασία η προεπεξεργασμένη βιομάζα υδρολύεται προς γλυκόζη και ζυμώνεται διαδοχικά προς αιθανόλη σε διαφορετικές μονάδες. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι η υδρόλυση της κυτταρίνης και η ζύμωση διεξάγονται στις βέλτιστες τους συνθήκες, δηλαδή σε θερμοκρασίες 45 με 50 °C για την υδρόλυση της κυτταρίνης και 30 με 37 °C για τη ζύμωση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Η αναστολή δράσης της κυτταρινάσης από τα παραχθέντα σάκχαρα, κυρίως από την κελλοβιόζη και τη γλυκόζη, είναι το βασικό μειονέκτημα της SHF (Taherzadeh & Karimi, 2007).

Η δράση της κυτταρινάσης μειώνεται κατά 60% ακόμα και για χαμηλές συγκεντρώσεις της κελλοβιόζης της τάξης των 6g/l. Η επίδραση της γλυκόζης στην δράση της κυτταρινάσης είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτή της κελλοβιόζης. Από την άλλη η γλυκόζη αποτελεί ισχυρό παρεμποδιστή της β-γλυκοσιδάσης και συγκεκριμένα για συγκέντρωση γλυκόζης 3g/l, η δράση της γλυκοσιδάσης μειώνεται κατά 75%. Ένα άλλο πρόβλημα είναι αυτό της επιμόλυνσης του υδρολύματος, καθώς εξαιτίας των μεγάλων χρόνων περάτωσης της υδρόλυσης (1-4μέρες), ο κίνδυνος μικροβιακής μόλυνσης του διαλύματος είναι μεγάλος, παρά τις σχετικά υψηλές επικρατούσες θερμοκρασίες (45-50 °C) (Taherzadeh & Karimi, 2007).

Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση

Μία από τις πιο επιτυχημένες μεθόδους παραγωγής βιοαιθανόλης από λιγνοκυτταρινούχα υλικά είναι η διεξαγωγή της ενζυμικής υδρόλυσης και της ζύμωσης της προεπεξεργασμένης βιομάζας σε ένα στάδιο.

Σε αυτή τη διεργασία, η γλυκόζη η οποία παράγεται από τα υδρολυτικά ένζυμα καταναλώνεται κατευθείαν από τους μικροοργανισμούς ζύμωσης οι οποίοι είναι παρόντες στον αντιδραστήρα. Αυτό είναι ένα πολύ μεγάλο πλεονέκτημα της διεργασίας της Ταυτόχρονης Σακχαροποίησης και Ζύμωσης (ΤΣΖ) σε σύγκριση με αυτή της Χωριστής Υδρόλυσης και Ζύμωσης (XYZ), αφού η ανασταλτική επίδραση της κελλοβιόζης και της γλυκόζης στη δράση των υδρολυτικών ενζύμων ελαχιστοποιείται, διατηρώντας τα εν λόγω σάκχαρα σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η ΤΣΖ επιτυγχάνει μεγαλύτερες αποδόσεις αιθανόλης από ότι η XYZ και απαιτεί μικρότερες ποσότητες ενζύμων. Ο κίνδυνος μόλυνσης στην ΤΣΖ είναι μικρότερος συγκριτικά με την XYZ, αφού η

παρουσία της αιθανόλης μειώνει την πιθανότητα αυτή. Επιπλέον, ο αριθμός των αντιδραστήρων μειώνεται σε έναν, έχοντας ως αποτέλεσμα τη μείωση του συνολικού κεφαλαιακού κόστους της διεργασίας. Καίριας σημασίας είναι οι συνθήκες διεξαγωγής της ΤΣΖ και ειδικά η θερμοκρασία και το pH να είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερες στις βέλτιστες συνθήκες διεξαγωγής της ενζυμικής υδρόλυσης και της ζύμωσης. Η διαφορά όμως των βέλτιστων θερμοκρασιών δράσης των υδρολυτικών ενζύμων και των μικροοργανισμών ζύμωσης παραμένει ένα σημαντικό μειονέκτημα της ΤΣΖ. Η συνήθης θερμοκρασία διεξαγωγής της ΤΣΖ είναι 38 °C, η οποία αποτελεί συμβιβασμό μεταξύ των αντίστοιχων βέλτιστων θερμοκρασιών για την υδρόλυση και τη ζύμωση, αφού η βέλτιστη θερμοκρασία για τις κυτταρινάσες είναι 40 με 45 °C, ενώ της μαγιάς του αρτοποιού 30 με 35 °C. Η υδρόλυση είναι το περιοριστικό στάδιο σε σχέση με το ρυθμό της διεργασίας της ΤΥΖ και γι αυτόν ακριβώς το λόγο οι προσπάθειες αύξησης του ρυθμού της στρέφονται στη παραγωγή θερμοανθεκτικών βακτηρίων και ζυμών, οποίοι θα δρουν στη βέλτιστη για την υδρόλυση θερμοκρασία (Taherzadeh & Karimi, 2007).

Η αναστολή δράσης των κυτταρινολυτικών ενζύμων από την ίδια την αιθανόλη μπορεί να αποτελέσει επιπλέον πρόβλημα στην ΤΣΖ. Έχει αναφερθεί ότι συγκέντρωση αιθανόλης 30g/l μειώνει τη δράση των ενζύμων κατά 25%. Η αναστολή από την αιθανόλη μπορεί να αποτελέσει περιοριστικό παράγοντα, όσον αφορά την παραγωγή υψηλής συγκέντρωσης αιθανόλης, όμως παραταύτα, η ΤΣΖ συνιστά την προτιμώμενη μέθοδο σε πολλά εργαστήρια και πιλοτικές μονάδες που μελετούν την παραγωγή αιθανόλης (Taherzadeh & Karimi, 2007).

Απόσταξη και Αφυδάτωση

Η αιθανόλη που παράγεται από την διαδικασία της ζύμωσης, περιέχει ακόμα, μία σημαντική ποσότητα νερού, η οποία πρέπει να αφαιρεθεί. Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως συστατικό για μείγματα με βενζίνη, η βιοαιθανόλη πρέπει να έχει καθαρότητα της τάξεως του 99,5%. Αυτό επιτυγχάνεται με χρήση της διαδικασίας της κλασματικής απόσταξης. Μια πρώτη απόσταξη αφαιρεί την αιθανόλη από το μείγμα της ζύμωσης και δίνει μείγμα που φτάνει σε ποσοστό 50% σε νερό και 50% αιθανόλης. Η διαδικασία της απόσταξης και ο διαχωρισμός τους βασίζεται στο διαφορετικό σημείο βρασμού κάθε συστατικού. Έτσι δεδομένου ότι η αιθανόλη έχει χαμηλότερο σημείο βρασμού (73.8 °C) σε σύγκριση με αυτό του νερού (100 °C), η αιθανόλη μετατρέπεται πρώτη σε ατμό, συλλέγεται και στη συνέχεια συμπυκνώνεται και διαχωρίζεται. Μια δεύτερη στήλη απόσταξης αφαιρεί το νερό από το μίγμα μέχρι το 95% αιθανόλης. Από τη στήλη αυτή αφαιρούνται επίσης και τα ζυμέλαια. Όσο αποδοτική κι αν είναι η στήλη, είναι αδύνατη η παραλαβή καθαρής αλκοόλης ή έστω συγκέντρωσης μεγαλύτερης από 95%. Μετά το πέρας της απόσταξης, ο καθαρισμός και η αφυδάτωση συνεχίζεται και σε άλλα στάδια. Προκειμένου να απομακρυνθεί το νερό που έχει απομείνει στο μίγμα περνά από μοριακό διαχωριστή ο οποίος παγιδεύει την αιθανόλη. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η παραγωγή άνυδρης αιθανόλης, με συγκέντρωση και καθαρότητα μέχρι και 99,5% (Μαύρου & Ποϊκλή, 2012).

Η διαδικασία της αφυδάτωσης είναι απαραίτητη για την παραγωγή αιθανόλης καθαρότητας 99.8%, που ονομάζεται άνυδρη αιθανόλη. Αυτός ο τύπος αιθανόλης είναι η πρώτη ύλη για την παραγωγή ETBE και μπορεί να συνδυαστεί άμεσα με τη βενζίνη.

Η διαδικασία της αφυδάτωσης πραγματοποιείται μετά από την απόσταξη του προϊόντος της ζύμωσης. Η αιθανόλη, μετά από την εξάτμιση, φιλτράρεται σε ένα «μοριακό» κόσκινο από

ζεόλιθους. Αυτός ο τύπος «μοριακού» φίλτρου συγκρατεί επιλεκτικά τα μόρια νερού, αυξάνοντας το ποσοστό της αιθανόλης πέρα από το αζεοτροπικό σημείο.

Μετά τη διαδικασία της αφυδάτωσης, η αιθανόλη πρέπει να απομονωθεί έτσι που να μην έχει οποιαδήποτε επαφή με την ατμόσφαιρα. Η άνυδρη αιθανόλη είναι σε θέση να απορροφήσει την περιβαλλοντική υγρασία. Για αυτόν τον λόγο, μόλις αφυδατωθεί, η αποθήκευση και η μεταφορά πρέπει να πραγματοποιούνται σε αδρανοποιημένη ατμόσφαιρα χωρίς την παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα (Μαύρου & Ποϊκλή, 2012).

Θερμοχημική τεχνολογία παραγωγής βιοαιθανόλης από βιομάζα

Στη θερμοχημική τεχνολογία μετατροπής βιοαιθανόλης η βιομάζα μετατρέπεται σε συνθετικό αέριο (syngas) υπό την επίδραση έντονης παροχής θερμότητας και μερικής παροχής αέρα εντός αεριοποιητή. Εν συνεχεία το συνθετικό αέριο μετατρέπεται σε αιθανόλη με δύο τρόπους: είτε με την επίδραση μικροοργανισμών ζύμωσης είτε με την επίδραση καταλυτών.

1) Αεριοποίηση: παραγωγή αιθανόλης μέσω ζύμωσης

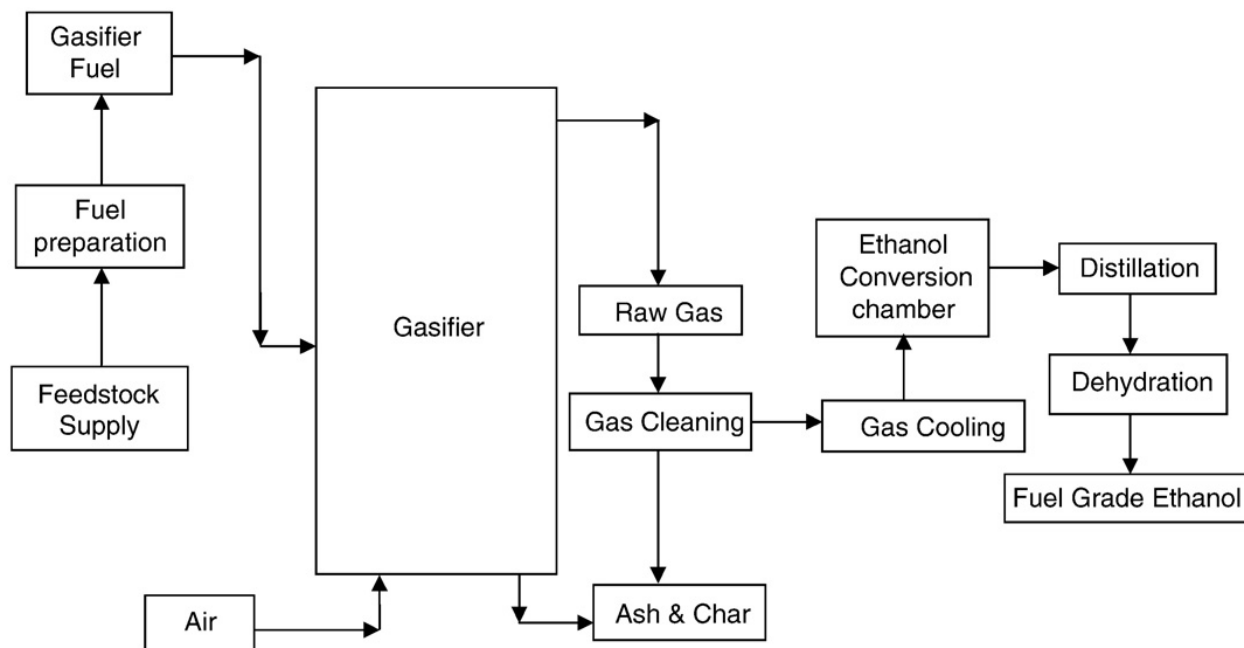
Η πρώτη ύλη ξηραίνεται προς ποσοστά υγρασίας που κυμαίνονται μεταξύ 5 και 20%. Άμμος ρευστοποιημένης κλίνης προθερμαίνεται σε αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης στους 550 °C με τη χρήση εξωτερικής παροχής καυσίμου. Η πρώτη ύλη θερμαίνεται στους 550 °C και αποδομείται παράγοντας συνθετικό αέριο (CO, CO₂, CH₄, H₂, κ.ά). Η παροχή αέρα ρυθμίζεται ώστε να αποφευχθεί πλήρης καύση της πρώτης ύλης και προς αύξηση της θερμοκρασίας στους 800 °C. Μόλις εξασφαλιστούν οι βέλτιστες συνθήκες, ο αεριοποιητής λειτουργεί ανεξάρτητα και χωρίς την εξωτερική παροχή επιπλέον καυσίμου. Το συνθετικό αέριο συλλέγεται από την κορυφή του αεριοποιητή και καθαρίζεται, απομακρύνονται δηλαδή οι περιεχόμενες πίσσα και στάχτη. Το καθαρό πλέον συνθετικό αέριο ψύχεται σε θερμοκρασία δωματίου και αποθηκεύεται σε υψηλή πίεση. Το ψυχρό καθαρό αέριο τροφοδοτείται σε μονάδα παραγωγής αιθανόλης, όπου κατάλληλοι μικροοργανισμοί το ζυμώνουν προς παραγωγή αιθανόλης και οξικού οξέος. Μετά την ολοκλήρωση της ζύμωσης το υγρό αποστάζεται προς ανάκτηση της αιθανόλης, η οποία στη συνέχεια αφυδατώνεται προς παραγωγή αιθανόλης με συγκεκριμένα ποιοτικά χαρακτηριστικά, προκειμένου για τη χρήση της ως καυσίμου. Πολλοί μικροοργανισμοί έχουν αναπτυχθεί για τη ζύμωση του συνθετικού αερίου όπως ο *Clostridium Carboxidivorans* P7, ο *Clostridium Ljungdahlii* και ο *Clostridium Autoethanogenum* (Dwivedi, et al, 2009).

2) Αεριοποίηση : παραγωγή αιθανόλης με τη χρήση καταλυτών

Στην παραγωγή αιθανόλης μέσω αεριοποίησης και με τη χρήση καταλυτών όλα τα στάδια παραμένουν τα ίδια με τα αντίστοιχα με τη διαδικασία παραγωγής αιθανόλης μέσω αεριοποίησης και ζύμωσης, μέχρι το στάδιο κατά το οποίο το συνθετικό αέριο εισέρχεται στη μονάδα παραγωγής αιθανόλης. Το αέριο πριν εισέλθει στη μονάδα παραγωγής αιθανόλης θερμαίνεται στους 300 °C, υπό πίεση 69bar. Το αέριο αναμιγνύεται με νερό και μεθανόλη προς αύξηση της παραγωγής σε αιθανόλες υψηλότερης τάξης και το μίγμα διέρχεται από το συνθετικό καταλύτη (ενώσεις του δισουλφιδίου του μολυβδενίου) προς παραγωγή μεθανόλης, αιθανόλης, υψηλότερης τάξης αλκοολών μέχρι πεντανόλες, μεθανίου και μικρών ποσοτήτων άλλων υδρογονανθράκων. Η μονάδα ψύχεται επιτόπου στους 43 °C με τη χρήση ψυχρού νερού και το συνθετικό αέριο εκτρέπεται στην περιοχή καθαρισμού. Εν συνεχεία το μίγμα

αποσπάζεται προς ανάκτηση της αιθανόλης και η αιθανόλη αφυδατώνεται προκειμένου να καταστεί κατάλληλη για τη χρήση της ως καύσιμο (Dwivedi, et al, 2009).

Το διάγραμμα ροής παραγωγής βιοαιθανόλης με την τεχνολογία της αεριοποίησης φαίνεται στο Διάγραμμα 8, που ακολουθεί:



Διάγραμμα 8: Διάγραμμα ροής παραγωγής αιθανόλης με την τεχνολογία αεριοποίησης
Πηγή: (Dwivedi, et al, 2009)

2.3. Μονάδες παραγωγής βιοαιθανόλης από βιοαπόβλητα στην Ευρώπη

Η παραγωγή βιοαιθανόλης 2^{ης} γενιάς στην Ευρώπη γίνεται σε πιλοτικό επίπεδο ή επίπεδο επίδειξης μεγάλης κλίμακας, με κύρια πρώτη ύλη γεωργικά υπολείμματα και απόβλητα.

Οι μεγαλύτερες και σε καθεστώς λειτουργίας μονάδες παραγωγής βιοαιθανόλης από βιοαπόβλητα στην Ευρώπη παρουσιάζονται ακολούθως (BiofuelsDigest, 2011; European Biofuels, 2015(a)):

Etanolix and Bionolix units, Φινλανδία

Η εταιρεία St1 Biofuels Oy, φινλανδική εταιρεία διάθεσης πετρελαίου, έχει κατασκευάσει τέσσερις μονάδες Etanolix και μία μονάδα Bionolix στη Φινλανδία. Η πρώτη ύλη για τις μονάδες Etanolix είναι βιοαπόβλητα και υπολείμματα της βιομηχανίας τροφίμων, περιέχοντα σάκχαρα και άμυλο και για τις μονάδες Bionolix δημοτικά και βιομηχανικά βιοαπόβλητα (st1, 2016; Wessberg & Eerola, 2013).

Η πρώτη ύλη των μονάδων αυτών αποτελείται γενικά, από απόβλητα προερχόμενα από (Wessberg & Eerola, 2013):

- Αρτοποιίες π.χ. ζύμες
- Μαγαζιά, π.χ. ψωμιά που απορρίπτεται, και διαλεγμένα βιοαπόβλητα
- Νοικοκυριά
- Ζυθοποιίες και βιομηχανίες ποτοποιίας
- Βιομηχανία γλυκών
- Βιομηχανία πατάτας
- Άλλα σακχαρούχα και αμυλούχα απόβλητα.

Οι μονάδες Etanolix εκτός από βιοαιθανόλη παράγουν και ζωοτροφές ως παραπροϊόν. Εξαιτίας αυτού η πρώτη ύλη των μονάδων αυτών δε μπορεί να περιέχει προϊόντα κρέατος, καθώς η νομοθεσία απαγορεύει στις ζωοτροφές να περιέχεται ζωικό κρέας. Στη μονάδα Bioanolix, η πρώτη ύλη μπορεί να περιέχει προϊόντα κρέατος, καθώς στις εξόδους της δεν περιλαμβάνονται οι ζωοτροφές. Η μονάδα Bioanolix εκτός από βιοαιθανόλη παράγει ως παραπροϊόντα ηλεκτρική ενέργεια και κοινοτική θερμότητα, καθώς επίσης και λίπασμα (Wessberg & Eerola, 2013).

Οι τέσσερις μονάδες Etanolix στη Φινλανδία ως τώρα είναι οι εξής (Wessberg & Eerola, 2013):

-μία μονάδα στην πόλη Hamina, η οποία είναι χωροθετημένη δίπλα ακριβώς στην εκεί εδράζουσα μονάδα αφυδάτωσης

-μία ανεξάρτητη μονάδα, στην πόλη Vantaa

-μία μονάδα στην πόλη Lahti, η οποία είναι χωροθετημένη δίπλα ακριβώς στην εκεί εδράζουσα ζυθοποιία (Hartwall Ltd) και

-μία μονάδα στην πόλη Jokioinen, η οποία είναι χωροθετημένη δίπλα ακριβώς στην εκεί εδράζουσα μονάδα παραγωγής ενζύμων της εταιρείας DuPont.

Η παραγωγική δυναμικότητα των μονάδων Etanolix κυμαίνεται μεταξύ 1-2 10⁶ lit ανά μονάδα το χρόνο, εκτός από τη μονάδα στην πόλη Jokioinen, η οποία έχει δυναμικότητα παραγωγής 9 lit το χρόνο. Οι μονάδες στις πόλεις Vantaa και Lahti μπορούν να επεξεργαστούν και συσκευασμένη πρώτη ύλη, η συλλογή της οποίας γίνεται σε συνεργασία με τη φινλανδική εταιρεία συλλογής αποβλήτων SITA (Wessberg & Eerola, 2013).

Η **διεργασία Etanolix** αποτελείται από δύο βασικές μονάδες, τη μονάδα υποδοχής της πρώτης ύλης και την καθεαυτή μονάδα παραγωγής αιθανόλης. Η μονάδα υποδοχής της πρώτης ύλης χωρίζεται στη μονάδα απομάκρυνσης των πλαστικών αποβλήτων (π.χ. πλαστικές συσκευασίες ψωμιού-αρτοποιημάτων) και στη μονάδα προσθήκης νερού στις ζύμες. Η μονάδα παραγωγής αιθανόλης αποτελείται από τις μονάδες υδρόλυσης, ζύμωσης, ανάκτησης του ξηρού υλικού, εξάτμισης και απόσταξης. Το CO₂ που παράγεται από τη ζύμωση απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα.

Η **μονάδα Bionolix** βρίσκεται στην πόλη Haameenlinna και πρωτολειτούργησε το 2010. Έχει ετήσια παραγωγικότητα σε αιθανόλη $1 \cdot 10^6$ lit και μπορεί να επεξεργάζεται και συσκευασμένη πρώτη ύλη, η συλλογή της οποίας οργανώνεται από την εταιρεία αποβλήτων Kiertokarula Ltd. Στη μονάδα στη Haameenlinna υπάγεται και μία μονάδα παραγωγής βιοαερίου, η οποία παρέχει θερμότητα και ηλεκτρική ενέργεια στην κοινότητα της Haameenlinna. Το βιοαέριο παράγεται από το στερεό υπόλειμμα, το οποίο προκύπτει από τη διεργασία της ζύμωσης (Wessberg & Eerola, 2013).

Etanolix Goeteborg, Σουηδία

Η μονάδα παραγωγής βιοαιθανόλης στο Goeteborg της Σουηδίας είναι μία μονάδα επίδειξης, με παραγωγικότητα $5 \cdot 10^6$ l αιθανόλης το χρόνο. Η εταιρεία St1 Biofuels Oy κατασκεύασε τη μονάδα παραγωγής βιοαιθανόλης στο Goeteborg, επενδυτής της οποίας είναι η εταιρεία North European Bio Tech Oy (NEB).

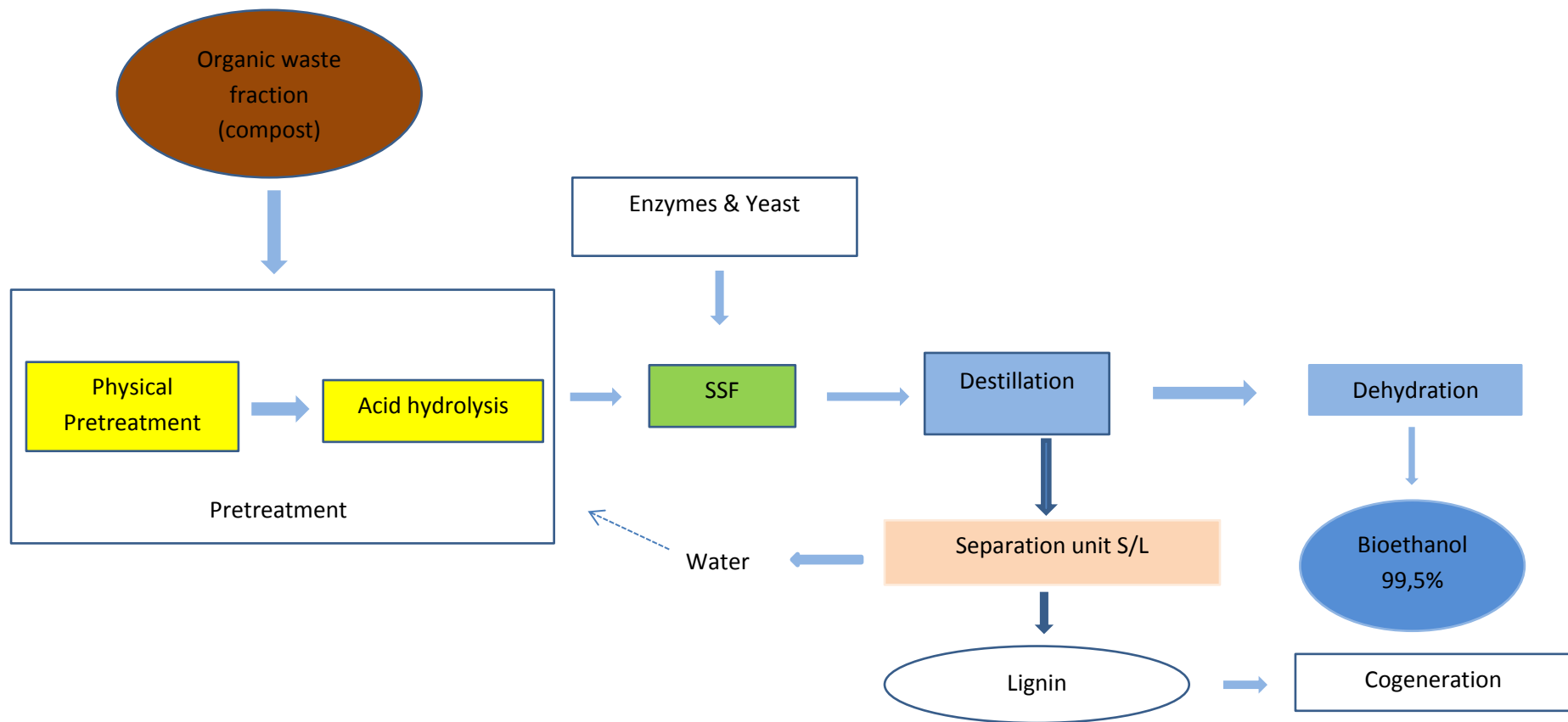
Η πρώτη ύλη της μονάδας είναι βιομηχανικά απόβλητα από την αρτοποιία, καθώς και τα βιομηχανικά υπολείμματα αυτής όπως π.χ. ζύμες, καθώς και συσκευασμένο ή μη συσκευασμένο, ληγμένο ψωμί από μαγαζιά και καταστήματα (Wessberg & Eerola, 2013).

Perseo bioethanol plant, Ισπανία

Η μονάδα παραγωγής βιοαιθανόλης Perseo είναι ένα κοινό έργο (Perseo project) των εταιρειών Imelca S.A., CIEMAT και Ford Spain και βρίσκεται στην πόλη της Βαλένθια, στην Ισπανία.

Η μονάδα επεξεργάζεται 500 τόνους οργανικού κλάσματος ΑΣΑ ανά ημέρα και παράγει καθημερινά 16.000l βιοαιθανόλη, καθαρότητας μεγαλύτερης από 99,5%, ποσότητα η οποία ισοδυναμεί με ετήσια δυναμικότητα περίπου $5 \cdot 10^6$ lit/y.

Τα βασικά συστατικά μέρη της μονάδας είναι η μονάδα προεπεξεργασίας, στην οποία λαμβάνει χώρα φυσική προεπεξεργασία για τον περιορισμό των ποσοτήτων πλαστικού, μετάλλου και γυαλιού και χημική προεπεξεργασία, συγκεκριμένα όξινη υδρόλυση, η μονάδα ΤΣΖ και οι μονάδες απόσταξης και αφυδάτωσης (European Biofuels, 2015(b)). Το διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας του έργου Perseo, φαίνεται στο Διάγραμμα 9 που ακολουθεί.



Διάγραμμα 9: Διάγραμμα ροής παραγωγικής διαδικασίας βιοαιθανόλης του έργου Perseo (Perseo process)
 Πηγή: (European Biofuels, 2015(b))

3. Μεθοδολογία

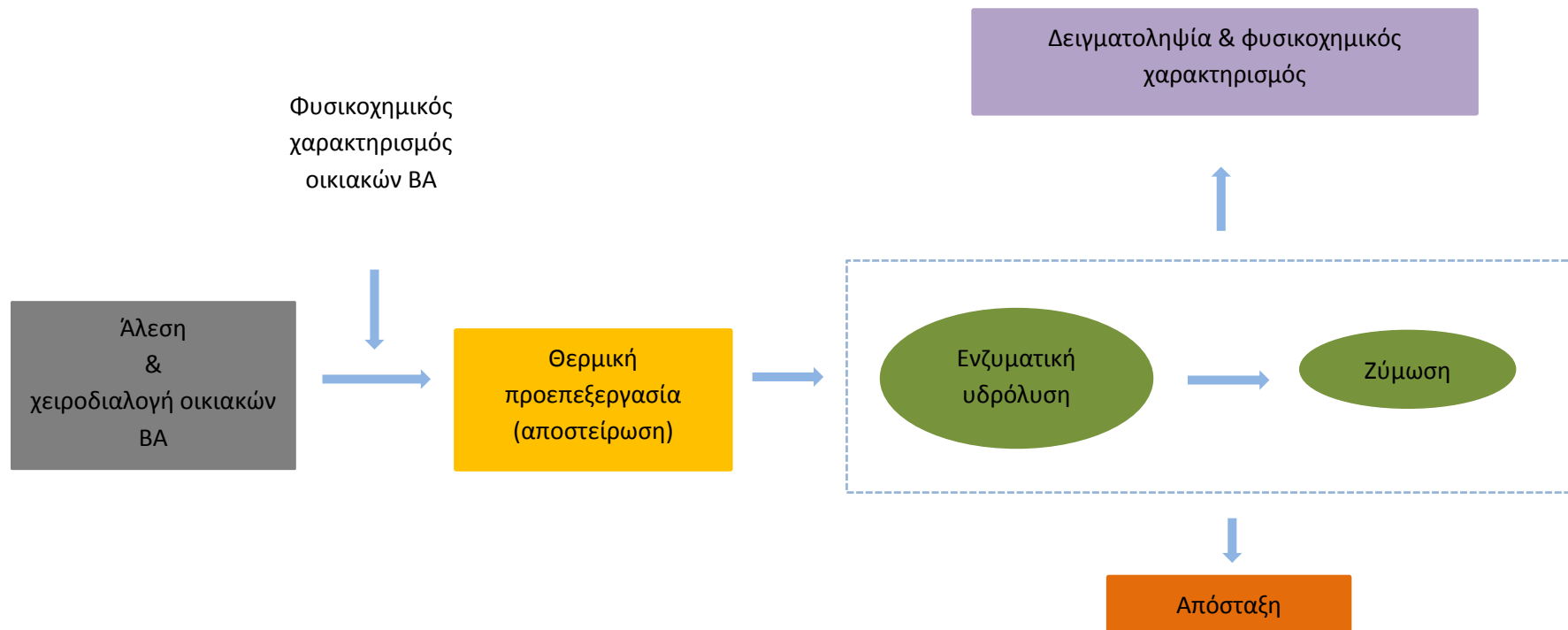
3.1 Εισαγωγή

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η εν λόγω έρευνα, διερευνήθηκαν οι κινητικές παράμετροι βιομετατροπής προδιαλεγμένων και ξηραμένων βιοαποβλήτων προς βιοαιθανόλη δεύτερης γενιάς. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε η πρώτη στην Ελλάδα πιλοτική μονάδα παραγωγής αιθανόλης, η ανάπτυξη και κατασκευή της οποίας υπάγονται στο έργο Waste2bio. Το έργο Waste2bio χρηματοδοτείται από το πρόγραμμα LIFE 11 ENV/ GR/ 000949 και είναι ένα κοινό έργο με εταίρους το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, το Δήμο Ασπροπύργου, το Δήμο Παπάγου-Χολαργού και το Πράσινο Ταμείο.

Η μεθοδολογία που ακολουθείται για το σκοπό της παρούσας έρευνας περιλαμβάνει τρία βασικά ωστόσο διακριτά μεταξύ τους στάδια:

- 1) Το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των προξηραμένων οικιακών βιοαποβλήτων,
- 2) Τη βιομετατροπή των ξηραμένων βιοαποβλήτων σε αιθανόλη δεύτερης γενιάς,
- 3) Τον προσδιορισμό των ίδιων, με αυτά του πρώτου σταδίου, φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των ξηραμένων βιοαποβλήτων σε διαφορετικές χρονικές στιγμές της διεργασίας βιομετατροπής τους σε αιθανόλη.

Το αναλυτικό διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας καταγράφεται στο Διάγραμμα 10.



Διάγραμμα 10: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας

Τα επιμέρους στάδια της πειραματικής διαδικασίας περιγράφονται αναλυτικά στις ενότητες που ακολουθούν.

3.2 Προέλευση, σύνθεση και ξήρανση βιοαποβλήτων

Τα βιοαπόβλητα που συλλέχθηκαν και οδηγήθηκαν στις εγκαταστάσεις του Ε.Μ.Π, προήλθαν από τους Δήμους Ασπροπύργου και Παπάγου-Χολαργού ενώ η μεθοδολογία αποκομιδής και προεπεξεργασίας έχει περιγραφεί από τους (Sotiropoulos, et al, 2016).

Μετά τη μεταφορά τους στις εγκαταστάσεις του Ε.Μ.Π. τα νωπά οικιακά βιοαπόβλητα τοποθετούνται στο εμπορικό σύστημα αποκεντρωμένης ξήρανσης Gaia GC-100 (Εικόνα 2), όπου ξηραίνονται προς σκόνη με διάμετρο $d \approx 1-5 \text{ mm}$.

Συνοπτική περιγραφή ξηραντηρίων Gaia

Τα ξηραντήρια Gaia είναι συστήματα μείωσης του όγκου των οργανικών απορριμμάτων και απορριμμάτων φαγητού σε ποσοστό που φτάνει μέχρι και το 90%.

Τα ξηραντήρια GAIA είναι απλά αυτόματα συστήματα ξήρανσης που στηρίζονται στη θέρμανση και τη μηχανική ανάδευση. Εξαιτίας του γεγονότος ότι τα ποσοστά υγρασίας στα οργανικά απορρίμματα και τα απορρίμματα φαγητού είναι πολύ υψηλά (έως και 98%), η μείωση του όγκου και του βάρους επιτυγχάνεται με την εξάτμιση του νερού. Τα ξηραντήρια GAIA διαφοροποιούνται από άλλες τεχνολογίες ξήρανσης λόγω του συστήματος closed loop (Βέκκος, 2016; Δουφεξή, 2016).

Οι υδρατμοί που παράγονται από την θέρμανση αφού περάσουν από σύστημα δυο φίλτρων οδηγούνται προς υγροποίηση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην υπάρχουν εκπομπές και οσμές παρά μόνο νερό το οποίο και απομακρύνεται στο αποχετευτικό σύστημα, ενώ το τελικό προϊόν είναι άοσμη, ξερή αποστειρωμένη βιομάζα που μπορεί να αποθηκευτεί για αρκετές εβδομάδες. Το σύστημα τροφοδοτείται με ηλεκτρική ενέργεια ενώ η θέρμανση είναι δυνατόν να προέρχεται από φυσικό αέριο, πετρέλαιο, ηλεκτρικό ρεύμα ή ακόμα και από ατμό. Οι χρόνοι κατεργασίας όπως επίσης και το κόστος χρήσης ποικίλουν και εξαρτώνται από τον τύπο των απορριμμάτων και την περιεκτικότητα αυτών σε υγρασία. Οι συνήθεις χρόνοι κατεργασίας κυμαίνονται από 7 έως 9 ώρες και η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας από 0,28 έως 0,9 kW/kg.

Πολύ σημαντικό λειτουργικό στοιχείο των ξηραντηρίων Gaia είναι το γεγονός ότι είναι μοναδικά σε ανοχή συσκευασμένων απορριμμάτων. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, οποιοδήποτε μη οργανικό απόρριμμα (π.χ. πλαστικό ή αλουμίνιο) θρυμματίζεται επιτρέποντας στα οργανικά απορρίμματα να ξηραθούν, ενώ οι συσκευασίες παραμένουν διαθέσιμες για ανάκτηση μέσω μιας απλής μεθόδου διαλογής (Βέκκος, 2016; Δουφεξή, 2016).



Εικόνα 2: Το ξηραντήριο Gaia GC-100
Πηγή: (Gaia Corp., 2016)

3.3 Άλεση και χειροδιαλογή προξηραμένων οικιακών ΒΑ

Οι τέσσερις παρτίδες προξηραμένων οικιακών βιοαποβλήτων που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκαν τυχαία. Στη συνέχεια 25kg της κάθε παρτίδας ομογενοποιήθηκαν σε μύλο άλεσης (Εικόνα 3), της ιταλικής εταιρείας AMA, ο οποίος διαθέτει κόσκινο διαμέτρου 1,5mm με ταυτόχρονη επιπλέον χειρωνακτική διαλογή, προς αφαίρεση τυχόν προσμίξεων (Εικόνα 4).



Εικόνα 3: Μύλος άλεσης AMA



Εικόνα 4: Άλεση και ταυτόχρονη χειροδιαλογή

3.4 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός προξηραμένων οικιακών ΒΑ

Οι τέσσερις παρτίδες προξηραμένων οικιακών βιοαποβλήτων χαρακτηρίστηκαν στη συνέχεια ως προς το περιεχόμενό τους σε υδατάνθρακες αλλά και ως προς τυπικές φυσικοχημικές παραμέτρους χαρακτηρισμού αποβλήτων. Όλες οι μετρήσεις για κάθε μία ξεχωριστά φυσικοχημική παράμετρο έλαβαν χώρα εις διπλούν.

Οι φυσικοχημικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν είναι οι εξής:

- Η υγρασία (% κ.β.),
- Το pH,
- Τα ολικά υδατοδιαλυτά στερεά (% κ.β.),
- Τα ολικά αναγωγικά σάκχαρα (% κ.β.),
- Η κυτταρίνη (% κ.β.),
- Η ημικυτταρίνη (% κ.β.) και
- Το ολικό άμυλο (% κ.β.)

Στις ενότητες που ακολουθούν παρουσιάζεται αναλυτικά το πειραματικό πρωτόκολλο προσδιορισμού των προαναφερθέντων φυσικοχημικών παραμέτρων.

3.4.1 Προσδιορισμός υγρασίας

Η πρώτη φυσικοχημική παράμετρος που προσδιορίστηκε ήταν η περιεχόμενη υγρασία των προξηραμένων οικιακών ΒΑ. Προς τούτο ποσότητα, της τάξης των 2g, από τις παρτίδες των προξηραμένων οικιακών ΒΑ, ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (Εικόνα 5).



Εικόνα 5: Ζυγός ακριβείας 4 δεκαδικών ψηφίων

Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δοχεία ζέσεως και εισήχθησαν σε φούρνο ξήρανσης (Εικόνα 6) με ρεύμα αέρα στους 80°C, όπου και παρέμειναν για χρονικό διάστημα περίπου 16 ωρών (Pomeranz & Meloan, 1994 (a)).



Εικόνα 6: Φούρνος ξήρανσης με ρεύμα αέρα

Μετά το πέρας των 16 ωρών τα δείγματα τοποθετούνται σε ξηραντήρα για χρονικό διάστημα 20-30 λεπτών, έως ότου αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου και ζυγίζονται ξανά.

Η % κ.β. υγρασία υπολογίστηκε από τη διαφορά μάζας πριν και μετά την ξήρανση στους 80 °C:

$$\text{Υγρασία (\% w/w)} = \frac{[(\text{initial solid}-\text{final solid})/\text{initial solid}]*100,}{}$$

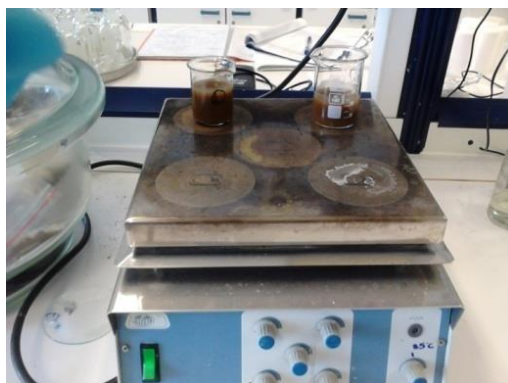
όπου:

initial solid = η αρχική μάζα του δείγματος και

final solid = η τελική μάζα του δείγματος.

3.4.2 Προσδιορισμός pH

Προκειμένου για τον προσδιορισμό του pH ζυγίστηκε ποσότητα 2 g για την κάθε παρτίδα προξηραμένων οικιακών ΒΑ και εν συνεχεία τα δείγματα αναμίχθηκαν με 40 ml απιονισμένου νερού. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στη συσκευή ανάδευσης της Εικόνας 7 και αναδεύτηκαν για 30 λεπτά, ώστε να επιτευχθεί η πλήρης ομογενοποίηση τους.



Εικόνα 7: Συσκευή ανάδευσης προς μέτρηση του pH

Μετά την ανάδευση τους τα δείγματα αφέθηκαν να ηρεμήσουν για άλλα 30 λεπτά και ακολούθησε η μέτρηση του pH τους με χρήση του πεχαμέτρου Mettler Toledo MPC227, που φαίνεται στην Εικόνα 8 που ακολουθεί (ΕΡΑ, 2004).



Εικόνα 8: Πεχάμετρο Mettler Toledo MPC227

3.4.3 Προσδιορισμός Ολικών υδατοδιαλυτών στερεών

Ο προσδιορισμός των ολικών υδατοδιαλυτών στερεών λαμβάνει χώρα με βάση την ακόλουθη πειραματική διαδικασία (Ruiz, et al, 2005; Pomeranz & Meloan, 1994 (b); CCSP, 2011):

- 1) Αρχικά, ζυγίστηκαν 2,5 g ξηραμένου βιοαποβλήτου για κάθε επανάληψη τα οποία τοποθετήθηκαν σε κωνικές φιάλες και στις οποίες προστέθηκαν 100 ml απιονισμένου νερού.
- 2) Εν συνεχεία οι φιάλες σφραγίστηκαν με τη χρήση αλουμινόχαρτου προκειμένου να μην υπάρξει απώλεια σακχάρων και τοποθετήθηκαν σε υδατόλουτρο της εταιρείας Polyscience (Εικόνα 9) σε θερμοκρασία 50 °C. Οι κωνικές φιάλες αναδεύονταν κάθε οχτώ λεπτά για την πλήρη διαλυτοποίηση των σακχάρων και μετά την παραμονή τους για μία ώρα στο υδατόλουτρο αφαιρέθηκαν από αυτό.



Εικόνα 9: Υδατόλουτρο της εταιρείας Polyscience

- 3) Για την κάθε επανάληψη ζυγίστηκαν ένα διηθητικό χαρτί για την εκχύλιση του διαλύματος και ένας ύαλος για την υποδοχή του εκχυλισμένου δείγματος και την ακολουθούμενη ξήρανση. Το διηθητικό χαρτί αφυδατώθηκε προηγουμένως μέσω ξήρανσης σε φούρνο με ρεύμα αέρα στους 105 °C για περίπου 24 ώρες.
- 4) Το δείγμα έπειτα τοποθετήθηκε στη διάταξη εκχύλισης υπό κενό (Εικόνα 10) και το διήθημα συλλέχθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο με ταυτόχρονη καταγραφή του όγκου του. Το εναπομείναν στην κωνική φιάλη στερεό υλικό επανεκχυλίστηκε με την προσθήκη επιπλέον 100 ml απιονισμένου νερού και αντίστοιχα το έκπλυμα συλλέχθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο με ταυτόχρονη καταγραφή του όγκου του.



Εικόνα 10: Συσκευή διάταξης διήθησης υπό κενό

- 5) Τα διηθήματα και εκπλύματα αποθηκεύτηκαν σε πλαστικά falcon tubes και τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη για περαιτέρω αναλύσεις, ενώ το προκύπτον, από την εκχύλιση, στερεό υπόλειμμα μεταφέρθηκε στον αντίστοιχο ύαλο (Εικόνα 11) και τοποθετήθηκε σε φούρνο ξήρανσης με ρεύμα αέρα στους 80 °C για περίπου 24 ώρες.



Εικόνα 11: Στερεό υπόλειμμα προς ξήρανση

- 6) Μετά το πέρας των 24 ωρών τα στερεά υπολείμματα αφαιρέθηκαν από το φούρνο και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα με silica gel για περίπου 30 λεπτά, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου. Εν συνέχεια ζυγίστηκαν και τα ολικά υδατοδιαλυτά στερεά υπολογίστηκαν με βάση τη σχέση που ακολουθεί:

$$\text{Ολικά υδατοδιαλυτά στερεά (\% w/w)} = [(\text{initial solid-final solid})/\text{initial solid}] * 100,$$

όπου:

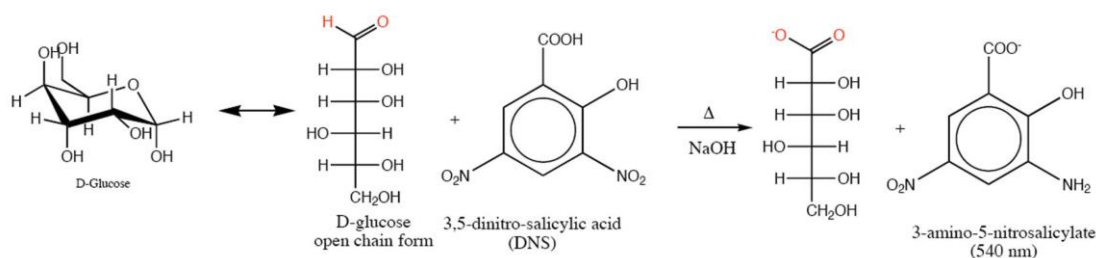
initial solid: η αρχική μάζα του δείγματος και

final solid: η τελική μάζα του δείγματος.

3.4.4 Προσδιορισμός ολικών αναγωγικών σακχάρων (TRS)

Η μέτρηση αναγωγικών σακχάρων πραγματοποιείται με τη φωτομετρική μέθοδο του δινιτροσαλικυλικού οξέος (DNS) (Miller, 1959). Ως αναγωγικό σάκχαρο ορίζεται το σάκχαρο εκείνο που έχει ελεύθερο το ημιακεταλικό υδροξύλιο. Όλοι οι μονοσακχαρίτες είναι αναγωγικά σάκχαρα, καθώς και κάποιοι δισακχαρίτες, όπως η κελλοβιόζη, η λακτόζη και η μαλτόζη, και πολυσακχαρίτες, όπως η κυτταρίνη και το άμυλο, των οποίων ο προσδιορισμός είναι πιο σύνθετος και ακολουθεί σε επόμενες υποενότητες.

Η μέθοδος βασίζεται στο σχηματισμό συμπλόκου ανάμεσα στο αναφερθέν υδροξύλιο και το δινιτροσαλικυλικό οξύ κατά τη θέρμανση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 70 °C. Το σύμπλοκο αυτό εμφανίζει μέγιστο απορρόφησης στα 540 nm.



Εικόνα 12: Αντίδραση προσδιορισμού αναγωγικών σακχάρων με τη μέθοδο DNS (Σωτηρόπουλος, 2015)

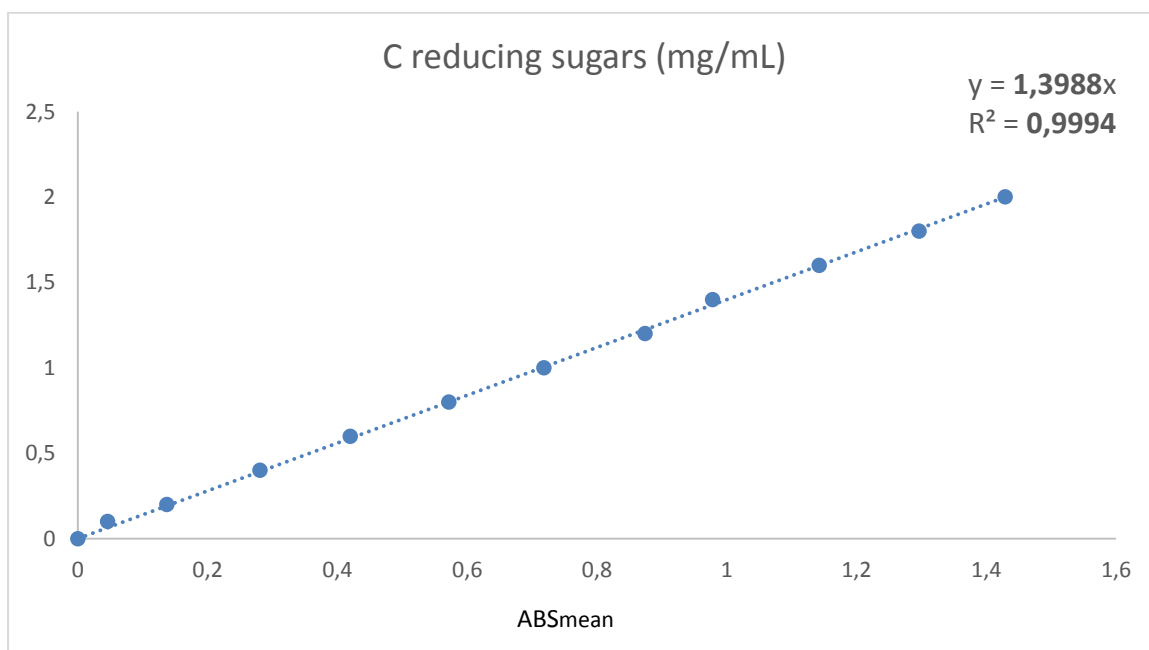
Κατασκευή καμπύλης αναφοράς με τη μέθοδο DNS

Για τον προσδιορισμό των ολικών αναγωγικών σακχάρων με τη μέθοδο DNS κατασκευάζεται πρώτα η καμπύλη αναφοράς της γλυκόζης, με τη μέθοδο DNS. Η γλυκόζη είναι αναγωγικό σάκχαρο και είναι δυνατό να μετρηθεί με τη μέθοδο αυτή.

Τα βήματα κατασκευής της καμπύλης αναφοράς με τη μέθοδο DNS είναι τα ακόλουθα:

- 1) Πρότυπο διάλυμα γλυκόζης 10 mg/ml αραιώνεται με απιονισμένο νερό, έτσι ώστε να προκύψουν διαλύματα γλυκόζης τελικής συγκέντρωσης 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 και 2 mg/ml.
- 2) Σε δεκαοχτώ δοκιμαστικούς σωλήνες (δύο για κάθε συγκέντρωση γλυκόζης) προστίθενται 0,25 ml διαλύματος δινιτροσαλικυλικού οξέος και 0,25 ml από το κάθε διάλυμα γλυκόζης.
- 3) Στη συνέχεια σε δύο ακόμα δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθενται 0,25 ml διαλύματος δινιτροσαλικυλικού οξέος και 0,25 ml απιονισμένου νερού (τυφλό).
- 4) Όλοι οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετούνται σε νερό που βράζει, έτσι ώστε να σχηματιστεί το σύμπλοκο μεταξύ της γλυκόζης και του δινιτροσαλικυλικού οξέος. Μετά από ακριβώς 5 min οι δοκιμαστικοί σωλήνες απομακρύνονται από το νερό και προστίθενται σε κάθε έναν από αυτούς 2 ml απιονισμένου νερού.
- 5) Επιλέγεται στο φυτόμετρο το μήκος κύματος των 540 nm. Το όργανο μηδενίζεται με απιονισμένο νερό, οι δοκιμαστικοί σωλήνες αναδεύονται στη συσκευή Vortex-Genie 2, της εταιρείας Scientific Industries, και μετρώνται οι απορροφήσεις των διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

Η εξίσωση της καμπύλης αναφοράς που προκύπτει και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης της εν λόγω καμπύλης φαίνονται στο Διάγραμμα 11, που ακολουθεί.



Διάγραμμα 11: Καμπύλη αναφοράς γλυκόζης με τη μέθοδο DNS

Για τον προσδιορισμό των αναγωγικών σακχάρων στα μελετούμενα δείγματα **άγνωστης συγκέντρωσης** αναγωγικών σακχάρων, χρησιμοποιήθηκαν τα διηθήματα και τα εκπλύματα που προέκυψαν από την εκχύλιση κατά τον προσδιορισμό των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων.

Τα εκπλύματα χρησιμοποιήθηκαν αναραιώτα, ενώ τα διηθήματα αραιώθηκαν άλλοτε με λόγο αραιώσης 1:5 και άλλοτε 1:10. Σε δοκιμαστικούς σωλήνες (Εικόνα 13), αντίστοιχα πλέον με τα βήματα της μεθόδου για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς, προστέθηκαν 0,25 ml του

εκάστοτε διαλύματος (διήθημα ή έκπλυμα) και 0,25 ml απιονισμένου νερού, για την περίπτωση του τυφλού, και 0,25 ml DNS και εν συνεχεία οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετήθηκαν για βρασμό για 5min.



Εικόνα 13: Προσδιορισμός αναγωγικών σακχάρων με τη μέθοδο DNS

Μετά το πέρας του βρασμού προστίθενται 2 ml απιονισμένου νερού σε κάθε ένα δοκιμαστικό σωλήνα και μετά από ανάδευση στη συσκευή Vortex-Genie 2 (Εικόνα 14) λαμβάνει χώρα η φωτομέτρηση, σε φωτόμετρο Spectroquant Pharo 300 Merck (Εικόνα 15), σε μήκος κύματος 540 nm. Το φωτόμετρο έχει προηγουμένως μηδενιστεί με απιονισμένο νερό.



Εικόνα 14: Συσκευή ανάδευσης Vortex-Genie 2



Εικόνα 15: Φωτόμετρο Spectroquant Pharo 300 Merck

Τέλος, τα ολικά αναγωγικά σάκχαρα υπολογίζονται με βάση τη σχέση που ακολουθεί:

$$\text{TRS (\%w/w)} = \frac{[(1,3988 * \text{ABSmean} * D * (V\delta + V\epsilon\kappa)) * 10 - 3]}{\text{initial solid}} * 100,$$

όπου:

ABSmean: ο μέσος όρος απορρόφησης

D: η αραιώση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα (D=1 όταν το διάλυμα παραμένει αναραιώτο, D=5 όταν η αραιώση είναι 1:5)

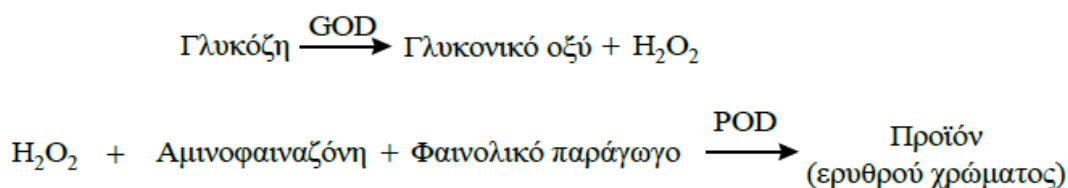
Vδ: ο όγκος του διηθήματος

Vεκ: ο όγκος του εκπλύματος

initial solid: η αρχική μάζα του δείγματος.

3.4.5 Προσδιορισμός ελεύθερης γλυκόζης

Η μέτρηση της γλυκόζης πραγματοποιείται ενζυμικά με τη χρησιμοποίηση ειδικού εμπορικού διαγνωστικού σκευάσματος (σάκχαρο GOD/PAP της εταιρείας Βιοτεχνολογικές Εφαρμογές ΕΠΕ). Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στη μετατροπή της γλυκόζης σε ένα προϊόν ερυθρού χρώματος, το οποίο είναι αποτέλεσμα της διαδοχικής δράσης των ενζύμων οξειδάση και υπεροξειδάση της γλυκόζης (Εικόνα 16). Αρχικά η γλυκόζη με τη δράση της οξειδάσης της γλυκόζης μετατρέπεται σε γλυκονικό οξύ με την ταυτόχρονη παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου. Ακολούθως, το υπεροξείδιο του υδρογόνου παρουσία αμινοφαιναζόνης μετατρέπεται σε κάποιο προϊόν ερυθρού χρώματος το οποίο παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση στα 510 nm (Biosis, 2011).



Εικόνα 16: Ενζυμική αλληλουχία αντιδράσεων προσδιορισμού γλυκόζης με τη μέθοδο GOD/PAP
 Πηγή: (Biosis, 2011)

Το διάλυμα εργασίας παρασκευάζεται μεταφέροντας ποσοτικά ένα φιαλίδιο ενζύμων σε ένα φιαλίδιο ρυθμιστικού διαλύματος και είναι σταθερό 45 ημέρες στους 4 °C.

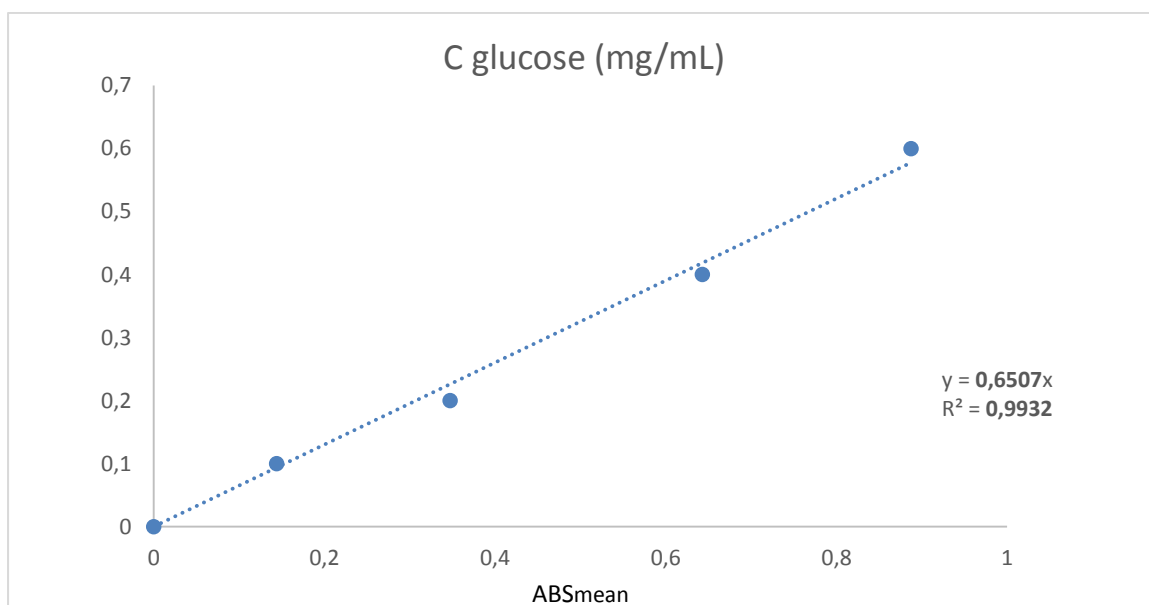
Κατασκευή καμπύλης αναφοράς με τη μέθοδο GOD/PAP

Για τον προσδιορισμό της ελεύθερης γλυκόζης με τη μέθοδο GOD/PAP κατασκευάζεται πρώτα η καμπύλη αναφοράς της γλυκόζης, με την εν λόγω μέθοδο.

Τα βήματα κατασκευής της καμπύλης αναφοράς με τη μέθοδο DNS είναι τα ακόλουθα:

- 1) Χρησιμοποιείται πρότυπο διάλυμα γλυκόζης 10 mg/ml. Πραγματοποιούνται αραιώσεις του παραπάνω διαλύματος με απιονισμένο νερό, έτσι ώστε να προκύψουν διαλύματα γλυκόζης 0.1, 0.2, 0.4, και 0.6 mg/ml.
- 2) Σε οχτώ δοκιμαστικούς σωλήνες (δύο για κάθε συγκέντρωση γλυκόζης) προστίθενται 2,4 ml διαλύματος εργασίας και 0,1 ml από το κάθε διάλυμα γλυκόζης.
- 3) Στη συνέχεια σε δύο ακόμα δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθενται 2,4 ml διαλύματος εργασίας και 0,1 ml απιονισμένου νερού (τυφλό).
- 4) Όλοι οι δοκιμαστικοί σωλήνες επωάζονται σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 37 °C για 15 min.
- 5) Επιλέγεται στο φωτόμετρο το μήκος κύματος των 510 nm. Το όργανο μηδενίζεται με απιονισμένο νερό, οι δοκιμαστικοί σωλήνες αναδεύονται στη συσκευή Vortex-Genie 2, της εταιρείας Scientific Industries, και μετρώνται οι απορροφήσεις των διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

Η εξίσωση της καμπύλης αναφοράς που προκύπτει και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης της εν λόγω καμπύλης φαίνονται στο Διάγραμμα 12, που ακολουθεί.



Διάγραμμα 12: Καμπύλη αναφοράς με την ενζυμική μέθοδο GOD/PAP

Για τον προσδιορισμό της ελεύθερης γλυκόζης στα μελετούμενα υλικά **άγνωστης συγκέντρωσης**, χρησιμοποιήθηκαν τα διηθήματα και τα εκπλύματα που προέκυψαν από την εκχύλιση κατά τον προσδιορισμό των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων.

Τα εκπλύματα χρησιμοποιήθηκαν αναραιωτά, ενώ τα διηθήματα αραιώθηκαν άλλοτε με λόγο αραιώσης 1:5 και άλλοτε 1:10. Σε δοκιμαστικούς σωλήνες (Εικόνα 17), αντίστοιχα πλέον με τα βήματα της μεθόδου για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς, προστέθηκαν 2,4 ml του διαλύματος εργασίας και 0,1 ml του εκάστοτε διαλύματος (διήθημα ή έκπλυμα) και απιονισμένου νερού, για την περίπτωση του τυφλού, και εν συνεχεία οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετήθηκαν για επώαση στο υδατόλουτρο Polyscience για 15 min.



Εικόνα 17: Προσδιορισμός ελεύθερης γλυκόζης με τη μέθοδο GOD/PAP

Μετά το πέρας της επώασης κάθε ένας δοκιμαστικός σωλήνας αναδεύεται στη συσκευή Vortex-Genie 2 και ακολουθεί η φωτομέτρηση, σε φωτόμετρο Spectroquant Pharo 300 Merck, σε μήκος κύματος 510 nm. Το φωτόμετρο έχει προηγουμένως μηδενιστεί με απιονισμένο νερό.

Τέλος, η ελεύθερη γλυκόζη υπολογίζεται με βάση τη σχέση που ακολουθεί:

$$\text{Ελεύθερη γλυκόζη (\%w/w)} = \left[\frac{(0,6507 * \text{ABSmean} * D * (V\delta + V\epsilon\kappa)) * 10^{-3}}{\text{initial solid}} \right] * 100,$$

όπου:

ABSmean: ο μέσος όρος απορρόφησης

D: η αραιώση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα (D=1 όταν το διάλυμα παραμένει αναραιώτο, D=5 όταν η αραιώση είναι 1:5 και D=10 όταν η αραιώση είναι 1:10)

Vδ: ο όγκος του διηθήματος

Vεκ: ο όγκος του εκπλύματος

initial solid: η αρχική μάζα του δείγματος.

3.4.6 Προσδιορισμός ολικού αμύλου

Η διαδικασία προσδιορισμού του ολικού αμύλου βασίζεται στην ενζυμική μέθοδο η οποία κάνει χρήση των ενζύμων αμυλογλυκοζοξειδάση και α-αμυλάση. Τα εν λόγω χρησιμοποιούμενα ένζυμα περιλαμβάνονται στο σετ αντιδραστηρίων που παρέχει η εταιρεία Megazyme προκειμένου για τον προσδιορισμό του ολικού αμύλου.

Τα βήματα της διαδικασίας που ακολουθήθηκε είναι τα εξής (Megazyme, 2016):

- 1) Από τα στερεά υπολείμματα τα οποία προέκυψαν από τη διαδικασία προσδιορισμού των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων λαμβάνεται μάζα ίση με 100 mg και τοποθετείται σε γυάλινα φιαλίδια.
- 2) Εκτός από τα ανωτέρω γυάλινα φιαλίδια ετοιμάζονται και δύο ακόμα με την πρόσθεση 100 mg απιονισμένου νερού (τυφλό).
- 3) Στα γυάλινα φιαλίδια προστίθενται 0,2 ml αιθανόλης (80% v/v) και τα φιαλίδια αναδεύονται στη συσκευή ανάδευσης Vortex Genie 2.
- 4) Στα γυάλινα φιαλίδια προστίθενται 2ml KOH 2M και τα φιαλίδια τοποθετούνται σε παγόλουτρο (Εικόνα 18) για 20 min, με παράλληλη ανάδευση κάθε 5 min.



Εικόνα 18: Τα δείγματα στο παγόλουτρο κατά τον προσδιορισμό του αμύλου

- 5) Μετά την αφαίρεση τους από το παγόλουτρο ακολουθεί η προσθήκη 8 ml ρυθμιστικού διαλύματος οξικού νατρίου (sodium acetate buffer) με $\text{pH} = 3,8$, 0,1 ml α -αμυλάσης (α -amylase) και 0,1 ml αμυλογλουκοσιδάσης (AMG: amyloglucosidase).
- 6) Τα δείγματα αναδεύονται και τοποθετούνται σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 50 °C για 30 min με παράλληλη ανάδευση τους κάθε 10 min.
- 7) Μετά το πέρας των 30 min τα δείγματα τοποθετούνται για φυγοκέντρηση για 10 min, με ταχύτητα φυγοκέντρησης 3000 rpm, στη συσκευή φυγοκέντρησης IEC/ CENTRA CL2 (Εικόνα 19).
- 8) Μετά τη φυγοκέντρηση ακολουθείται η μέθοδος προσδιορισμού της ελεύθερης γλυκόζης GOD/PAP στο υπερκείμενο υγρό:

Το υπερκείμενο υγρό αραιώνεται με λόγο αραιώσης 1:5 και στη συνέχεια για κάθε δείγμα συμπεριλαμβανομένων και των τυφλών, ετοιμάζονται δύο δοκιμαστικοί σωλήνες στους οποίους προστίθενται 0,1 ml αραιωμένου διαλύματος και 2,4 ml διαλύματος εργασίας. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες επωάζονται για 15 min σε υδατόλουτρο και τέλος φωτομετρώνται σε μήκος κύματος 510 nm, μετά από ανάδευση στη συσκευή ανάδευσης Vortex Genie 2 και μηδενισμό του φωτομέτρου με απιονισμένο νερό.



Εικόνα 19: Φυγόκεντρος IEC/ Centra CL2

Οι μετρούμενες απορροφήσεις εισάγονται στην κατασκευασθείσα καμπύλη αναφοράς της γλυκόζης, με τη μέθοδο GOD/PAP, και στη συνέχεια υπολογίζεται η συγκέντρωση του αμύλου, με βάση τις σχέσεις που ακολουθούν.

$$C_{\text{γλυκόζης}} (\%w/w) = [[(0,6507 * ABS_{\text{mean}} * D * 10,4) * 10^{-3}] / \text{initial solid}] * 100$$

$$\text{Ολικό άμυλο } (\%w/w) = C_{\text{γλυκόζης}} * 0,9$$

όπου:

ABS_{mean} : ο μέσος όρος απορρόφησης.

D: Η αραίωση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα (D=1 όταν το διάλυμα δεν υφίσταται αραίωση, D=5 όταν η αραίωση είναι 1:5 και D=10 όταν η αραίωση είναι 1:10)

10,4 (ml): προκαθορισμένη τιμή

initial solid: η μάζα του δείγματος, η οποία προκύπτει μετά από αναγωγή, στο δείγμα πριν την εκχύλιση, της μάζας του στερεού υπολείμματος (μετά την εκχύλιση)

0,9: $M_{\text{r}_{\text{glucose}}} / M_{\text{r}_{\text{starch}}}$.

3.4.7 Προσδιορισμός κυτταρίνης

Η διαδικασία προσδιορισμού της κυτταρίνης συνίσταται στην όξινη υδρόλυση του στερεού υπολείμματος που προέκυψε κατά τον προσδιορισμό των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων και περιλαμβάνει τα εξής βήματα (Sluiter, et al, 2008):

- 1) Μάζα στερεού υπολείμματος 300 mg τοποθετείται σε κωνικές φιάλες των 100 ml και σε αυτές προστίθενται 3 ml H_2SO_4 (72%v/v).
- 2) Οι κωνικές φιάλες σφραγίζονται με αλουμινόχαρτο και τοποθετούνται σε επωαστήρα της εταιρείας Zhicheng (Incubator Shaker ZHWY-211C), ο οποίος φαίνεται στην Εικόνα 20, σε θερμοκρασία 30 °C, για μία ώρα και με ταχύτητα ανακίνησης 180 rpm.



Εικόνα 20: Επωαστήρας Incubator Shaker ZHWY-211C

- 3) Μετά το τέλος της επώασης προστίθενται σε κάθε κωνική φιάλη 84 ml απιονισμένου νερού και τα δείγματα τοποθετούνται στον αποστειρωτή Sanyo Labo Autoclave MLS 3020 για μία ώρα και σε θερμοκρασία 121 °C.



Εικόνα 21: Κλίβανος αποστείρωσης Sanyo Labo Autoclave MLS 3020

- 4) Μετά την αποστείρωση τα δείγματα μεταφέρονται σε ψυγείο για περίπου μισή ώρα μέχρι να κρυώσουν.
- 5) Τα δείγματα εξουδετερώνονται, υπό ανάδευση, με χρήση CaCO_3 , έως ότου η τιμή του pH να κυμαίνεται μεταξύ 5 και 5,5.
- 6) Μετά την εξουδετέρωση τα δείγματα αφήνονται να ηρεμήσουν και συλλέγεται το υπερκείμενο υγρό.
- 7) Το συλλεχθέν υπερκείμενο υγρό αραιώνεται με λόγο αραιώσης 1:5 και ακολουθεί η μέθοδος προσδιορισμού της ελεύθερης γλυκόζης GOD/PAP.

Οι μετρούμενες απορροφήσεις εισάγονται στη κατασκευασθείσα καμπύλη αναφοράς της γλυκόζης, με τη μέθοδο GOD/PAP και στη συνέχεια με βάση τις σχέσεις που ακολουθούν προσδιορίζεται η συγκεντρώση κυτταρίνης.

Πιο συγκεκριμένα:

$$\text{Total gluc (\%w/w)} = \left[\frac{0,6507 * \text{ABS}_{\text{mean}} * D * 86,73 * 10^{-3}}{\text{initial solid}} \right] * (100/0,897),$$

όπου:

ABS_{mean} : ο μέσος όρος απορρόφησης.

D: Η αραιώση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα (D=1 όταν το διάλυμα δεν υφίσταται αραιώση, D=5 όταν η αραιώση είναι 1:5 και D=10 όταν η αραιώση είναι 1:10)

86,73 (ml): προκαθορισμένη τιμή

initial solid: η μάζα του δείγματος, η οποία προκύπτει μετά από αναγωγή, στο δείγμα πριν την εκχύλιση, της μάζας του στερεού υπολείμματος (μετά την εκχύλιση)

0,897: συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της γλυκόζης.

Στη συνέχεια αφαιρείται από την ποσότητα της υπολογιζόμενης γλυκόζης η ποσότητα της γλυκόζης του αμύλου:

$$\text{Net gluc (\% w/w)} = \text{total gluc (\%w/w)} - \text{starch gluc (\%w/w)}$$

Η ποσότητα, τέλος, της κυτταρίνης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Κυτταρίνη (\%w/w)} = [\text{Net gluc (\% w/w)}] * 0,9$$

όπου:

0,9=162/180= συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της γλυκόζης.

3.4.8 Προσδιορισμός ημικυτταρίνης

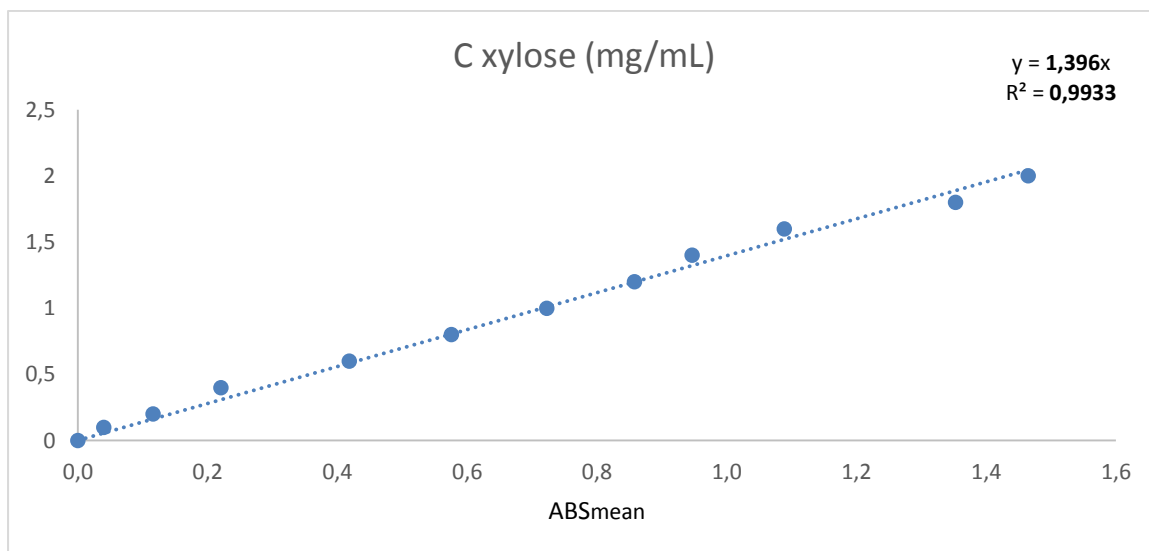
Ο προσδιορισμός της ημικυτταρίνης γίνεται με την πειραματική διαδικασία προσδιορισμού της κυτταρίνης (Sluiter, et al, 2008), με τη διαφορά ότι για τον προσδιορισμό της στο συλλεχθέν υπερκείμενο υγρό εφαρμόζεται η μέθοδος DNS.

Για τον προσδιορισμό της ημικυτταρίνης κατασκευάζεται πρώτα η καμπύλη αναφοράς της ξυλόζης, με τη μέθοδο DNS. Η ξυλόζη είναι αναγωγικό σάκχαρο και μπορεί να μετρηθεί με τη μέθοδο αυτή.

Τα βήματα κατασκευής της καμπύλης αναφοράς με τη μέθοδο DNS είναι τα ακόλουθα:

- 1) Πρότυπο διάλυμα ξυλόζης 10 mg/ml αραιώνεται με απιονισμένο νερό, έτσι ώστε να προκύψουν διαλύματα γλυκόζης τελικής συγκέντρωσης 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 και 2 mg/ml.
- 2) Σε δεκαοχτώ δοκιμαστικούς σωλήνες (δύο για κάθε συγκέντρωση ξυλόζης) προστίθενται 0,25 ml διαλύματος δινιτροσαλικυλικού οξέος και 0,25 ml από το κάθε διάλυμα γλυκόζης.
- 3) Στη συνέχεια σε δύο ακόμα δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθενται 0,25 ml διαλύματος δινιτροσαλικυλικού οξέος και 0,25 ml απιονισμένου νερού (τυφλό).
- 4) Όλοι οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετούνται σε νερό που βράζει, έτσι ώστε να σχηματιστεί το σύμπλοκο μεταξύ της ξυλόζης και του δινιτροσαλικυλικού οξέος. Μετά από ακριβώς 5 min οι δοκιμαστικοί σωλήνες απομακρύνονται από το νερό και προστίθενται σε κάθε έναν από αυτούς 2 ml απιονισμένου νερού.
- 5) Επιλέγεται στο φωτόμετρο το μήκος κύματος των 540 nm. Το όργανο μηδενίζεται με απιονισμένο νερό, οι δοκιμαστικοί σωλήνες αναδεύονται στη συσκευή Vortex-Genie 2, της εταιρείας Scientific Industries, και μετρώνται οι απορροφήσεις των διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

Η εξίσωση της καμπύλης αναφοράς που προκύπτει και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης της εν λόγω καμπύλης φαίνονται στο Διάγραμμα 13, που ακολουθεί.



Διάγραμμα 13: Καμπύλη αναφοράς ξυλόζης με τη μέθοδο DNS

Για τον προσδιορισμό της ημικυτταρίνης στα δείγματα **άγνωστης** συγκέντρωσης εφαρμόζεται η μέθοδος DNS στο ίδιο υπερκείμενο συλλεχθέν υγρό, το οποίο προέκυψε από τη διαδικασία προσδιορισμού της κυτταρίνης.

Ο προσδιορισμός της ημικυτταρίνης βασίζεται στη συγκέντρωση της ξυλόζης και υπολογίζεται από τη σχέση (Sluiter, et al, 2008):

$$\text{Ημικυτταρίνη (\% w/w)} = [(C_{\text{ξυλόζης}} * 132/150) * (86,73 * 10^{-3}) * 100]/\text{initial solid},$$

όπου:

$C_{\text{ξυλόζης}}$: η συγκέντρωση ξυλόζης η οποία προκύπτει από υπολογισμούς με βάση την κατασκευασθείσα καμπύλη αναφοράς της

132/150: συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της ξυλόζης

86,73 (ml): προκαθορισμένη τιμή

initial solid: η μάζα του δείγματος, η οποία προκύπτει μετά από αναγωγή, στο δείγμα πριν την εκχύλιση, της μάζας του στερεού υπολείμματος (μετά την εκχύλιση).

3.5 Βιομετατροπή οικιακών βιοαποβλήτων προς αιθανόλη δεύτερης γενιάς

Οι παρτίδες προξηραμένων οικιακών αποβλήτων που επιλέχθηκαν ως υπόστρωμα για τη μελέτη των κινητικών παραμέτρων παραγωγής αιθανόλης στην παρούσα διπλωματική εργασία, μετά τη μηχανική προεπεξεργασία και το χαρακτηρισμό τους, εισήλθαν στη πρότυπη μονάδα παραγωγής αιθανόλης, η κατασκευή και βελτιστοποίηση της οποίας εντάσσονται στα πλαίσια του έργου με το ακρωνύμιο Waste2bio (Sotiropoulos, et al, 2016).

Συνολικά έλαβαν χώρα τέσσερις κύκλοι λειτουργίας της μονάδας παραγωγής αιθανόλης. Η διεργασία που ακολουθήθηκε είναι κοινή όσον αφορά στα στάδια που τη συναποτελούν, ενώ διαφοροποιείται σε σχέση με δύο κριτήρια (Πίνακας 4):

- τη συγκέντρωση στερεών του υποστρώματος και
- τη συγκέντρωση του ενζυμικού φορτίου.

Πίνακας 4: Διαφοροποίηση κύκλων λειτουργίας της μονάδας παραγωγής αιθανόλης

Κύκλος λειτουργίας	Συγκέντρωση στερεών υποστρώματος (% w/v)	Ενζυμικό φορτίο (% w/w)
A'	35	15
B'	35	10
Γ'	60	15
Δ'	60	10

Τα στάδια της διεργασίας παραγωγής αιθανόλης είναι τα εξής:

- 1) Αποστείρωση,
- 2) Ενζυματική υδρόλυση,
- 3) Ζύμωση,
και
- 4) Απόσταξη.

Αποστείρωση

Τα δείγματα εισέρχονται στη μονάδα παραγωγής αιθανόλης σε θερμοκρασία $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$, με σταθερή ταχύτητα ανάδευσης 30rpm, στην οποία παραμένουν για χρονικό διάστημα 30 λεπτών.

Ενζυματική υδρόλυση και Ζύμωση

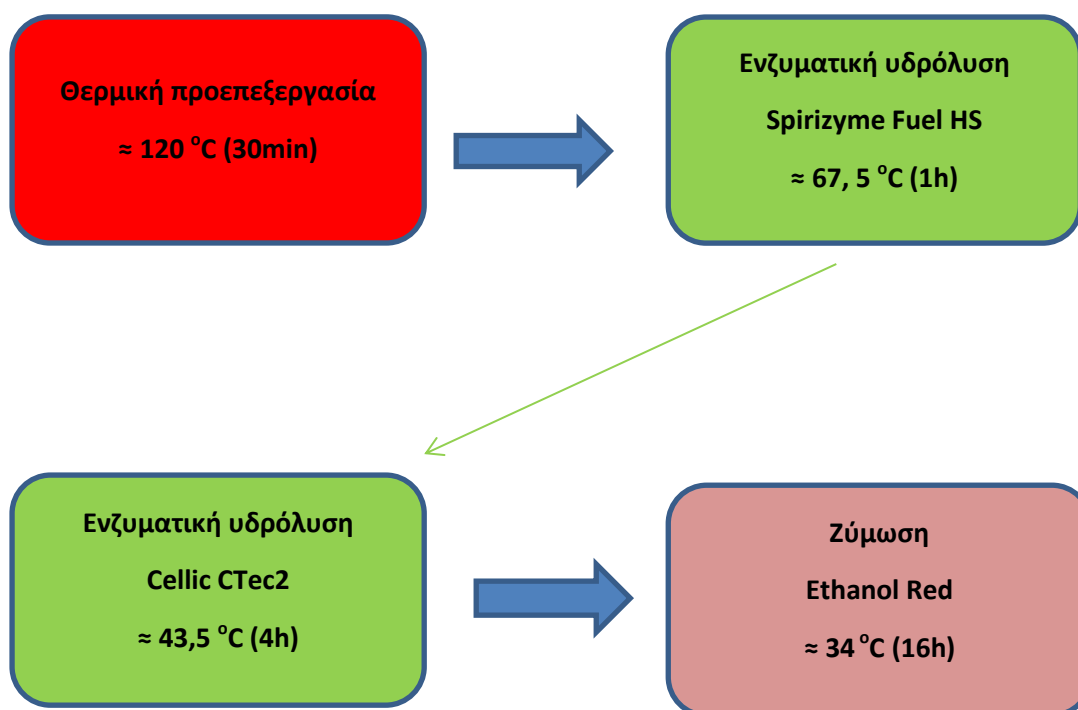
Η ενζυματική υδρόλυση και η ζύμωση γίνονται σε ένα στάδιο και στον ίδιο αντιδραστήρα. Προκειμένου να αποφευχθούν τα μειονεκτήματα της Ταυτόχρονης Σακχαροποίησης και Ζύμωσης, από πλευράς βέλτιστων συνθηκών δραστηριότητας των χρησιμοποιούμενων ενζύμων και της ζύμης, εφαρμόζεται η διεργασία της μη ισοθερμοκρασιακής ταυτόχρονης σακχαροποίησης και ζύμωσης [non-isothermal simultaneous saccharification and fermentation (NSSF)].

Μετά το πέρας της αποστείρωσης, η θερμοκρασία ρυθμίζεται στη βέλτιστη θερμοκρασία δραστηριότητας του πρώτου προστιθέμενου ενζύμου, του ενζύμου Spirizyme Fuel HS, της εταιρείας Novozymes. Το ένζυμο Spirizyme Fuel HS προστίθεται για την υδρόλυση του αμύλου και έχει βέλτιστη θερμοκρασία δραστηριότητας $T= 67,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Novozymes, 2010 (a)). Μετά τη παρέλευση μίας ώρας, η θερμοκρασία ρυθμίζεται στη θερμοκρασία δραστηριότητας του δεύτερου προστιθέμενου ενζύμου, του Cellic CTec2, της εταιρείας Novozymes. Το ένζυμο Cellic CTec2 προστίθεται για την υδρόλυση της κυτταρίνης και έχει βέλτιστη θερμοκρασία δράσης $T=43,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Novozymes, 2010 (b)). Πριν την προσθήκη του Cellic Ctec2, παραλαμβάνεται το πρώτο

δείγμα. Τα επόμενα δύο δείγματα παραλαμβάνονται δύο και τέσσερις ώρες αντίστοιχα μετά την προσθήκη του ενζύμου Cellic CTec2 και η θερμοκρασία στη συνέχεια ρυθμίζεται στη βέλτιστη θερμοκρασία δραστηριότητας της προστιθέμενης ζύμης.

Η ποσότητα της προστιθέμενης ζύμης είναι σταθερή και στους τέσσερις κύκλους λειτουργίας της μονάδας παραγωγής αιθανόλης και ανέρχεται στα 250g, ποσότητα η οποία ισοδυναμεί σε 1g ζύμης/100g ξηρού οικιακού ΒΑ. Η ζύμη Ethanol Red, που προστίθεται, της εταιρείας Fermentis (Lessafre for beverages), η οποία είναι παράρτημα της εταιρείας Lessafre, είναι τυπική μαγιά του αρτοποιού (*Saccharomyces cerevisiae*) και έχει θερμοκρασιακό φάσμα δραστηριότητας 30-40 °C (Fermentis, 2016). Η θερμοκρασία που επιλέγεται είναι η $T=34$ °C και λαμβάνονται δύο επιπλέον δείγματα, δώδεκα και δεκαέξι ώρες αντίστοιχα από την έναρξη της διεργασίας της ζύμωσης.

Τα ανωτέρω παρουσιάζονται σχηματικά στο Διάγραμμα 14, που ακολουθεί.



Διάγραμμα 14: Διάγραμμα ροής μη ισοθερμοκρασιακής ταυτόχρονης σακχαροποίησης και ζύμωσης

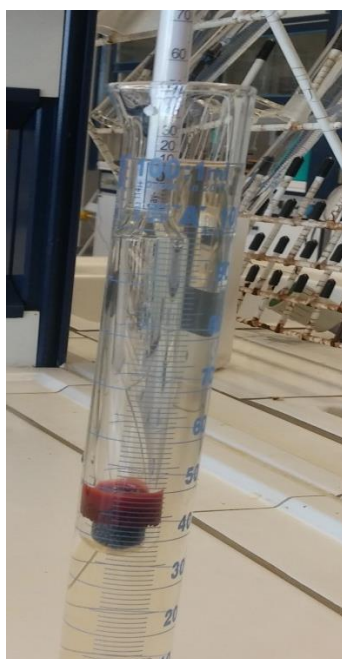
Απόσταξη

Στα τελικά παραλαμβανόμενα δείγματα πραγματοποιήθηκε απόσταξη με τη συσκευή απόσταξης της εταιρείας Iso Lab Germany (Εικόνα 22).



Εικόνα 22: Διάταξη απόσταξης

Εν συνεχεία μετρήθηκε η περιεκτικότητα σε αιθανόλη στο απόσταγμα με συμβατικό αλκοολόμετρο Gay-Lussac & Cartier (Εικόνα 23).



Εικόνα 23: Αλκοολόμετρο Gay-Lussac & Cartier

Τεχνική και λειτουργική περιγραφή της πρότυπης μονάδας παραγωγής αιθανόλης

Η πρότυπη μονάδα παραγωγής αιθανόλης του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ αναπτύχθηκε και κατασκευάστηκε στο πλαίσιο του προγράμματος Waste2bio.

Ακολούθως γίνεται μία συνοπτική περιγραφή των τεχνικών και λειτουργικών χαρακτηριστικών της μονάδας, στην κατεύθυνση της πλήρωσης των σκοπών της παρούσας διπλωματικής εργασίας (Waste2bio project, 2015; Sotiropoulos, et al, 2016).

Τα βασικά μέρη της πρότυπης μονάδας παραγωγής βιοαιθανόλης είναι:

- Η επιμέρους μονάδα προεπεξεργασίας και
- Η επιμέρους μονάδα του βιοαντιδραστήρα.

Οι δύο επιμέρους μονάδες διαθέτουν σύστημα ανάδευσης, ενώ κομβικό λειτουργικό τους χαρακτηριστικό συνιστά το κέλυφος τους. Επιπλέον διαθέτουν κοινό περιφερειακό εξοπλισμό ο οποίος αποτελείται από τα εξής κύρια μέρη:

- το πεχάμετρο,
- τα Spray Balls,
- τον αισθητήρα θερμοκρασίας Pt-100, και
- τον εναλλάκτη.

Η μονάδα διαθέτει επιπλέον περιφερειακό εξοπλισμό ο οποίος αποτελείται από τα εξής μέρη:

- τον ατμολέβητα,
- το λουτρό θέρμανσης/ψύξης, και
- τον εξοπλισμό παροχής χημικών ουσιών.

Η μονάδα παρέχει τη δυνατότητα για τη διεξαγωγή των σταδίων της υδρόλυσης και της ζύμωσης ξεχωριστά (XYZ), δεδομένου όμως ότι ο σχεδιασμός της πειραματικής διαδικασίας στηρίχθηκε στη διεργασία της μη ισοθερμοκρασιακής ταυτόχρονης σακχαροποίησης και ζύμωσης, για τους σκοπούς της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε μόνον η επιμέρους μονάδα της προεπεξεργασίας. Ως εκ τούτου η περιγραφή θα εστιαστεί στην επιμέρους μονάδα προεπεξεργασίας, περιγραφή η οποία καλύπτει σε μεγάλο βαθμό και την επιμέρους μονάδα του βιοαντιδραστήρα, καθώς οι δύο επιμέρους μονάδες είναι όμοιες.

Επιμέρους Μονάδα Προεπεξεργασίας

➤ Κέλυφος προεπεξεργαστή

Το κέλυφος του του προεπεξεργαστή είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα INOX AISI 316, αφού το συγκεκριμένο υλικό παρουσιάζει αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίας / παρουσία οξέος και δίνει τη δυνατότητα δοκιμής επιπλέον δυσμενών συνθηκών. Το κέλυφος έχει σχήμα κυλινδρικό, με εσωτερική διάμετρο 504mm και μήκος 1000mm και φέρει εξωτερικό μανδύα για κυκλοφορία νερού/ατμού, πλάτους 20mm, ώστε να μπορούν να επιτευχθούν οι διαφορετικές βέλτιστες θερμοκρασίες δραστηριότητας των χρησιμοποιούμενων ενζύμων και της ζύμης, κατά τη διεργασία της μη ισοθερμοκρασιακής ταυτόχρονης σακχαροποίησης και ζύμωσης. Ο ωφέλιμος όγκος αντίδρασης του προεπεξεργαστή είναι 200 l και είναι προσβάσιμος από πλευρικές θύρες, οι οποίες διασφαλίζουν την τακτική επιθεώρηση και συντήρηση του. Επιπλέον, ο αντιδραστήρας φέρει βάση στερέωσης ηλεκτροκινητήρα, συγκολλημένη στην κάτω πλευρά του και εσωτερική

βάση, συγκολλημένη στο εσωτερικό κέλυφος του αντιδραστήρα για συγκράτηση και περιστροφή του αναδευτήρα, με ρουλεμάν.

Ο αντιδραστήρας διαθέτει επιπλέον τις παρακάτω εισόδους, εξόδους, αναμονές και σωληνώσεις:

- είσοδο υλικού στην οροφή του αντιδραστήρα,
- έξοδο υλικού προς το βιοαντιδραστήρα στη βάση του κελύφους,
- είσοδο νερού στον ωφέλιμο όγκο στην οροφή,
- είσοδο για παροχή χημικών ουσιών στο εσωτερικό του αντιδραστήρα,
- είσοδο στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα για παροχή αζώτου/αέρα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα,
- είσοδο ατμού στον ωφέλιμο όγκο του αντιδραστήρα από δύο σημεία για την τροφοδοσία των spray balls καθαρισμού και αποστείρωσης του αντιδραστήρα,
- αγωγό προσαγωγής ατμού/απαγωγής συμπυκνωμάτων για σύνδεση με τον εναλλάκτη στην οροφή του αντιδραστήρα,
- αναμονές για την τοποθέτηση και συγκράτηση του αισθητήρα θερμοκρασίας Pt-100 και την τοποθέτηση και συγκράτηση του πεχαμέτρου αντίστοιχα,
- είσοδο στο κάτω μέρος και έξοδο στο πάνω μέρος του μανδύα για προσαγωγή/απαγωγή νερού ή ατμού και
- έξοδο στο κάτω μέρος, περίπου στο μέσο του μήκους του αντιδραστήρα, με προσαρμοσμένη σφαιρική βάνα για δυνατότητα δειγματοληψίας υλικού κατά τη διεργασία.

➤ Σύστημα ανάδευσης προεπεξεργαστή

Ο αναδευτήρας του προεπεξεργαστή είναι τύπου κοχλία, κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα AISI 304 και έχει πολλαπλές λειτουργίες. Χρησιμοποιείται για την ανάδευση και την ώθηση του υλικού προς την έξοδο, καθώς και για τη μεταφορά και διάχυση αερίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Οι διακυμάνσεις της σύστασης του υλικού τροφοδοσίας καθιστά αναγκαία την εφαρμογή συστήματος μεταβλητής ταχύτητας ανάδευσης, λόγω των αλλαγών του ιξώδους της πρώτης ύλης, τόσο με το νερό, όσο και με το οξύ στην περίπτωση που γίνεται χρήση οξέος κατά τη διεργασία. Η δυνατότητα μείωσης των στροφών, μέσω inverter, επιτρέπει τον πλήρη έλεγχο της διεργασίας και τη δυνατότητα επέμβασης, προκειμένου για την προσαρμογή στις ρεολογικές απαιτήσεις του κάθε σταδίου της διεργασίας.

Περιφερειακός εξοπλισμός προεπεξεργαστή

➤ Εναλλάκτης

Πάνω στον προεπεξεργαστή βρίσκεται εναλλάκτης ατμού-νερού για ψύξη των υδρατμών κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, ο οποίος συνδέεται στο πάνω μέρος του κελύφους και εξυπηρετεί στην προσαγωγή και επιστροφή των υδρατμών. Ο εναλλάκτης φέρει επίσης εσωτερικό σωλήνα εναλλαγής θερμότητας, τύπου σερπαντίνα, για κυκλοφορία του νερού ψύξης, του οποίου η τροφοδοσία γίνεται από τη δεξαμενή νερού ψύξης.

➤ **Αισθητήρας θερμοκρασίας Pt-100**

Προκειμένου για τη διασφάλιση των βέλτιστων θερμοκρασιών δράσης των χρησιμοποιούμενων ενζύμων και της ζύμης είναι αναγκαία η δυνατότητα παρακολούθησης της θερμοκρασίας, για τη διενέργεια των αντίστοιχων διορθώσεων. Γι' αυτό τοποθετείται αισθητήρας θερμοκρασίας τύπου Pt-100, για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με το σύστημα αυτοματισμού.

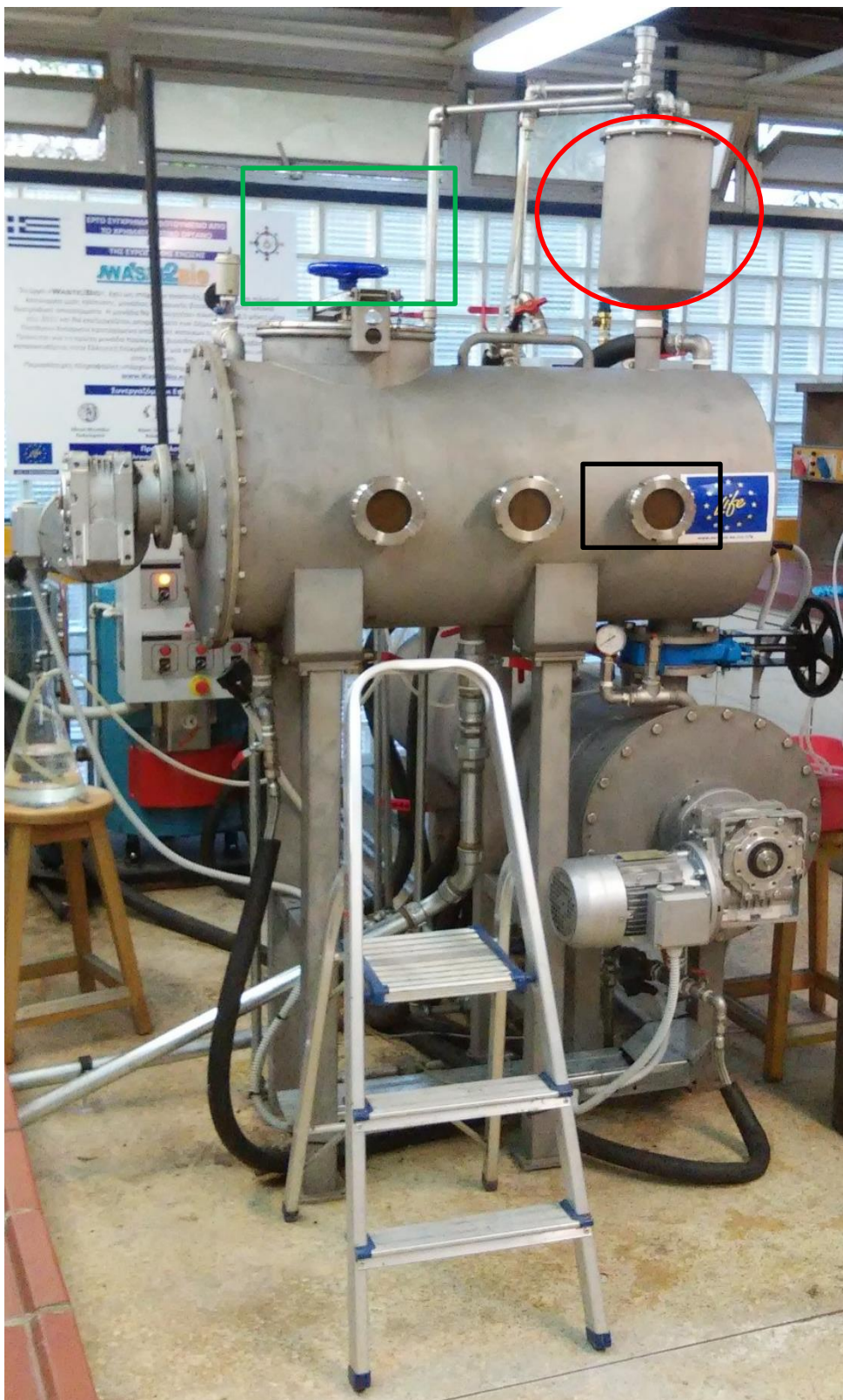
➤ **Πεχάμετρο**

Αντίστοιχης αναγκαιότητας ρύθμισης είναι και αυτή του pH, η οποία εξασφαλίζεται με την τοποθέτηση πεχάμετρου, επίσης συνδεδεμένου με το σύστημα αυτοματισμού.

➤ **Spray balls**

Στις αντίστοιχες υποδοχές του κελύφους τοποθετούνται Spray Balls για καθαρισμό και αποστείρωση του αντιδραστήρα με ατμό, τα οποία τροφοδοτούνται από κοινό σωλήνα προσαγωγής ατμού. Ο καθαρισμός και η αποστείρωση του αντιδραστήρα κατέχουν αυξημένο συντελεστή βαρύτητας στη διεργασία της βιομετατροπής, καθώς πρόκειται για μία πολύ ευαίσθητη, στην επιμόλυνση, διεργασία.

Στην Εικόνα 24 που ακολουθεί παρουσιάζεται η μονάδα προεπεξεργασίας. Μάλιστα έχουν σημειωθεί ο εναλλάκτης, με κόκκινο χρώμα, η θύρα εισόδου του υλικού τροφοδοσίας, με πράσινο χρώμα και οι θύρες επιθεώρησης και συντήρησης της μονάδας προεπεξεργασίας, με μαύρο χρώμα.



Εικόνα 24: Η επιμέρους μονάδα προεπεξεργασίας (200L)

Περιφερειακός εξοπλισμός μονάδας παραγωγής αιθανόλης

➤ Ατμολέβητας

Ο ατμολέβητας (Εικόνα 25) της εγκατάστασης είναι ηλεκτρικός με ισχύ 28KW για παραγωγή ατμού (έως 48Kg/h) και με όλο τον απαραίτητο εξοπλισμό (αντλίες, κυκλοφορητές, αναμονές, βάνες, δοχεία). Ο ατμολέβητας συνδέεται με τις δύο επιμέρους μονάδες για παροχή ατμού τόσο στο μανδύα, όσο και στα spray balls, καθώς και με το λουτρό θέρμανσης για παροχή ατμού θέρμανσης του νερού (μέσω εναλλάκτη σερπαντίνας). Για να είναι δυνατή η αποκοπή κάθε μέρους του κυκλώματος χρησιμοποιούνται τριόδες ηλεκτροβάνες, οι οποίες είναι συνδεδεμένες με το σύστημα αυτοματισμού για πλήρη έλεγχο της διεργασίας και της ανάδρασης του συστήματος. Το σύστημα σωληνώσεων είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα AISI 316L.



Εικόνα 25: Ο ηλεκτρικός ατμολέβητας της πρότυπης μονάδας παραγωγής αιθανόλης

➤ Λουτρό θέρμανσης/ψύξης

Το λουτρό θέρμανσης/ψύξης για παροχή νερού κατάλληλης θερμοκρασίας στους αντιδραστήρες είναι όγκου περίπου 300l. Η θέρμανση επιτυγχάνεται με χρήση ατμού από τον ατμολέβητα και εναλλακτικά με χρήση ηλεκτρικής αντίστασης (ισχύος 15kW), ενώ η ψύξη με χρήση νερού ψύξης. Η εναλλαγή θερμότητας γίνεται με χρήση σωλήνων σερπαντίνων εσωτερικά του λουτρού. Για την κυκλοφορία νερού ψύξης γίνεται χρήση ξεχωριστού κυκλώματος νερού ψύξης, με κατάλληλο κυκλοφορητή, ισχύος περίπου 200W και με εκτόνωση που καταλήγει στο αποχετευτικό σύστημα. Από το ίδιο κύκλωμα νερού ψύξης, τροφοδοτούνται και οι εναλλάκτες των αντιδραστήρων. Για δυνατότητα ελέγχου και αποκοπής των κυκλωμάτων του νερού ψύξης, τοποθετούνται δίοδες ηλεκτροβάνες, συνδεδεμένες με το σύστημα αυτοματισμού. Το λουτρό παρέχει νερό με χρήση κυκλοφορητή, ισχύος περίπου 250W στους μανδύες των δύο

αντιδραστήρων, καθώς και νερό στο εσωτερικό του βιοαντιδραστήρα. Το σύστημα σωληνώσεων είναι κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα AISI 316L.



Εικόνα 26: Το λουτρό θέρμανσης/ψύξης

➤ Εξοπλισμός παροχής χημικών ουσιών

Η μονάδα έχει τη δυνατότητα για την παροχή των απαραίτητων χημικών ουσιών με την προσαρμογή σε αυτή μικρής δεξαμενής χημικών, δεδομένου ότι διαθέτει και την απαραίτητη αντλία (περισταλτική αντλία) με δυνατότητα δοσομετρικής παροχής. Η ισχύς της αντλίας είναι της τάξης λίγων δεκάδων Watt.

3.6 Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων μετά τη βιομετατροπή

Το τελευταίο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διεξαγωγή φυσικοχημικών αναλύσεων στα δείγματα που λήφθηκαν κατά τη διεργασία παραγωγής αιθανόλης. Σε κάθε κύκλο λειτουργίας της μονάδας λήφθηκαν συνολικά πέντε δείγματα, στα οποία έγιναν όλες οι αναλύσεις που παρουσιάστηκαν στην Παράγραφο 3.4.

Η διασύνδεση της δειγματοληψίας με το εκάστοτε στάδιο της διεργασίας παραγωγής αιθανόλης τη διάρκεια κάθε σταδίου και το χρόνο λειτουργίας, από την έναρξη του κύκλου λειτουργίας, φαίνεται στον Πίνακα 5, που ακολουθεί.

Πίνακας 5: Διασύνδεση δειγματοληψίας με τα στάδια της διεργασίας και το χρόνο λειτουργίας

Δείγμα α/α	Στάδιο Διεργασίας	Χρόνος λειτουργίας (h)	Διάρκεια σταδίου διεργασίας (h)
1	Ενζυματική υδρόλυση	2	1
2	Ενζυματική υδρόλυση	4	3
3	Ενζυματική υδρόλυση	6	5
4	Ζύμωση	18	12
5	Ζύμωση	22	16

4. Ανάλυση και επεξεργασία αποτελεσμάτων

4.1 Σύσταση προξηραμένων οικιακών βιοαποβλήτων

Οι τέσσερις παρτίδες προξηραμένων οικιακών βιοαποβλήτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα παρουσιάζουν παραπλήσια φυσικοχημικά χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα η υγρασία, τα ολικά διαλυτά στερεά, τα αναγωγικά σάκχαρα, η ελεύθερη γλυκόζη, η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και το ολικό άμυλο αποτέλεσαν τις παραμέτρους ενδιαφέροντος για την εκπόνηση της εν λόγω έρευνας.

Τα οικιακά βιοαπόβλητα παρουσιάζουν μεγάλες διαφοροποιήσεις όσον αφορά στη σύσταση τους. Οι Alamanou et al. (2015) και Matsakas et al. (2014) χρησιμοποίησαν στις έρευνες τους οικιακά διατροφικά απορρίμματα με πολύ μικρότερη περιεκτικότητα σε ημικυτταρίνη ($7,55 \pm 0,39$ % w/w) και καθόλου άμυλο σε σχέση με τη μέση σύσταση των οικιακών ΒΑ της παρούσας έρευνας ($15,43 \pm 0,65$ % w/w) και $6,86 \pm 0,3$ % w/w αντίστοιχα. Οι Yan et al. (2011) χρησιμοποίησαν διατροφικά απορρίμματα με εξαιρετικά υψηλή περικετικότητα σε άμυλο και πολύ μικρή σε κυτταρίνη ($63,87 \pm 2,03$ και $1,98 \pm 0,36$ % w/w αντίστοιχα).

Η σύσταση των προξηραμένων οικιακών ΒΑ των τεσσάρων παρτίδων, καθώς και η μέση τους σύσταση σε υγρασία, ολικά διαλυτά στερεά, αναγωγικά σάκχαρα, ελεύθερη γλυκόζη, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και ολικό άμυλο παρουσιάζονται στον Πίνακα 6 που ακολουθεί.

Πίνακας 6: Σύσταση παρτίδων προξηραμένων οικιακών ΒΑ

Φυσικοχημική παράμετρος	Παρτίδα Α' (% w/w)	Παρτίδα Β' (% w/w)	Παρτίδα Γ' (% w/w)	Παρτίδα Δ' (% w/w)	Μ.Ο. (% w/w)
Ολικά υδατοδιαλυτά στερεά	$39 \pm 0,2$	$36,61 \pm 0,3$	$40,48 \pm 0,7$	$35,43 \pm 0,4$	$37,88 \pm 0,4$
Ολικά αναγωγικά σάκχαρα	$8 \pm 0,6$	$6,64 \pm 0,05$	$3,62 \pm 0,9$	$10,02 \pm 0,6$	$7,07 \pm 0,54$
Ελεύθερη γλυκόζη	$1 \pm 0,1$	$1,73 \pm 0,03$	$1,80 \pm 0,18$	$1,5 \pm 0,06$	$1,51 \pm 0,09$
Κυτταρίνη	$17 \pm 0,3$	$13,08 \pm 0,5$	$11,50 \pm 0,7$	$11,04 \pm 0,9$	$13,16 \pm 0,6$
Ημικυτταρίνη	$23 \pm 0,7$	$10,81 \pm 0,9$	$10,80 \pm 1$	$17,11 \pm 0,1$	$15,43 \pm 0,7$
Άμυλο	$3 \pm 0,1$	$7,15 \pm 0,03$	$7,24 \pm 0,3$	$10,05 \pm 0,8$	$6,86 \pm 0,3$
Υγρασία	$5,7 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,1$	$4,75 \pm 0,2$

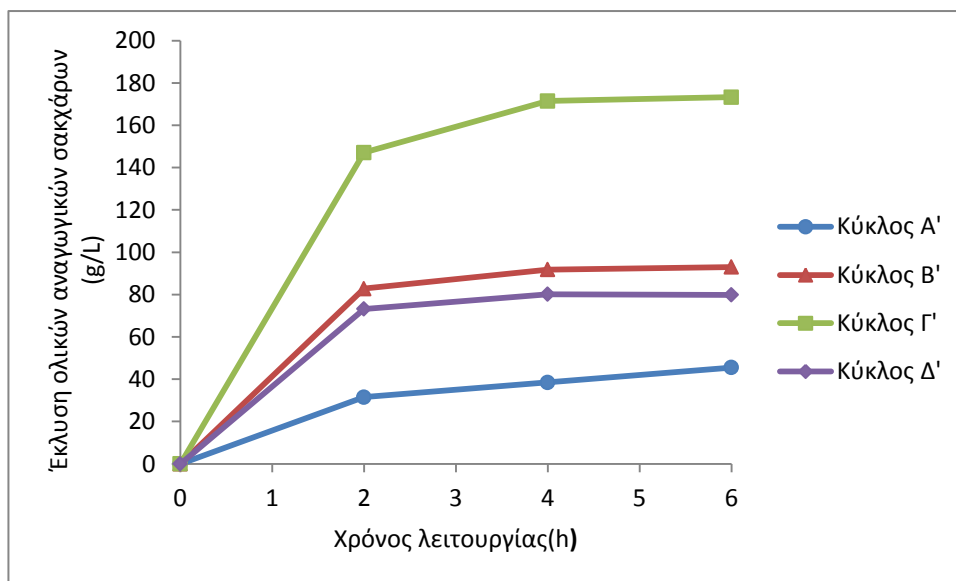
4.2 Επίδραση της συγκέντρωσης του υποστρώματος και των ενζύμων στην ενζυματική υδρόλυση

4.2.1 Ολικά αναγωγικά σάκχαρα (TRS)

Η υδρόλυση των τεσσάρων παρτίδων οικιακών ΒΑ παρουσιάζει γενικά παρόμοιο μοτίβο και στους τέσσερις κύκλους λειτουργίας, χωρίς να διαφαίνεται συσχέτιση είτε με τη συγκέντρωση

των στερεών είτε και με αυτή των ενζύμων. Η έκλυση των ολικών αναγωγικών σακχάρων, λόγω ενζυματικής υδρόλυσης, αυξάνεται ραγδαία μόλις την πρώτη ώρα της υδρόλυσης (λειτουργίας = 2h) με μια πολύ μικρή επιπλέον αύξηση να ακολουθεί μέχρι το πέρας της (λειτουργίας = 6h). και συγκεκριμένα ανέρχεται σε 32 g/L για τον Κύκλο Α', 83 g/L για τον κύκλο Β', 147 g/L για τον κύκλο Γ' και 80 g/L για τον Κύκλο Δ'.

Μετά από πέντε ώρες υδρόλυσης η έκλυση ολικών αναγωγικών σακχάρων λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της, η οποία ανέρχεται σε 46 g/L για τον Κύκλο Α', 93 g/L για τον Κύκλο Β', 173 g/L για τον Κύκλο Γ' και 80 g/L για τον Κύκλο Δ'.



Διάγραμμα 15: Έκλυση ολικών αναγωγικών σακχάρων για διαφορετικούς συνδυασμούς συγκέντρωσης στερεών και ενζύμων

Οι μεγαλύτερες αυξήσεις ολικών αναγωγικών σακχάρων, λόγω ενζυματικής υδρόλυσης, παρατηρούνται κατά τον δεύτερο και τρίτο κύκλο λειτουργίας όπου η συγκέντρωση των αναγωγικών σακχάρων πενταπλασιάζεται (116 g/L) και εννεαπλασιάζεται (195 g/L) αντίστοιχα, ενώ στον πρώτο και τον τέταρτο, η συγκέντρωση των αναγωγικών σακχάρων αυξάνεται κατά τρεις (74 g/L) και δύο (140 g/L) φορές περίπου αντίστοιχα.

Οι Alamanou et al. (2015) αναφέρουν μέγιστη επιτυγχανόμενη **συγκέντρωση** ολικών αναγωγικών σακχάρων $36,79 \pm 2,06$ g/L για συγκέντρωση στερεών 20% w/v, συγκέντρωση ενζύμων 10 FPU/g υποστρώματος, προεπεξεργασία για 15 λεπτά σε θερμοκρασία 120 °C και διάρκεια υδρόλυσης 24 h, η οποία είναι κατά πολύ μικρότερη από την τιμή του Κύκλου Β' (116 g/L) της παρούσας έρευνας.

Οι ίδιοι ερευνητές για συγκέντρωση στερεών 30 και 50% w/v, συγκέντρωση ενζύμων 7 FPU/g υποστρώματος, θερμοκρασία και διάρκεια υδρόλυσης 50 °C και 12 h αντίστοιχα, αναφέρουν μέγιστη επιτυγχανόμενη **έκλυση** ολικών αναγωγικών σακχάρων 60 και 70 g/L, περίπου αντίστοιχα, οι οποίες είναι παραπλήσιες με τις τιμές των κύκλων Β' (93 g/L) και Δ' (80 g/L) της παρούσας έρευνας.

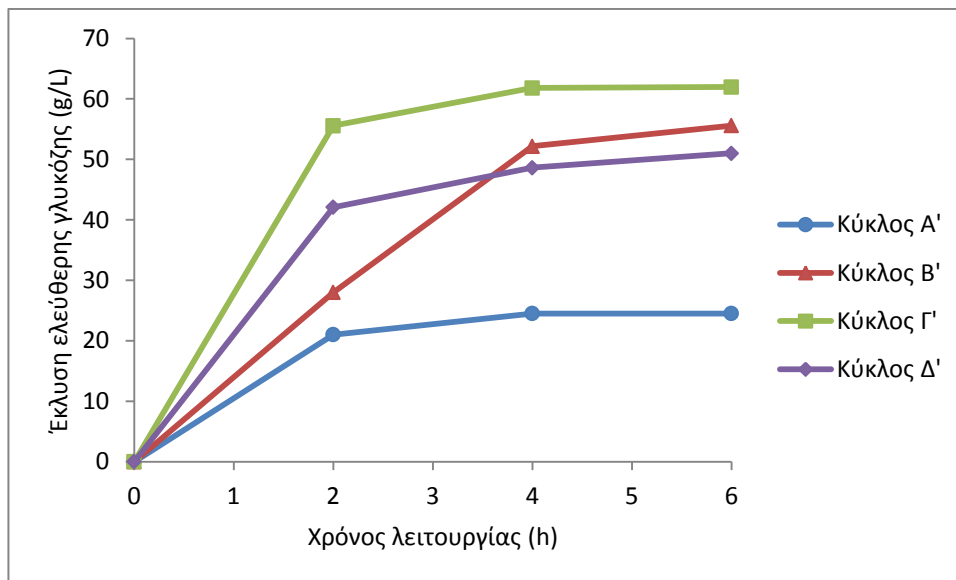
Οι Alamanou et al. (2015) αναφέρουν μέγιστη επιτυγχανόμενη **συγκέντρωση** ολικών αναγωγικών σακχάρων $38,03 \pm 1,65$ g/L με ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση, για συγκέντρωση στερεών 20% w/v, συγκέντρωση ενζύμων 10 FPU/g υποστρώματος, προεπεξεργασία για 15 λεπτά σε θερμοκρασία 120 °C με χρήση οξέος και διάρκεια υδρόλυσης 24 h, η οποία είναι κατά πολύ μικρότερη από την τιμή του Κύκλου Β' (116 g/L) της παρούσας έρευνας.

Οι ίδιοι ερευνητές με ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση, για συγκέντρωση στερεών 30 και 50% w/v, συγκέντρωση ενζύμων 7 FPU/g υποστρώματος, προεπεξεργασία για 15 λεπτά σε θερμοκρασία 120 °C με χρήση οξέος και διάρκεια υδρόλυσης 24 h αναφέρουν μέγιστη επιτυγχανόμενη **έκλυση** ολικών αναγωγικών σακχάρων 65 και 75 g/L, περίπου αντίστοιχα, τιμές οι οποίες είναι παραπλήσιες με τις τιμές των κύκλων Β' (93 g/L) και Δ' (80 g/L) της παρούσας έρευνας.

4.2.2 Ελεύθερη γλυκόζη

Η υδρόλυση των τεσσάρων παρτίδων οικιακών ΒΑ παρουσιάζει γενικά παρόμοιο μοτίβο και στους τέσσερεις κύκλους λειτουργίας, χωρίς να διαφαίνεται συσχέτιση είτε με τη συγκέντρωση των στερεών είτε και με αυτή των ενζύμων. Η έκλυση ελεύθερης γλυκόζης, λόγω ενζυματικής υδρόλυσης, αυξάνεται ραγδαία μόλις την πρώτη ώρα της υδρόλυσης (λειτουργίας = 2h) με μια πολύ μικρή επιπλέον αύξηση να ακολουθεί μέχρι το πέρας της (λειτουργίας = 6h). για όλους τους κύκλους λειτουργίας, εκτός από το δεύτερο όπου η τελική επιτυγχανόμενη έκλυση πραγματοποιείται μέσω δύο μεγάλων αυξήσεων. Συγκεκριμένα και μετά την πρώτη ώρα υδρόλυσης η επιτυγχανόμενη έκλυση ελεύθερης γλυκόζης ανέρχεται σε 21 g/L για τον Κύκλο Α', 28 g/L για τον κύκλο Β', 56 g/L για τον κύκλο Γ' και 42 g/L για τον Κύκλο Δ'.

Μετά από πέντε ώρες υδρόλυσης η έκλυση ελεύθερης γλυκόζης λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της, η οποία ανέρχεται σε 25 g/L για τον Κύκλο Α', 56 g/L για τον κύκλο Β', 62g/L για τον κύκλο Γ' και 51 g/L για τον Κύκλο Δ'.



Διάγραμμα 16: Έκλυση ελεύθερης γλυκόζης για διαφορετικούς συνδυασμούς συγκέντρωσης στερεών και ενζύμων

Οι μεγαλύτερες αυξήσεις στη συγκέντρωση ελεύθερης γλυκόζης, λόγω ενζυματικής υδρόλυσης, παρατηρούνται κατά τον πρώτο και δεύτερο κύκλο λειτουργίας όπου η συγκέντρωση ελεύθερης γλυκόζης σακχάρων δεκαπλασιάζεται (28 g/L) και οχταπλασιάζεται (62 g/L) αντίστοιχα, ενώ στον τρίτο και τον τέταρτο η συγκέντρωση ελεύθερης γλυκόζης αυξάνεται κατά εφτά (73 g/L) και έξι (60 g/L) φορές αντίστοιχα.

Οι Alamanou et al. (2015) αναφέρουν μέγιστη επιτυγχανόμενη **συγκέντρωση** ελεύθερης γλυκόζης $19,01 \pm 1,87$ g/L για συγκέντρωση στερεών 20% w/v, συγκέντρωση ενζύμων 10 FPU/g υποστρώματος, προεπεξεργασία για 15 λεπτά σε θερμοκρασία 120 °C και διάρκεια υδρόλυσης 24 h, η οποία είναι κατά πολύ μικρότερη από την τιμή του Κύκλου Β' (62 g/L) της παρούσας έρευνας.

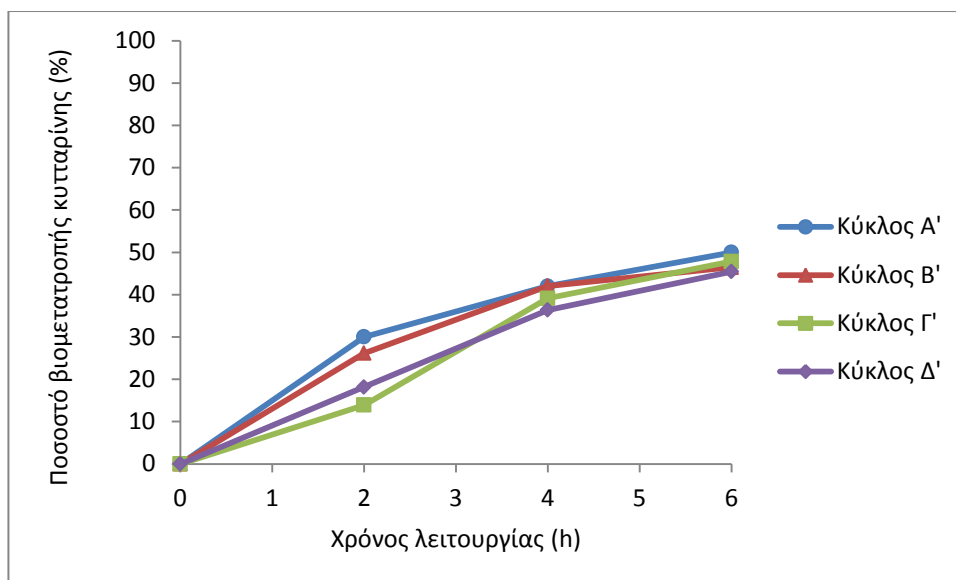
Οι ίδιοι ερευνητές για συγκέντρωση στερεών 30 και 50% w/v, συγκέντρωση ενζύμων 7 FPU/g υποστρώματος, θερμοκρασία και διάρκεια υδρόλυσης 50 °C και 12 h αντίστοιχα, αναφέρουν μέγιστη επιτυγχανόμενη **έκλυση** ελεύθερης γλυκόζης 30 και 40 g/L αντίστοιχα, οι οποίες είναι παραπλήσιες με τις τιμές των κύκλων Β' (56 g/L) και Δ' (51 g/L) της παρούσας έρευνας.

Οι Alamanou et al. (2015) αναφέρουν μέγιστη επιτυγχανόμενη **συγκέντρωση** ελεύθερης γλυκόζης $19,01 \pm 1,22$ g/L για συγκέντρωση στερεών 20% w/v, συγκέντρωση ενζύμων 10 FPU/g υποστρώματος, προεπεξεργασία για 15 λεπτά σε θερμοκρασία 120 °C με χρήση οξέος και διάρκεια υδρόλυσης 24 h, η οποία είναι κατά πολύ μικρότερη από την τιμή του Κύκλου Β' (62 g/L) της παρούσας έρευνας.

Οι ίδιοι ερευνητές για συγκέντρωση στερεών 30 και 50%, συγκέντρωση ενζύμων 7 FPU/g υποστρώματος, προεπεξεργασία για 15 λεπτά σε θερμοκρασία 120 °C με χρήση οξέος και διάρκεια 12 h αντίστοιχα, αναφέρουν μέγιστη επιτυγχανόμενη **έκλυση** ελεύθερης γλυκόζης 30 και 35 g/L αντίστοιχα, οι οποίες είναι μικρότερες συγκριτικά με τις τιμές των κύκλων Β' (56 g/L) και Δ' (51 g/L) της παρούσας έρευνας.

4.2.3 Κυτταρίνη

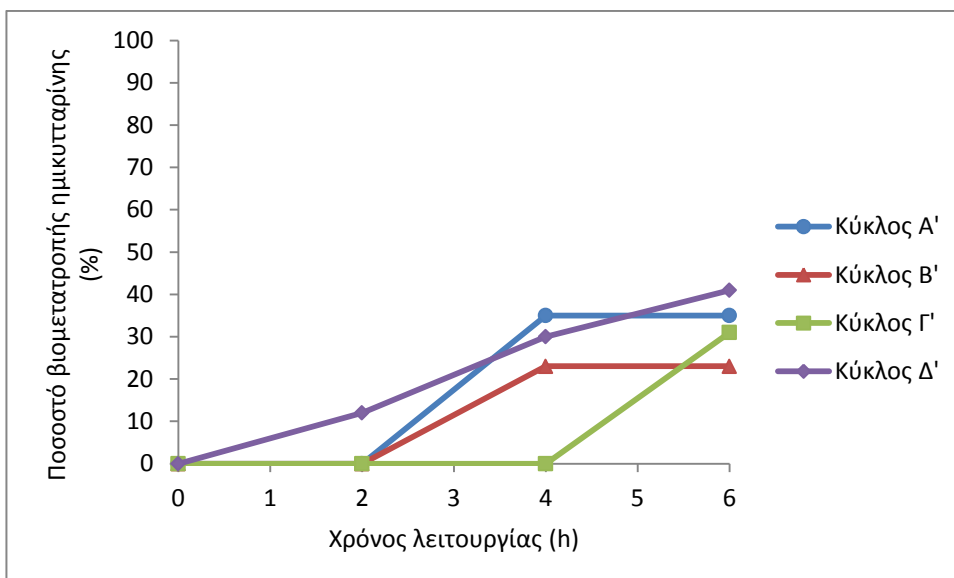
Η υδρόλυση της κυτταρίνης παρουσιάζει παρόμοιο μοτίβο και στους τέσσερις κύκλους λειτουργίας. Η τελική επιτυγχανόμενη μετατροπή της, μετά από πέντε ώρες υδρόλυσης, ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης κυτταρίνης στο υπόστρωμα είναι 50% για τον Κύκλο Α', 46% για τον Κύκλο Β', 48% για τον Κύκλο Γ' και 45 % για τον Κύκλο Δ'.



Διάγραμμα 17: Βιομετατροπή κυτταρίνης για διαφορετικούς συνδυασμούς συγκέντρωσης στερεών και ενζύμων

4.2.4 Ημικυτταρίνη

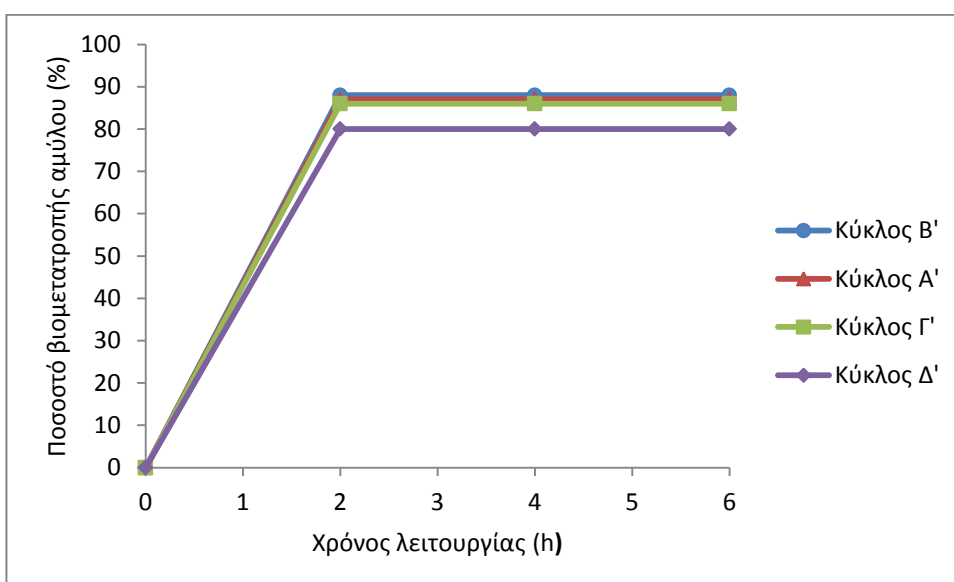
Η ημικυτταρίνη δεν υδρολύεται καθόλου στους τρεις από τους τέσσερις κύκλους λειτουργίας την πρώτη ώρα της υδρόλυσης και μάλιστα στον τρίτο κύκλο λειτουργίας ούτε μετά από τρεις ώρες υδρόλυσης. Η τελική επιτυγχανόμενη μετατροπή της, μετά από πέντε ώρες υδρόλυσης, ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης ημικυτταρίνης στο υπόστρωμα είναι 35% για τον Κύκλο Α', 23% για τον Κύκλο Β', 31% για τον Κύκλο Γ' και 41% για τον Κύκλο Δ'. Το μοτίβο υδρόλυσης της ημικυτταρίνης συνδέεται άμεσα με το γεγονός ότι το δεύτερο προστιθέμενο ένζυμο, το Cellic Ctec2 αποτελείται κυρίως από κυτταρινάσες.



Διάγραμμα 18: Βιομετατροπή ημικυτταρίνης για διαφορετικούς συνδυασμούς συγκέντρωσης στερεών και ενζύμων

4.2.5 Ολικό άμυλο

Η υδρόλυση του αμύλου παρουσιάζει το ίδιο μοτίβο και στους τέσσερις κύκλους λειτουργίας. Όλη η μετατροπή του αμύλου λαμβάνει χώρα την πρώτη ώρα της υδρόλυσης και εν συνεχεία η συγκέντρωση του παραμένει σταθερή. Η τελική επιτυχανόμενη μετατροπή του, μετά από πέντε ώρες υδρόλυσης, ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης ολικού αμύλου στο υπόστρωμα είναι 88% για τον Κύκλο Α', 87% για τον Κύκλο Β', 86% για τον Κύκλο Γ' και 80% για τον Κύκλο Δ'.



Διάγραμμα 19: Βιομετατροπή ολικού αμύλου για διαφορετικούς συνδυασμούς συγκέντρωσης στερεών και ενζύμων

Οι Shao et al. (2010) αναφέρουν μετατροπή αμύλου 84% για υποστρώμα με περιεκτικότητα σε άμυλο 25-30% w/w μετά από προεπεξεργασία με τη χρήση αμμωνίας (AFEX pretreatment) και για 12 h υδρόλυσης, η οποία είναι παραπλήσια με τις επιτυγχανόμενες μετατροπές αμύλου της παρούσας έρευνας.

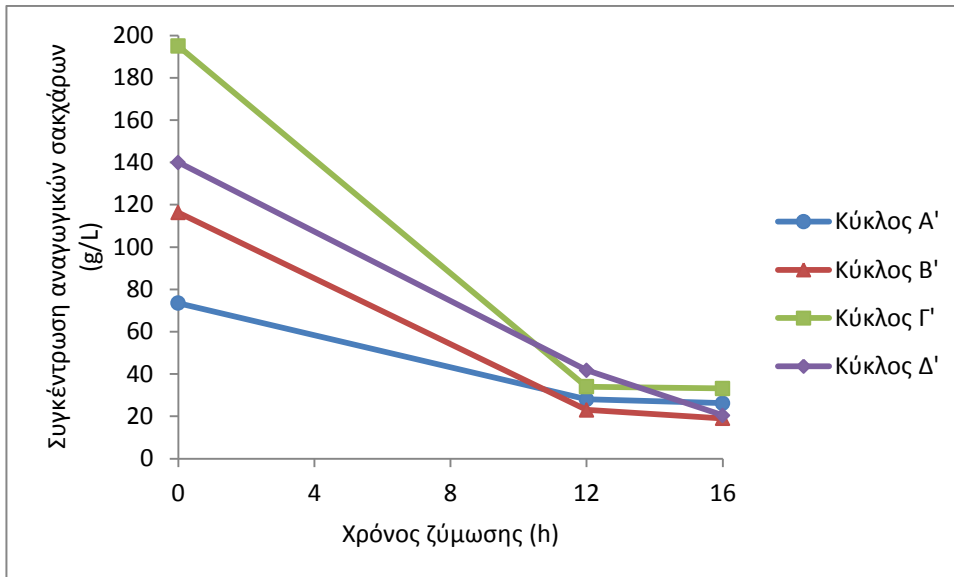
4.3 Επίδραση της συγκέντρωσης του υποστρώματος και των ενζύμων στη ζύμωση

4.3.1 Ολικά αναγωγικά σάκχαρα (TRS)

Η αρχική συγκέντρωση των ολικών αναγωγικών σακχάρων κατά τη διεργασία της ζύμωσης είναι η μέγιστη συγκέντρωση που παρατηρείται με το πέρας της υδρόλυσης. Η συγκέντρωση των ολικών αναγωγικών σακχάρων μειώνεται ραγδαία και για τους τέσσερις κύκλους λειτουργίας τις πρώτες δώδεκα ώρες της ζύμωσης, και στη συνέχεια σταθεροποιείται για τους Κύκλους Α', Β' και Γ', ενώ για τον Κύκλο Δ' μειώνεται περαιτέρω τις τελευταίες 4 h της ζύμωσης.

Η συνολική μείωση της συγκέντρωσης των ολικών αναγωγικών σακχάρων για το δεύτερο, τρίτο και τέταρτο κύκλο λειτουργίας ανέρχεται σε ποσοστό 80%, ενώ για τον πρώτο περίπου στο 60%. Τα εναπομείναντα αναγωγικά σάκχαρα είναι πεντόζες που προέρχονται από τη διάσπαση του ημικυτταρινούχου κλάσματος των βιοαποβλήτων. Ίδιο μοτίβο παρουσιάζει η εξέλιξη της συγκέντρωσης των ολικών αναγωγικών σακχάρων όπως αναφέρουν και οι Alamanou et al. (2015) στη δική τους έρευνα, με τη μείωση να φτάνει τελικά το 70% μετά από 12 h ζύμωσης, τιμή η οποία είναι παραπλήσια με τις τιμές που παρατηρούνται στη παρούσα έρευνα.

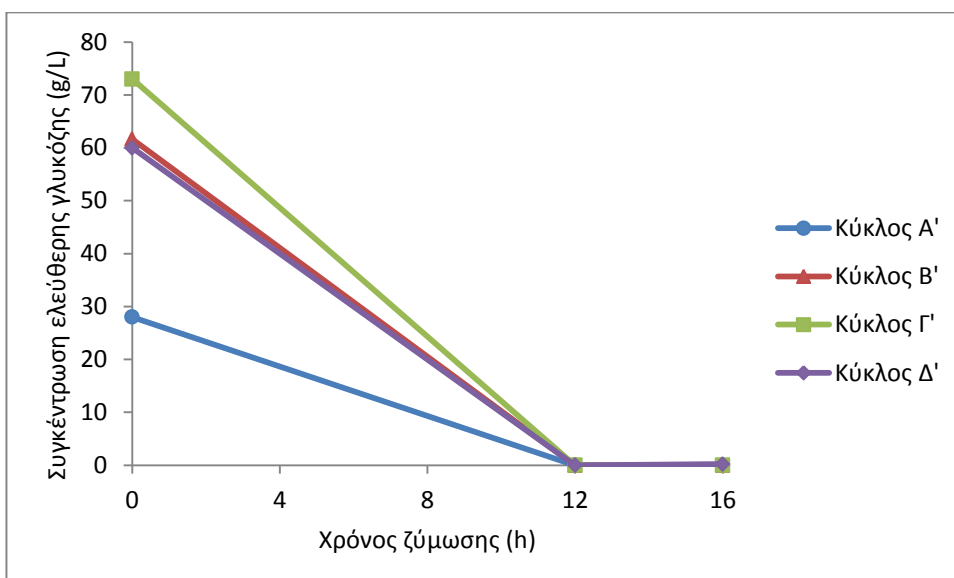
Οι συγκεντρώσεις των ολικών αναγωγικών σακχάρων στο πέρας της ζύμωσης και της διεργασίας είναι 21 g/L για τον Κύκλο Α', 25 g/L για τον Κύκλο Β', 36 g/L για τον Κύκλο Γ' και 36 g/L για τον Κύκλο Δ'.



Διάγραμμα 20: Εξέλιξη της συγκέντρωσης ολικών αναγωγικών σακχάρων κατά τη διάρκεια της ζύμωσης

4.3.2 Ελεύθερη γλυκόζη

Η γλυκόζη εξαντλείται και στους τέσσερεις κύκλους λειτουργίας ήδη από τις πρώτες δώδεκα ώρες της ζύμωσης. Στην έρευνα των Alamanou et al. (2015), η γλυκόζη εξαντλείται ήδη από τις 6 h της ζύμωσης, γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί στη μεγαλύτερη ποσότητα μαγιάς που χρησιμοποιείται (15 mg/g ξηρού ΒΑ έναντι 10 mg/g ξηρού ΒΑ της παρούσας έρευνας).



Διάγραμμα 21: Εξέλιξη της συγκέντρωσης ελεύθερης γλυκόζης κατά τη διάρκεια της ζύμωσης

4.3.3 Κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και ολικό άμυλο

Η εξέλιξη των συγκεντρώσεων της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και του ολικού αμύλου είναι ακριβώς ίδια και για τους τέσσερις κύκλους λειτουργίας. Συγκεκριμένα οι ανωτέρω συγκεντρώσεις δε μειώνονται περαιτέρω, μα παραμένουν σταθερές και ίσες με τις αντίστοιχες τους που σημειώθηκαν στο πέρας του σταδίου της υδρόλυσης.

Τα τελικά επιτυγχανόμενα ποσοστά βιομετατροπής της κυτταρίνης, ως ποσοστά επί της αρχικής συγκέντρωσης κυτταρίνης στο υπόστρωμα, μετά το πέρας της ζύμωσης είναι 50% για τον Κύκλο Α', 47% για τον Κύκλο Β', 48% για τον Κύκλο Γ' και 46% για τον Κύκλο Δ'.

Οι Matsakas et al. (2014) αναφέρουν βιομετατροπή κυτταρίνης ίση με 50,27% μετά από 8 h υδρόλυσης και 15 h ζύμωσης για συγκεντρώσεις στερεών 35% και 45% w/v, και για ταχύτητα ανάδευσης 100rpm. Η εν λόγω βιομετατροπή είναι ελαφρώς υψηλότερη από τις αντίστοιχες παρατηρούμενες στην παρούσα έρευνα (Κύκλος Α': 50% και Κύκλος Β': 47%), για 5 h υδρόλυσης και 16 h ζύμωσης.

4.4 Παραγωγή αιθανόλης

Η παραγωγή αιθανόλης δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ των τριών κύκλων λειτουργίας και για διάρκεια ζύμωσης ίση με 16 h. Όσον αφορά στον τρίτο κύκλο λειτουργίας, η ποσότητα δείγματος που παραλήφθηκε ήταν τέτοια, που η παραγωγή σε αιθανόλη στο αντίστοιχο απόσταγμα δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί με το αλκοολόμετρο Gay-Lussac & Cartier.

Η εικόνα αναφορικά με την παραγωγή σε αιθανόλη γίνεται ευκρινέστερη με τον υπολογισμό της παραμέτρου της απόδοσης σε αιθανόλη κατά βάρος ξηρής βιομάζας. Την μεγαλύτερη απόδοση την παρουσιάζουν οι κύκλοι λειτουργίας με τη μικρότερη συγκέντρωση στερεών, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στις καλύτερες συνθήκες ανάμιξης. Στους δύο κύκλους στους οποίους μπορεί να γίνει σύγκριση με βάση την παράμετρο της συγκέντρωσης ενζύμων (Κύκλοι Α' και Β'), δεν παρατηρείται διαφορά.

Πιο συγκεκριμένα, η απόδοση σε αιθανόλη είναι για τον Κύκλο Α' 11,71 % g/g ξηρού ΒΑ, με παραγωγικότητα 2,56 g/L h, για τον Κύκλο Β' 12 % g/g ξηρού ΒΑ και παραγωγικότητα 2,63 g/L h και για τον Κύκλο Δ' 8,33 % g/g ξηρού ΒΑ και παραγωγικότητα 3,13 g/L h. Τα ανωτέρω παρουσιάζονται συγκεντροποιημένα στον Πίνακα 7 που ακολουθεί.

Πίνακας 7: Παραγωγή αιθανόλης για διαφορετικούς συνδυασμούς στερεών και ενζύμων

Κύκλος λειτουργίας	Παραγωγή αιθανόλης (g/L)	Απόδοση αιθανόλης (g/100g ξηρού ΒΑ)	Παραγωγικότητα αιθανόλης (g/L h)
Α'	36	10,29	2,25
Β'	40	11,43	2,5
Γ'	-	-	-
Δ'	50	8,33	3,13

Οι Alamanou et al. (2015) εφαρμόζοντας ημιδιαλείποντος έργου (fed batch), μη ισοθερμοκρασιακή ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση, με τελική συγκέντρωση σε στερεά 40% w/v και προεπεξεργασία στους 120 °C για 15 min και μικρότερη ποσότητα χρησιμοποιούμενης μαγιάς (15 mg/g ξηρού ΒΑ έναντι 10 mg/g ξηρού ΒΑ της παρούσας έρευνας) αναφέρουν απόδοση σε αιθανόλη 9,22% g/g ξηρού ΒΑ για 36 h ζύμωσης, η οποία είναι μικρότερη από την απόδοση που επιτεύχθηκε με την ίδια διεργασία, αλλά διαλείποντος έργου (batch) και για 16 h στην παρούσα έρευνα (Κύκλοι Α' και Β'). Το προαναφερθέν ενισχύεται και από την κατά πολύ μικρότερη παραγωγικότητα και συγκεκριμένα 1,02 g/L h έναντι των 2,25 g/L h και 2,5 g/L h αντίστοιχα της παρούσας έρευνας.

Οι Matsakas et al. (2014) εφαρμόζοντας χωριστή υδρόλυση και ζύμωση (XYZ) για συγκέντρωση στερεών 35 %w/v, για 8 h υδρόλυσης και 15 h ζύμωσης, μα με μικρότερη ποσότητα χρησιμοποιούμενης μαγιάς (15 mg/g ξηρού ΒΑ, έναντι 10 mg/g ξηρού ΒΑ της παρούσας έρευνας) αναφέρουν απόδοση σε αιθανόλη 10 % g/g ξηρού ΒΑ (34,85 g/L παραγωγή σε αιθανόλη) και παραγωγικότητα 2,32 g/L h, τιμές οι οποίες είναι σχεδόν ίσες με αυτές που παρατηρήθηκαν στην παρούσα εργασία.

5. Συζήτηση αποτελεσμάτων και συμπεράσματα

Στην παρούσα έρευνα έγινε μία διερεύνηση των κινητικών παραμέτρων βιομετατροπής προδιαλεγμένων και προξηραμένων οικιακών βιοαποβλήτων προς αιθανόλη δεύτερης γενιάς. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε η πρώτη στην Ελλάδα πιλοτική μονάδα παραγωγής αιθανόλης, η ανάπτυξη και κατασκευή της οποίας υπάγονται στο έργο Waste2bio και έλαβαν χώρα τέσσερις κύκλοι λειτουργίας της, οι οποίοι διαφοροποιούνται μεταξύ τους ως προς τις συγκεντρώσεις υποστρώματος και ενζύμων.

Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν δύο συγκεντρώσεις στερεών και ενζύμων, 35% w/v και 60% w/v και 15% w/w και 10% w/w αντίστοιχα και η διεργασία που ακολουθήθηκε ήταν η, διαλείποντος έργου, μη ισοθερμοκρασιακή σακχαροποίηση και ζύμωση.

Από την παρούσα έρευνα προκύπτουν τα εξής:

1) Η έκλυση ολικών αναγωγικών σακχάρων μετά από πέντε ώρες υδρόλυσης ανέρχεται σε 46 g/L για τον Κύκλο Α', 93 g/L για τον κύκλο Β', 173 g/L για τον κύκλο Γ' και 80 g/L για τον Κύκλο Δ'. Η επιτυχανόμενη έκλυση των Κύκλων Β' και Δ' είναι παραπλήσια με την αντίστοιχη επιτυχανόμενη από τους Alamanou et al. (2015) για 15min λιγότερη προεπεξεργασία και 7 h περισσότερες υδρόλυσης. Το προαναφερθέν ενισχύεται από το ακριβώς αντίστοιχο μοτίβο υδρόλυσης αναφορικά με την ελεύθερη γλυκόζη, με αποτέλεσμα να διαφαίνεται πως το χρονικό διάστημα υδρόλυσης των πέντε ωρών της παρούσας έρευνας είναι δόκιμο.

2) Η επιτυχανόμενη έκλυση αναγωγικών σακχάρων των Κύκλων Β' και Δ' είναι παραπλήσια με αυτή που επιτυγχάνουν οι Alamanou et al. (2015) με προεπεξεργασία στους 120 °C για 15 min, με χρήση οξέος. Το προαναφερθέν ενισχύεται από το ακριβώς αντίστοιχο μοτίβο υδρόλυσης αναφορικά με την ελεύθερη γλυκόζη, με αποτέλεσμα να διαφαίνεται πως η μη χρήση οξέος ως στάδιο της προεπεξεργασίας στην παρούσα έρευνα είναι δόκιμη.

3) Οι Matsakas et al. (2014) αναφέρουν βιομετατροπή κυτταρίνης ίση με 50,27% μετά από 8 h υδρόλυσης και 15 h ζύμωσης για συγκεντρώσεις στερεών 35% και 45% w/v, και για ταχύτητα ανάδευσης 100rpm, η οποία είναι ελαφρώς υψηλότερη, από τις αντίστοιχες παρατηρούμενες στην παρούσα έρευνα (Κύκλος Α': 50% και Κύκλος Β': 47%), για 5 h υδρόλυσης και 16 h ζύμωσης. Εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς στην ταχύτητα ανάδευσης η οποία στην παρούσα έρευνα είναι ίση με 30rpm, προτείνεται να δοκιμαστεί αύξηση της, προς επίτευξη μεγαλύτερων ποσοστών μετατροπής κυτταρίνης.

4) Οι Alamanou et al. (2015) εφαρμόζοντας μη ισοθερμοκρασιακή ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση, ημιδιαλείποντος έργου (fed batch NSSF), με τελική συγκέντρωση σε στερεά 40% w/v και προεπεξεργασία στους 120 °C για 15 min και μικρότερη ποσότητα χρησιμοποιούμενης μαγιάς (15 mg/g ξηρού ΒΑ έναντι 10 mg/g ξηρού ΒΑ της παρούσας έρευνας) αναφέρουν απόδοση σε αιθανόλη 9,22% g/g ξηρού αποβλήτου για 36 h ζύμωσης, η οποία είναι μικρότερη από την απόδοση που επιτεύχθηκε με την ίδια διεργασία, αλλά διαλείποντος έργου (batch) και για 16 h ζύμωσης στην παρούσα έρευνα (Κύκλος Α': 10,29 % g/g ξηρού ΒΑ και Β': 11,43 % g/g ξηρού ΒΑ). Το προαναφερθέν ενισχύεται και από την κατά πολύ μικρότερη παραγωγικότητα και συγκεκριμένα 1,02 g/L h έναντι των παραγωγικότητων 2,25 g/L h και 2,63 5 g/L h αντίστοιχα της παρούσας έρευνας. Η διαλείποντος έργου μη ισοθερμοκρασιακή

ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (batch NSSF) φαίνεται να έχει καλύτερη απόδοση σε αιθανόλη από την αντίστοιχη ημιδιαλείποντος έργου (fed batch NSSF). Προτείνεται μάλιστα να δοκιμαστεί συνεπικουρικά παράταση της δεργασίας της ζύμωσης.

5) Οι Matsakas et al. (2014) εφαρμόζοντας χωριστή υδρόλυση και ζύμωση για συγκέντρωση στερεών 35% w/v, για 8 h υδρόλυσης και 15 h ζύμωσης, μα με μικρότερη ποσότητα χρησιμοποιούμενης μαγιάς (15 mg/g ξηρού ΒΑ έναντι 10 mg/g ξηρού ΒΑ της παρούσας έρευνας) αναφέρουν απόδοση σε αιθανόλη 10% g/g ξηρού ΒΑ (34,85 g/L παραγωγή σε αιθανόλη) και παραγωγικότητα 2,32 g/L h, τιμές οι οποίες είναι σχεδόν ίσες με αυτές που παρατηρήθηκαν στην παρούσα εργασία (Κύκλος Α': 10,29 g/g ξηρού ΒΑ, 2,25 g/L h και Κύκλος Β': 11,43 g/g ξηρού ΒΑ, 2,63 5 g/L h). Δεδομένης της ίδιας διάρκειας που έχουν τα επιμέρους στάδια της διεργασίας της εν λόγω έρευνας με την παρούσα και σε συνδυασμό με την, αντίστοιχης μείωσης, μετατροπή της κυτταρίνης, προτείνεται να εξεταστεί το ενδεχόμενο μεγαλύτερης προσθήκης μαγιάς.

6) Η παραπλήσια απόδοση σε αιθανόλη του Κύκλου Δ', που αντιστοιχεί στο πυκνότερο υπόστρωμα, με αυτή των αραιότερων υποστρωμάτων των Κύκλων Α' και Β', αφήνει περαιτέρω περιθώρια μελέτης των εν λόγω υποστρωμάτων με χρήση της διαλείποντος έργου, μη ισοθερμοκρασιακής ταυτόχρονης σακχαροποίησης και ζύμωσης, όπως αυτή έλαβε χώρα στην παρούσα έρευνα.

- Alamanou, D. G., Malamis, D., Mamma, D., & Kekos, D. (2015). Bioethanol from Dried Household Food Waste Applying Non-isothermal Simultaneous Saccharification and Fermentation at High Substrate Concentration. *Waste and Biomass Valorization*, 6(3), 353-361.
- AthensBiowaste. (2011). *Νομοθετικό πλαίσιο της Ε.Ε. και της Ελλάδας αναφορικά με την ιεράρχηση της διαχείρισης των βιοαποβλήτων*. Retrieved Αύγουστος 2016, from <http://www.biowaste.gr/site/wp-content/uploads/2011/11/Biowaste-Legislation-Summarized.pdf>
- Axelsson, J. (2011). Separate hydrolysis and fermentation of pretreated spruce.
- BiofuelsDigest. (2011). *Free database download: 207 advanced biofuels & chems projects*. Retrieved Σεπτέμβρης 2016, from <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2011/11/16/free-database-download-207-advanced-biofuels-chems-projects/>
- Biosis. (2011). *Προϊόντα-Βιοχημικά-Σάκχαρο GOD-PAP-Οδηγίες χρήσης*. Retrieved Οκτώβρης 2016, from http://www.biosis.com.gr/uploads/files/insert_glu.pdf
- CCSP. (2011). *Corn Refiners Association-Analytical methods-Table of contents-Number SOLUB.02*. Retrieved from <https://crachecksample.org/analytical-methods-table-of-contents/>
- Chen, H. (2014). Chemical composition and structure of natural lignocellulose. In *Biotechnology of Lignocellulose* (pp. 25-71). Springer Netherlands.
- Clean power for transport. (2013). *A European alternative fuels strategy*. Retrieved Σεπτέμβρης 2016, from <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52013PC0017&from=EN>
- Dwivedi, P., Alavalapati, J. R., & Lal, P. (2009). Cellulosic ethanol production in the United States: Conversion technologies, current production status, economics, and emerging developments. *Energy for Sustainable Development*, 13(3), 174-182.
- Energy Information Administration. (2016). *International Energy Statistics-Renewables-Biofuels Consumption*. Retrieved Σεπτέμβρης 2016, from <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=79&pid=80&aid=2&cid=regions&syid=2005&eyid=2012&unit=TBPD>
- Energy Information Administration. (2016). *International Energy Statistics-Renewables-Biofuels production*. Retrieved Σεπτέμβρης 2016, from <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=79&pid=79&aid=1&cid=regions&syid=2005&eyid=2012&unit=TBPD>
- EPA. (2004). *Method 9045D - Soil and waste pH*. Retrieved Οκτώβρης 2016, from <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/9045d.pdf>

- EurObserv' ER. (2016). *Biofuels barometer2016*. Retrieved Σεπτέμβρης 2016, from <http://www.eurobserv-er.org/biofuels-barometer-2016/>
- European Biofuels . (2016). *European Biofuels Technology Platform - Advanced Biofuels in Europe*. Retrieved 2016, from <http://www.biofuelstp.eu/advancedbiofuels.htm>
- European Biofuels. (2015(a)). *European Biofuels Technology Platform-Biofuels 'Value Chain' Topics & Overviews-Fuels and Conversion-Biochemical Conversion-Cellulosic Ethanol*. Retrieved Σεπτέμβρης 2016, from <http://biofuelstp.eu/cellulosic-ethanol.html#ce1>
- European Biofuels. (2015(b)). *European Biofuels Technology Platform-Biofuels 'Value Chain' Topics & Overviews-Fuels and Conversion-Biochemical Conversion-Cellulosic Ethanol-TMO Renewables Cellulosic Ethanol Technology-Perseo presentation*. Retrieved Σεπτέμβρης 2016, from http://biofuelstp.eu/spm2/pdfs/PERSEO_presentation.pdf
- European Biofuels Technology Platform. (2016). *Advanced biofuels in Europe*. Retrieved Σεπτέμβρης 2016, from <http://www.biofuelstp.eu/advancedbiofuels.htm>
- European Commission. (2016). *Land use change-New rules to reduce indirect land use change*. Retrieved Αύγουστος 2016, from <https://ec.europa.eu/energy/en/topics/renewable-energy/biofuels/land-use-change>
- Eurostat. (2015). *Final energy consumption by sector*. Retrieved Αύγουστος 2016, from <http://ec.europa.eu/eurostat/tgm/table.do?tab=table&init=1&language=en&rcode=tsdpc320&plugin=1>
- Fermentis. (2016). *Ethanol Red-Dry alcohol yeast*. Retrieved Αύγουστος 2016, from http://www.fermentis.com/wp-content/uploads/2012/06/EthanolRED_EN.pdf
- Gaia Corp. (2016). *Gaia Corp.- Food Waste Drying Machine - GC-100*. Retrieved from http://gaia21.co.kr/en/bbs/board.php?bo_table=sub0301&wr_id=36
- General Motors. (2007). *Cellulosic Ethanol Fact Sheet*. Retrieved Σεπτέμβρης 2016, from https://archives.media.gm.com/us/gm/en/news/press_kits/07_e85_FallTour/CellulosticFactSheet.htm
- Ineosbio. (2016). *Technology-Technology platform*. Retrieved 2016, from <http://www.ineos.com/businesses/ineos-bio/technology>
- Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial & engineering chemistry research*, 48(8), 3713-3729.
- Kumar, R., Tabatabaei, M., Karimi, K., & Sárvári Horváth, I. (2016). Recent updates on lignocellulosic biomass derived ethanol-A review. *Biofuel Research Journal*, 3(1), 347-356.
- Matsakas, L., Kekos, D., Loizidou, M., & Christakopoulos, P. (2014). Utilization of household food waste for the production of ethanol at high dry material content. *Biotechnology for biofuels*, 7(1), 1.

Maurya, D. P., Singla, A., & Negi, S. (2015). An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. *3 Biotech*, 5(5), 597-609.

Megazyme. (2016). *Total Starch Assay Kit (AA/AMG) - Data booklet-Determination of total starch content of samples containing resistant starch, but no D-glucose and/or maltodextrins*. Retrieved from https://secure.megazyme.com/files/Booklet/K-TSTA_DATA.pdf

Miller, G. L. (1959). Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical chemistry*, 31(3), 426-428.

Mussatto, S. I., Dragone, G., Guimarães, P. M., Silva, J. P. A., Carneiro, L. M., Roberto, I. C., Vicente, A., Domingues, L., & Teixeira, J. A. (2010). Technological trends, global market, and challenges of bioethanol production. *Biotechnology advances*, 28(6), 817-830.

Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., & Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2), 578-597.

Novozymes. (2010 (a)). *Fuel ethanol-Application sheet-Novozymes Spirizyme products for use in saccharification and fermentation*. Retrieved from http://bioenergy.novozymes.com/en/starch-based-ethanol/our-solutions/Documents/Spirizyme%20Excel%20application%20sheet_Final_29June2010.pdf

Novozymes. (2010 (b)). *Cellulosic ethanol-Novozymes Cellic CTec2 and HTec2-Enzymes for hydrolysis of lignocellulosic-Application sheet*. Retrieved from http://bioenergy.novozymes.com/en/cellulosic-ethanol/CellicCTec3/Documents/AS_2010-01668-03.pdf

Pomeranz, Y., & Meloan, C. (1994 (a)). *Food analysis: theory and practice* (3rd ed.). New York: Chapman & Hall.

Pomeranz, Y., & Meloan, C. (1994 (b)). *Food analysis: theory and practice* (3rd ed.). New York: Chapman & Hall.

Ricci-Joergensen, M. (2014). *Food management in Europe*. Retrieved Αύγουστος 2016, from <https://www.london.gov.uk/LLDC/documents/s38306/Minutes%20-%20Appendix%201%20-%20Food%20Waste%20Management%20in%20Europe.pdf>

Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., & Templeton, D. (2005). Determination of extractives in biomass. *NREL Laboratory Analytical Procedure. National Renewable Energy Laboratory Golden, CO*.

Shao, Q., Chundawat, S. P., Krishnan, C., Bals, B., da Costa Sousa, L., Thelen, K. D., ... & Balan, V. (2010). Enzymatic digestibility and ethanol fermentability of AFEX-treated starch-rich lignocellulosics such as corn silage and whole corn plant. *Biotechnology for biofuels*, 3(1), 1.

Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., & Crocker, D. (2008). Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. *Laboratory analytical procedure*, 1617.

Sotiropoulos, A., Vourka, I., Erotokritou, A., Novakovic, J., Panaretou, V., Vakalis, S., Thanos, T., Moustakas, K., & Malamis, D. (2016). Combination of decentralized waste drying and SSF techniques for household biowaste minimization and ethanol production. *Waste Management*, 52, 353-359.

st1. (2016). *St1Biofuels-Company*. Retrieved Σεπτέμβρης 2016, from <http://www.st1biofuels.com/company>

Stoerring, D. (2016). *Αποδοτική χρήση πόρων και απόβλητα*. Ανάκτηση Αύγουστος 2016, από Οι τομεακές πολιτικές: http://www.europarl.europa.eu/ftu/pdf/el/FTU_5.4.6.pdf

Taherzadeh, M. J., & Karimi, K. (2007). Enzymatic-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. *BioResources*, 2(4), 707-738.

Verardi, A., Ricca, E., De Bari, I., & Calabrò, V. (2012). Hydrolysis of lignocellulosic biomass: current status of processes and technologies and future perspectives. INTECH Open Access Publisher.

Waste2bio project. (2015). *Τεχνική έκθεση καταγραφής των τεχνικών χαρακτηριστικών και λειτουργικών παραμέτρων της πρότυπης μονάδας παραγωγής βιοαιθανόλης*. Αθήνα: ΕΜΠ.

Wessberg, N., & Eerola, A. (2013). *Basic value chain analysis for Etanolix and Bionolix bioethanol production*. Retrieved Σεπτέμβρης 2016, from <http://www.topnest.no/attachments/article/12/Value%20Chain%20Analysis%20-%20Finland%20-%20Case%20ST1%20-%20edited%20for%20TOP-NEST%20website.pdf>

Yan, S., Li, J., Chen, X., Wu, J., Wang, P., Ye, J., & Yao, J. (2011). Enzymatical hydrolysis of food waste and ethanol production from the hydrolysate. *Renewable Energy*, 36(4), 1259-1265.

Αγγελάκης, Γ. (2010). *Η κοινοτική περιβαλλοντική πολιτική, μηχανισμοί, εργαλεία και ενσωμάτωση*.

Ανακοίνωση της Επιτροπής. (COM(2011)571 final). Ανακοίνωση της Επιτροπής στο Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, το Συμβούλιο, την Ευρωπαϊκή Οικονομική και Κοινωνική Επιτροπή και την Επιτροπή των Περιφερειών, Χάρτης πορείας για μια αποδοτική, από πλευράς πόρων, Ευρώπη.

Απόφαση 2014/955/ΕΕ. (ΕΕ L 370 της 30.12.2014). Απόφαση της Επιτροπής, της 18ης Δεκεμβρίου 2014, για την τροποποίηση της απόφασης 2000/532/ΕΚ όσον αφορά τον κατάλογο των αποβλήτων σύμφωνα με την οδηγία 2008/98/ΕΚ.

Βέκκος. (2016). *ecoVRS-Vekkos Recycling Solutions-Gaia Food Waste Dryers*. Retrieved Οκτώβρης 2016, from <http://www.ecovrs.com/products/volume-reduction/food-waste-volume-reduction/gaia-food-waste-dryers/>

Γενική Γραμματεία Κυβέρνησης. (2016). *Πίνακας Ενσωματωμένων Οδηγιών και Αποφάσεων Πλαίσιο, Ιούλιος 2010 έως σήμερα*. Retrieved Αύγουστος 2016, from <http://www.ggk.gov.gr/wp-content/uploads/2016/08/%CE%A0%CE%AF%CE%BD%CE%B1%CE%BA%CE%B1%CF%82-%CE%95%CE%BD%CF%83%CF%89%CE%BC%CE%B1%CF%84%CF%89%CE%BC%CE%AD%CE%BD%CF%89%CE%BD-%CE%9F%CE%B4%CE%B7%CE%B3%CE%B9%CF%8E%CE%BD-%CE%BA%CE%B1%CE%B9-%CE%91%CF%80%CE%BF%CF%>

Δουφεξή, Μ. (2016). *Διερεύνηση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών οικιακών βιοαποβλήτων για την παραγωγή αιθανόλης (Διπλωματική εργασία)*. Αθήνα: Ε.Μ.Π.

- Ε.Μ.Π. κ.ά. (2011). *Ανάπτυξη και εφαρμογή πιλοτικού συστήματος για την Ολοκληρωμένη Διαχείριση των Στερεών Απόβλητων στην Τήνο σε συμφωνία με την Οδηγία Πλαίσιο για τα Στερεά Απόβλητα*. Retrieved Αύγουστος 2016, from http://iswm-tinos.uest.gr/uploads/D1_2_A_technical_report_on_EU_and_GR_waste_policies_GR.pdf
- Καλλία-Αντωνίου, Α. (2011). *Η Εφαρμογή του Διεθνούς και Ευρωπαϊκού δικαίου Περιβάλλοντος στην Ελλάδα*. Retrieved from http://www.kallialaw.gr/PINER_PER_17-3-11.pdf
- ΚΥΑ 29407/3508/2002. (ΦΕΚ 1572/Β/16.12.2002). ΚΥΑ 29407/3508/2002-Μέτρα και όροι για την υγειονομική ταφή των αποβλήτων.
- ΚΥΑ οικ. 51373/4684/2015. (ΦΕΚ 2706/Β/15.12.2015). ΚΥΑ οικ. 51373/4684/2015 - Κύρωση του Εθνικού Σχεδίου Διαχείρισης Αποβλήτων (ΕΣΔΑ) και του Εθνικού Στρατηγικού Σχεδίου Πρόληψης Δημιουργίας Αποβλήτων.
- Μαύρου, Μ., & Ποϊκλή, Α. (2012). *Παραγωγή βιοαιθανόλης από βιομάζα (πτυχιακή εργασία)*. Retrieved Σεπτέμβριος 2016, from <http://digilib.teiimt.gr/jspui/bitstream/123456789/1805/1/012012159.pdf>
- Ν. 3486/2006. (ΦΕΚ 129/Α'/27.6.2006). Ν. 3486/2010-Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας από ΑΠΕ και Συμπαράγωγή Ηλεκτρισμού και Θερμότητας Υψηλής Απόδοσης και λοιπές διατάξεις.
- Ν. 3851/2010. (ΦΕΚ 85/Α/4.6.2010). Επιτάχυνση της ανάπτυξης των Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας για την αντιμετώπιση της κλιματικής αλλαγής και άλλες διατάξεις σε θέματα αρμοδιότητας του Υπουργείου Περιβάλλοντος, Ενέργειας και Κλιματικής Αλλαγής.
- Οδηγία 1999/31/ΕΚ. (ΕΕ L 182 της 16.7.1999). Οδηγία 1999/31/ΕΚ του Συμβουλίου της 26ης Απριλίου 1999 περί υγειονομικής ταφής των αποβλήτων.
- Οδηγία 2008/98/ΕΚ. (ΕΕ L 312 της 22.11.2008). Οδηγία 2008/98/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 19ης Νοεμβρίου 2008, για τα απόβλητα και την κατάργηση ορισμένων οδηγιών.
- Οδηγία 2009/28/ΕΚ. (ΕΕ L 140 της 5.6.2009). Οδηγία 2009/28/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 23ης Απριλίου 2009 , σχετικά με την προώθηση της χρήσης ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές και την τροποποίηση και τη συνακόλουθη κατάργηση των οδηγιών 2001/77/ΕΚ και 2003/30/ΕΚ.
- Οδηγία 2009/30/ΕΚ . (ΕΕ L 140 της 5.6.2009). Οδηγία 2009/30/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 23ης Απριλίου 2009, με την οποία τροποποιείται η οδηγία 98/70/ΕΚ, τροποποιείται η οδηγία 1999/32/ΕΚ του Συμβουλίου και καταργείται η οδηγία 93/12/ΕΟΚ.
- Οδηγία 2010/75/ΕΕ. (ΕΕ L 334 της 24ης Νοεμβρίου 2010). Οδηγία 2010/75/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 24ης Νοεμβρίου 2010 περί βιομηχανικών εκπομπών (ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχος της ρύπανσης) .
- Οδηγία 2015/1513. (ΕΕ L 239 της 15.9.2015). Οδηγία 2015/1513 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 9ης Σεπτεμβρίου 2015, για την τροποποίηση της οδηγίας 98/70/ΕΚ σχετικά με

την ποιότητα των καυσίμων βενζίνης και ντίζελ και για την τροποποίηση της οδηγίας 2009/28/ΕΚ.

Όρλη, Ε. (2014). *Ολοκληρωμένη Διαχείριση Οργανικών Αποβλήτων σε Βιομηχανίες Τροφίμων - Προτάσεις Εφαρμογής Ορθής Διαχείρισης και Αξιοποίησης σε Κλάδους της Ελληνικής Βιομηχανίας Τροφίμων*. Αθήνα: Ε.Μ.Π.

Παπαγιαννακοπούλου, Π. (2014). *Οικονομοτεχνική αξιολόγηση μονάδας παραγωγής βιοαιθανόλης από διατροφικά απορρίμματα (Διπλωματική εργασία)*. Αθήνα: Ε.Μ.Π.

Πρόταση της Επιτροπής. (COM(2015)595 final). Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για την τροποποίηση της οδηγίας 2008/98/ΕΚ για τα απόβλητα.

ΠΥΣ 49/15. (ΦΕΚ 174/Α/ 15.12.15). ΠΥΣ 49/15 - Κύρωση νέου ΕΣΔΑ και Εθνικού Στρατηγικού Σχεδίου Πρόληψης Δημιουργίας Αποβλήτων.

Σωτηρόπουλος, Α. (2015). *Ανάπτυξη συστήματος επεξεργασίας του οργανικού κλάσματος των οικιακών απορριμάτων (Διδακτορική Διατριβή)*. Αθήνα: Ε.Μ.Π.

Τσαντίλης, Δ., & Χατζημπίρος, Κ. (2007). Η Περιβαλλοντική Πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης. In Ν. Μαραβέγιας, Μ. Τσινισιζέλης, Ν. Μαραβέγιας, & Μ. Τσινισιζέλης (Eds.), *Νέα Ευρωπαϊκή Ένωση: Οργάνωση και Πολιτικές, 50 Χρόνια*. Αθήνα: Θεμέλιο.

ΥΠΕΚΑ. (2009). *Έκτη τεχνική έκθεση σχετικά με την προώθηση της χρήσης των βιοκαυσίμων ή άλλων ανανεώσιμων καυσίμων για μεταφορές στην Ελλάδα την περίοδο 2005-2010*. Retrieved Σεπτέμβριος 2016, from <http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=kVL3DzJ101U%3D&...>

ΥΠΕΚΑ. (2012). *Οδηγός εφαρμογής Διαλογής Στην Πηγή & συστημάτων διαχείρισης των βιοαποβλήτων*. Retrieved from http://www.epperaa.gr/Lists/Custom_Announcements/Attachments/194/%CE%9F%CE%94%CE%97%CE%93%CE%9F%CE%A3%20%CE%92%CE%99%CE%9F%CE%91%CE%A0%CE%9F%CE%92%CE%9B%CE%97%CE%A4%CE%91.pdf

7ο ΠΔΠ . (2013). *Το γενικό ενωσιακό Πρόγραμμα Δράσης για το Περιβάλλον έως το 2020*. Retrieved August 2016, from <http://ec.europa.eu/environment/pubs/pdf/factsheets/7eap/el.pdf>