



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Ι: Χημικών Επιστημών

Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΒΙΟΝΤΗΖΕΛ ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΠΗΓΕΣ ΒΙΟΑΠΟΒΛΗΤΩΝ: ΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Πασσάδης Κωνσταντίνος

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: κ. Αικατερίνη Χαραλάμπους

Σεπτέμβριος 2019

Περιεχόμενα	
Περίληψη	4
Abstract	5
Εισαγωγή	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Νομοθετικό πλαίσιο	8
1.1 Εισαγωγή	8
1.2 Νομοθεσία για βιοκαύσιμα	9
1.3 Νομοθεσία για στερεά απόβλητα	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Βιοκαύσιμα	19
2.1 Εισαγωγή στα βιοκαύσιμα και το βιοντήζελ	19
2.1.1 Εισαγωγή στα βιοκαύσιμα	19
2.1.2 Κατηγορίες βιοκαυσίμων	22
2.1.3 Εισαγωγή στο βιοντήζελ	23
2.2 Η παραγωγή βιοντήζελ σε Ευρώπη και παγκοσμίως	25
2.3 Πρώτες ύλες παραγωγής βιοντήζελ	27
2.4 Τεχνολογίες παραγωγής βιοντήζελ	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Οικιακά διατροφικά απορρίμματα - Βιοαπόβλητα	33
3.1 Εισαγωγή	33
3.2 Σύσταση	34
3.3 Δυναμικό παραγωγής και υφιστάμενοι τρόποι διαχείρισης	35
3.3.1 Δυναμικό παραγωγής	35
3.3.2 Υφιστάμενοι τρόποι διαχείρισης	36
3.4 Παραγωγή Βιοντήζελ	39
3.4.1 Γενικά	39
3.4.2 Μέθοδοι μετεστεροποίησης	41
3.4.2.1 Αλκαλική μετεστεροποίηση	41
3.4.2.2 Όξινη Κατάλυση	42
3.4.2.3 Ενζυμική κατάλυση με λιπάση	43
3.4.2.4 Χρήση υπερκρίσιμων αλκοολών	44
3.4.2.5 Σύγκριση των μεθόδων παραγωγής βιοντήζελ	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Εξαντλημένοι κόκκοι καφέ	47
4.1 Εισαγωγή	47
4.2 Σύσταση	47
4.3 Δυναμικό παραγωγής και τρόποι διαχείρισης	48
4.4 Παραγωγή Βιοντήζελ	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Παραγοντικός Σχεδιασμός	53
5.1 Εισαγωγή	53
5.1.1 Βασικές αρχές και έννοιες για τον σχεδιασμό πειραμάτων	53
5.1.2 Παράμετροι αριστοποίησης	55
5.1.3 Παράγοντες σχεδιασμού	57
5.1.4 Μαθηματικά μοντέλα	58
5.1.4.1 Δυνατότητες	58
5.1.4.2 Αποφάσεις πριν το σχεδιασμό	59
5.2 Σχεδιασμοί πρώτης τάξης	60
5.2.1 Πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός	60

5.2.2 Μήτρες σχεδιασμού πειραμάτων	60
5.2.3 Ιδιότητες ενός παραγοντικού πειράματος	62
5.2.4 Βαθμοί ελευθερίας και αλληλεπιδράσεις	62
5.3 Εκτέλεση του πειράματος	63
5.3.1 Σφάλματα επαναλήψεων και διακύμανση της παραμέτρου αριστοποίησης	63
5.3.2 Έλεγχος ομοιογένειας διακυμάνσεων	65
5.3.3 Αντιμετώπιση σφαλμάτων	65
5.4 Επεξεργασία αποτελεσμάτων	66
5.4.1 Προϋποθέσεις	66
5.4.2 Υπολογισμός συντελεστών συνάρτησης απόκρισης	66
5.4.3 Έλεγχος σημαντικότητας συντελεστών	68
5.4.4 Έλεγχος επάρκειας μαθηματικού μοντέλου	69
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Σκοπός	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Πειραματική μεθοδολογία	71
7.1 Πρώτη ύλη	71
7.2 Προκατεργασία	71
7.3 Απομάκρυνση ελαίων και λιπών	73
7.4 Μέθοδοι Ανάλυσης	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Πειραματικό πρωτόκολλο	83
8.1 Πειραματική διαδικασία	83
8.2 Παραγοντικός σχεδιασμός πειραματικών δοκιμών	84
8.2.1 Παραγοντικός σχεδιασμός για οικιακά διατροφικά απορρίμματα	84
8.2.2 Παραγοντικός σχεδιασμός για χρησιμοποιημένους κόκκου καφέ	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: Πειραματικά αποτελέσματα	87
9.1 Οικιακά διατροφικά απορρίμματα	87
9.1.1 Χαρακτηρισμός οικιακών διατροφικών απορριμμάτων	87
9.1.2 Εκτίμηση δυναμικού παραγωγής βιοντήζελ	88
9.1.3 Χαρακτηρισμός λιπών και ελαίων οικιακών διατροφικών απορριμμάτων	89
9.1.4 Αποτελέσματα παραγοντικού σχεδιασμού	90
9.2 Εξαντλημένοι κόκκοι καφέ	92
9.2.1 Χαρακτηρισμός εξαντλημένων κόκκων καφέ	92
9.2.2 Εκτίμηση δυναμικού παραγωγής βιοντήζελ	93
9.2.3 Χαρακτηρισμός λιπών και ελαίων εξαντλημένων κόκκων καφέ	93
9.2.4 Αποτελέσματα παραγοντικού	94
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων	97
10.1 Αποτελέσματα οικιακών διατροφικών απορριμμάτων με εξάνιο	97
10.1.1 Υπολογισμός μέσων τιμών και του στατικού σφάλματος	100
10.1.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων	102
10.1.3 Έλεγχος σημαντικότητας των συντελεστών	104
10.1.4 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου	105
10.2 Αποτελέσματα οικιακών διατροφικών απορριμμάτων με μεθανόλη	107
10.2.1 Υπολογισμός του στατιστικού σφάλματος	110
10.2.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων	112
10.2.3 Έλεγχος σημαντικότητας των συντελεστών	114

10.2.4 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου	115
10.3 Αποτελέσματα εξαντλημένων κόκκων καφέ με εξάνιο	116
10.3.1 Υπολογισμός του στατιστικού σφάλματος	118
10.3.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων	120
10.3.3 Έλεγχος σημαντικότητας των συντελεστών	122
10.3.4 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου	122
10.4 Αποτελέσματα εξαντλημένων κόκκων καφέ με μεθανόλη	124
10.4.1 Υπολογισμός του στατιστικού σφάλματος	127
10.4.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων	128
10.4.3 Έλεγχος σημαντικότητας των συντελεστών	130
10.4.4 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου	131
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: Αξιοποίηση δυναμικού παραγωγής βιοντήζελ	133
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: Συμπεράσματα	137
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	140
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	147

Περίληψη

Μείζον θέμα στις μέρες μας που απασχολεί ολόκληρο τον πλανήτη αποτελεί η διαχείριση και αξιοποίηση των αποβλήτων καθώς και η ενεργειακή κρίση. Στην παρούσα εργασία αρχικά αναλύθηκε η αναγκαιότητα εκμετάλλευσης των αποβλήτων δύο πολύ σημαντικών πρώτων υλών, των τροφίμων και του καφέ. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η περιεκτικότητα των αποβλήτων αυτών σε έλαια και λίπη και συνεπώς η δυναμικότητα παραγωγής των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων και των εξαντλημένων κόκκων καφέ σε βιοκαύσιμα και ειδικότερα σε βιοντήζελ. Έχοντας επιλέξει ως μέθοδο εκχύλισης των ελαίων και των λιπών τη μέθοδο Soxhlet και χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικούς διαλύτες: τη μεθανόλη ως πολική ένωση και το εξάνιο ως μη πολική, εξετάστηκε η επίδραση δύο παραμέτρων: των κύκλων της εκχύλισης Soxhlet (δηλαδή του χρόνου του πειράματος) και της αναλογίας διαλύτη/πρώτης ύλης. Από τα πειραματικά αποτελέσματα της διπλωματικής αυτής εργασίας προέκυψε ότι και οι δύο πρώτες ύλες έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε έλαια και λίπη, 12.89% για τους εξαντλημένους κόκκους καφέ και 17.70% για τα οικιακά διατροφικά απορρίμματα. Για τα οικιακά διατροφικά απορρίμματα, στο εύρος των πειραματικών συνθηκών που μελετήθηκε (Κύκλοι Soxhlet: 6 έως 20, Αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης: 2 έως 20), η απόδοση παραλαβής λιπών και ελαίων σε σχέση με την ολική περιεκτικότητά τους κυμάνθηκε από 16.21 έως 53.59% με διαλύτη μεθανόλη και 59.6 έως 83.85% με διαλύτη εξάνιο, ενώ αντίστοιχα για τους εξαντλημένους κόκκους καφέ η απόδοση κυμάνθηκε από 29.3 έως 66.96% με διαλύτη μεθανόλη και από 69.02 έως 94.41% με διαλύτη εξάνιο. Από τα πειραματικά αποτελέσματα αποδείχθηκε λοιπόν ότι το εξάνιο είναι αποδοτικότερος διαλύτης. Ενώ τα έλαια των διατροφικών απορριμμάτων υπερέχουν ποσοτικά, υστερούν ποιοτικά έναντι αυτών που προέρχονται από τους εξαντλημένους κόκκους καφέ, μιας και εμφανίζουν υψηλότερη περιεκτικότητα ελεύθερων λιπαρών οξέων (7.14% έναντι 1.65%) και άρα για να μετατραπούν σε βιοντήζελ θα πρέπει πρώτα να υποστούν κάποια προεπεξεργασία, που μεταφράζεται σε επιπρόσθετο χρόνο και κόστος. Συνοψίζοντας, στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας αποδείχθηκε ότι είναι τεχνικά εφικτή η ανάκτηση και παραλαβή των περιεχόμενων λιπών και ελαίων τόσο από τα οικιακά διατροφικά απορρίμματα όσο και από τους εξαντλημένους κόκκους καφέ. Η εκτίμηση του δυναμικού αξιοποίησης των εν λόγω υποστρωμάτων προς την παραγωγή βιοντήζελ σε εθνικό, ευρωπαϊκό και παγκόσμιο επίπεδο μπορεί να συμβάλει σημαντικά στη ενεργειακή στρατηγική μέσω της προώθησης βιοκαυσίμων.

Abstract

Nowadays, the management of waste as well as the energy crisis constitute major issues that concern the whole planet. In this study the necessity of exploiting the waste of two very important raw materials, food and coffee, was analyzed. The content of these wastes in oils and fats was studied, and therefore the potential of household food waste and spent coffee grounds in producing biofuels and in particular biodiesel was determined. Having chosen the Soxhlet method as an extraction method for oils and fats and using two different solvents: methanol as a polar compound and hexane as a nonpolar, the effect of two parameters was studied. These parameters are the Soxhlet extraction cycles (time of experiment) and the ratio of solvent to raw material. The experimental results of this thesis showed that both raw materials are rich in oils and fats, 12.89% for spent coffee grounds and 17.70 % for household food waste. For household food waste, in the range of experimental conditions studied (Soxhlet cycles: 6 to 20, solvent/ raw material: 2 to 20), the fat and oil extraction yield ranged from 16.21 to 53.59 % with methanol solvent and 59.6 to 83.85 % with hexane solvent. Similarly, for the spent coffee grounds, the yield ranged from 29.3 to 66.96 % with methanol solvent and from 69.02 to 94.41% with hexane solvent. The experimental results therefore showed that hexane is a more efficient solvent. While food waste has a higher concentration in oil than the spent coffee grounds, the oil recovered is of lower quality since it has a higher content in free fatty acids (7.14 % vs. 1.65%) and therefore needs to be pre-processed before transesterification to biodiesel. This means additional time/labour and cost.

In summary, this thesis has shown that it is technically feasible to recover and extract the fat and oil content from both household food waste and spent coffee grounds. Estimating the potential of these substrates as suitable feedstock for biodiesel production at national, European and global level can make a significant contribution to the energy strategy through the promotion of biofuels.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Κατά τη διάρκεια του περασμένου αιώνα, η κατανάλωση ενέργειας έχει αυξηθεί πολύ λόγω της αλλαγής του τρόπου ζωής και της σημαντικής αύξησης του πληθυσμού. Αυτή η αύξηση της ζήτησης ενέργειας οδηγεί στην εξάντληση των ορυκτών καυσίμων, στην αύξηση της τιμής της ενέργειας και έχει σοβαρές περιβαλλοντικές επιπτώσεις όπως η υπερθέρμανση του πλανήτη, η οξίνιση των ωκεανών, η αποψίλωση των δασών, η εξάντληση του όζοντος, ο ευτροφισμός και το φωτοχημικό νέφος. Δύο από τους κύριους κλάδους όπου αυξήθηκε σημαντικά η ζήτηση σε ενέργεια ήταν οι μεταφορές και η βιομηχανία. Δεδομένου ότι τα ορυκτά καύσιμα είναι περιορισμένες πηγές ενέργειας, αυτή η αυξανόμενη ζήτηση ενέργειας οδήγησε σε αναζήτηση εναλλακτικών πηγών ενέργειας, οι οποίες θα είναι οικονομικά αποδοτικές αλλά και φιλικές προς το περιβάλλον.

Τα βιοκαύσιμα φαίνεται να είναι μια λύση για την υποκατάσταση των ορυκτών καυσίμων, διότι οι πόροι για αυτά δεν θα εξαντληθούν. Επιπλέον γίνονται σταδιακά οικονομικά ανταγωνιστικά με τα ορυκτά καύσιμα, φαίνονται πιο φιλικά προς το περιβάλλον ενώ μπορούν να είναι άμεσα διαθέσιμα.

Τα βιοκαύσιμα φαίνεται να είναι πολύ πιο φιλικά προς το περιβάλλον σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα λαμβάνοντας υπόψη την εκπομπή αερίων του θερμοκηπίου όταν καταναλώνονται.

Πολλές από τις αναπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες στρέφονται όλο και περισσότερο προς τα βιοκαύσιμα συνυπολογίζοντας το περιβαλλοντικό, το κοινωνικοπολιτικό και το οικονομικό όφελος που αναμένεται από τη χρήση τους έναντι των ορυκτών καυσίμων. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της παγκόσμιας παραγωγής βιοκαυσίμων κατά μία τάξη μεγέθους από το 1980 έως το 2005 (από 4.4 σε 50.1 δισεκατομμύρια λίτρα), ενώ προβλέπεται περαιτέρω δραστική αύξηση στο μέλλον. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αγορά φαίνεται να είναι πιο ώριμη για τα βιοκαύσιμα από ό,τι για άλλες πηγές ενέργειας.

Το βιοντήζελ ως εναλλακτικό καύσιμο για τους κινητήρες ντήζελ είναι ένα σχετικά νέο ερευνητικό πεδίο λόγω της αύξησης της τιμής του πετρελαίου, της δυνατότητα ανανέωσης του και των περιβαλλοντικών πλεονεκτημάτων του. Το βιοντήζελ μπορεί να παραχθεί από ανανεώσιμες πηγές όπως φυτικά έλαια, ζωικά λίπη και τα χρησιμοποιημένα λάδια μαγειρικής (τηγανέλαια). Επί του παρόντος, το κόστος του βιοντήζελ είναι υψηλό σε σύγκριση με το συμβατικό ντήζελ, επειδή το μεγαλύτερο μέρος του βιοντήζελ παράγεται από καθαρό φυτικό έλαιο. Η εκτεταμένη χρήση των εδώδιμων ελαίων μπορεί να προκαλέσει άλλα σημαντικά προβλήματα όπως η πείνα στις αναπτυσσόμενες χώρες.

Ωστόσο, το κόστος του βιοντήζελ μπορεί να μειωθεί με τη χρήση πρώτων υλών χαμηλού κόστους. Η προσοχή τα τελευταία χρόνια έχει στραφεί στα βιοαπόβλητα, των οποίων η διαχείριση είναι δύσκολη, ενώ μπορούν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή βιοκαυσίμων με πολύ ικανοποιητική απόδοση. Η πιο κοινή τροφοδοσία τέτοιου είδους είναι τα χρησιμοποιημένα φυτικά λάδια μαγειρέματος (WVO=waste vegetable oils). Εξετάζονται όμως και άλλες πρώτες ύλες. Έτσι και στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η δυνατότητα παραλαβής λιπών και ελαιών τόσο από οικιακά διατροφικά απορρίμματα (food waste) όσο και από εξαντλημένους κόκκους καφέ (spent coffee grounds) με στόχο την παραγωγή βιοντήζελ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Νομοθετικό πλαίσιο

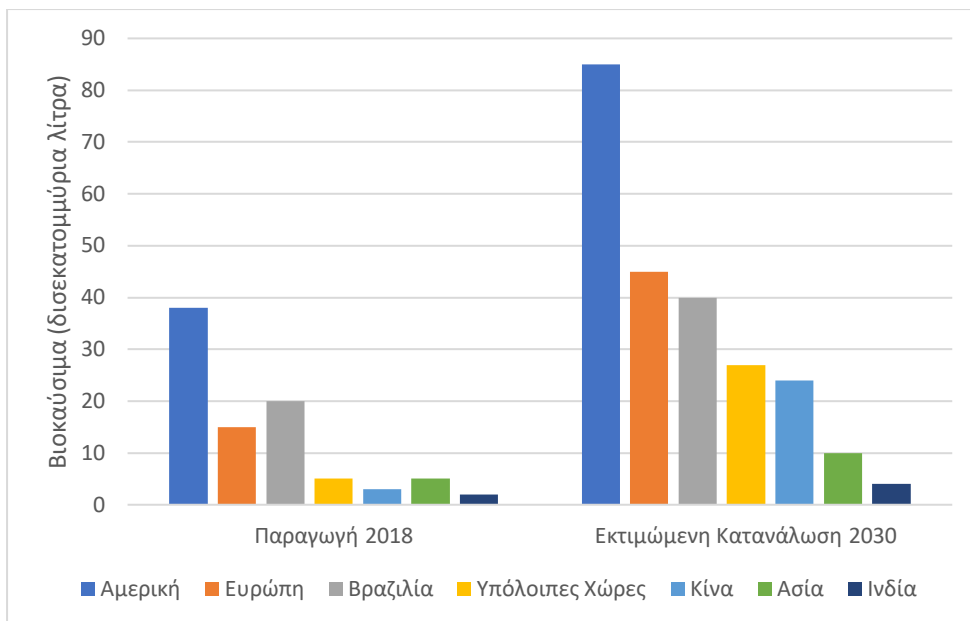
1.1 Εισαγωγή

Πριν από μια 15ετία η αγορά άρχισε να γίνεται πιο ώριμη για τα βιοκαύσιμα από ό,τι για άλλες πηγές ενέργειας. Αξίζει να σημειωθεί ότι από το 1980 έως το 2005 η παραγωγή βιοκαυσίμων αυξήθηκε παγκοσμίως από 4.4 σε 50.1 δισεκατομμύρια λίτρα. Στην εικόνα 1 απεικονίζεται η παραγωγή βιοκαυσίμων το 2018 καθώς και η αναμενόμενη ζήτηση το 2030.

Οι διάφορες χώρες έχουν υιοθετήσει διαφορετικούς τρόπους για να περάσουν στη χρήση των βιοκαυσίμων. Αυτό οφείλεται στο ότι το κόστος κάθε βιοκαυσίμου ποικίλλει ανάλογα με την τοποθεσία και την πρώτη ύλη (είδος βιομάζας) που χρησιμοποιείται. Ο πολιτικός σχεδιασμός και τα περιβαλλοντικά προβλήματα κάθε χώρας παίζουν επίσης σπουδαίο ρόλο στη λήψη των σχετικών αποφάσεων. Σε αυτά θα πρέπει να προσθέσουμε τεχνολογικούς και εμπορικούς περιορισμούς που συνδέονται με τη χρήση των υπαρχόντων βιοκαυσίμων. Οι περιορισμοί αυτοί έχουν οδηγήσει σε μεγάλες επενδύσεις για έρευνα και εφαρμογή νέων ειδών βιομάζας και τεχνολογιών παραγωγής βιοκαυσίμων.

Όσον αφορά την Ευρώπη το Μάρτιο του 2007 το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο αποφάσισε να θέσει κάποιους στόχους για τα κράτη-μέλη στο πλαίσιο της ενεργειακής και κλιματικής αλλαγής της ΕΕ (CCP, Climate Change Package) και την οδηγία για την ποιότητα των καυσίμων (FQD, Fuel Quality Directive). Το πακέτο περιλάμβανε τους “20/20/20” υποχρεωτικούς στόχους για το 2020, ένας από τους οποίους ήταν ένας δεσμευτικός στόχος 20% για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στο συνολικό ενεργειακό μείγμα της ΕΕ και 10% χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στο τομέα των μεταφορών. Ο πρώτος στόχος του 20% φαίνεται να επιτεύχθηκε σε αντίθεση με το δεύτερο στόχο που παρέμεινε αρκετά χαμηλά (κοντά στο 5%). [1]

Όπως μπορεί να δει κανείς στο διάγραμμα 1.1 η Αμερική, η Ευρώπη και η Βραζιλία πρωταγωνιστούν στην παραγωγή βιοκαυσίμων που προορίζονται στο τομέα μεταφοράς. Για το λόγο αυτό, στη συνέχεια θα αναφερθούμε σε κάποια βασικά στοιχεία για τη νομοθεσία αυτών των χωρών σχετικά με τα βιοκαύσιμα.



Διάγραμμα 1.1 Παραγωγή βιοκαυσίμων 2018 και αναμενόμενη ζήτηση για το 2030 [2]

1.2 Νομοθεσία για βιοκαύσιμα

Συμβατικά και Προηγμένα Βιοκαύσιμα

Συμβατικά βιοκαύσιμα είναι αυτά τα οποία προέρχονται από βρώσιμη πρώτη ύλη. Αντίθετα τα προηγμένα βιοκαύσιμα τα οποία αποτελούν πλέον προτεραιότητα στο τομέα της έρευνας είναι τα βιοκαύσιμα που προέρχονται από μη βρώσιμη πρώτη ύλη.

1. Συμβατικά Βιοκαύσιμα

Τα συμβατικά βιοκαύσιμα όπως προαναφέρθηκε παράγονται από βρώσιμη πρώτη ύλη. Η παραγωγή τους γίνεται σε πολύ μεγάλη κλίμακα και οι κύριοι τρόποι παραγωγής τους είναι η ζύμωση και η μετεστεροποίηση. Δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η βιοαιθανόλη από σάκχαρα και το βιοντήζελ από φυτικά έλαια που παράγονται με ζύμωση και μετεστεροποίηση αντίστοιχα. Φυσικά, ο κοινωνικός αντίκτυπος είναι αρνητικός με αυτού του είδους τα βιοκαύσιμα καθώς οδηγούν σε αύξηση της τιμής των τροφίμων ενώ στις υποανάπτυκτες χώρες υπάρχει ήδη έλλειψη τροφίμων. Παράλληλα, υπάρχουν και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που αποτελούν μείζον θέμα στις μέρες μας. Οι εκπομπές των αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου από τα συμβατικά βιοκαύσιμα, αν ληφθούν υπόψη ο τρόπος παραγωγής και η μεταφορά των καρπών που χρησιμοποιούνται για τη παραγωγή τους, θεωρείται πως είναι παρόμοιες με αυτές των ορυκτών καυσίμων. Επίσης, οι καλλιέργειες χρειάζονται μεγάλες εκτάσεις γης, μεγάλες ποσότητες νερού καθώς και μεγάλες ποσότητες λιπάσματος. Το γεγονός αυτό δεν τα καθιστά ιδιαίτερα φιλικά προς

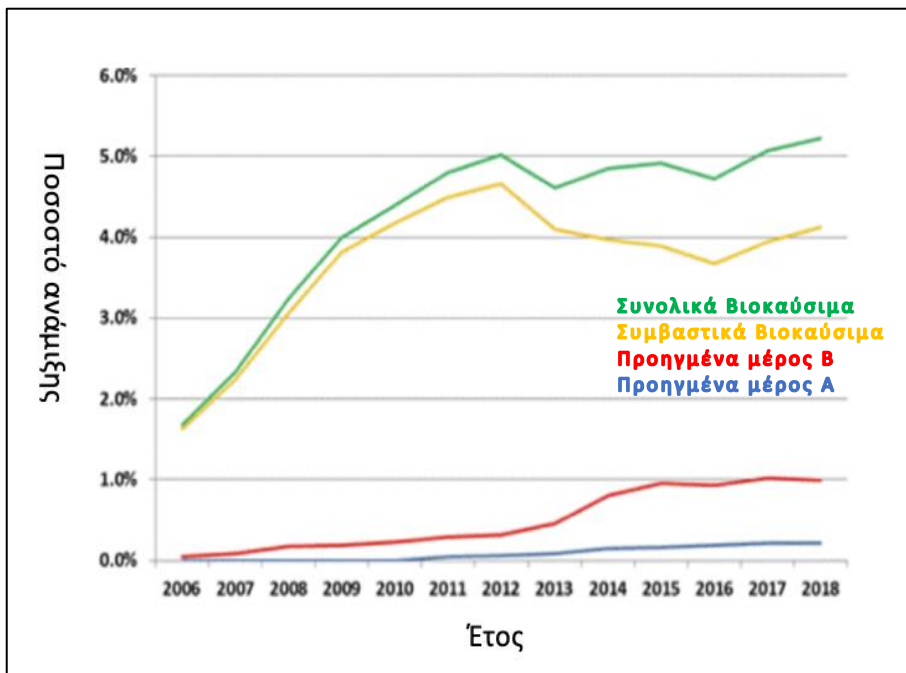
το περιβάλλον. Τέλος, έχει και οικονομικό αντίκτυπο καθώς χρησιμοποιούνται βρώσιμες πρώτες ύλες για τη παραγωγή τους με αποτέλεσμα να υπάρχει έλλειψη τροφίμων που οδηγεί σε αύξηση της τιμής τους.

2. Προηγμένα Βιοκαύσιμα

Τα προηγμένα βιοκαύσιμα παράγονται από μη βρώσιμα μέρη καρπών, από μη βρώσιμους καρπούς καθώς επίσης και από βιομηχανικά απόβλητα. Η παραγωγή τους γίνεται σε πολύ μικρή κλίμακα ενώ η παραγωγή τους γίνεται με αεριοποίηση, ζύμωση καθώς και άλλες βιολογικές και χημικές διεργασίες. Το συνθετικό καύσιμο, το βιομεθάνιο και η βιοαιθανόλη μπορούν να παραχθούν με τέτοιο τρόπο ώστε να θεωρηθούν προηγμένα βιοκαύσιμα. Τα βιοκαύσιμα αυτά χρησιμοποιούν απόβλητα ως τροφοδοσία με αποτέλεσμα να μην αποτελούν απειλή για τα τρόφιμα. Βέβαια, υπάρχει η αντίληψη ότι η καλλιέργεια ενεργειακών καρπών απαιτεί γη που πιθανόν να προοριζόταν για καλλιέργεια βρώσιμων καρπών. Αξιοσημείωτη είναι η περιβαλλοντική επίδραση που έχουν, καθώς μειώνουν τις εκπομπές των αερίων του φαινομένου του θερμοκηπίου σε σχέση με τα ορυκτά καύσιμα από 70- 90%. Τέλος, θα βοηθήσει την οικονομία καθώς θα ανοίξουν νέες θέσεις εργασίας στον αγροτικό τομέα ενώ θα αυξηθεί το κέρδος των αγροτών καθώς τα προηγμένα βιοκαύσιμα έχουν μεγαλύτερη απόδοση ανά στρέμμα σε σχέση με τα συμβατικά βιοκαύσιμα.

Το 2018, συνολικά τα βιοκαύσιμα αναμειγνύονταν σε ποσοστό 5.2% με τα ορυκτά καύσιμα. Η ανάμιξη συμβατικών βιοκαυσίμων (food-based) εκτιμάται στο 4.1%, αρκετά πιο χαμηλά από το 7% που είναι το όριο της νομοθεσίας μέχρι και το 2030 (RED II).

Η ανάμιξη προηγμένων (non-food based) βιοκαυσίμων εκτιμάται στο 1.2%. Η πλειονότητα αυτών των καυσίμων προέρχεται (1%, part B) από απόβλητα όπως λίπη και έλαια ενώ ένα μικρό μέρος (0.2%, part A) προέρχεται από λάδι πεύκου και κυτταρινούχες τροφοδοσίες. Στο διάγραμμα 1.2 μπορεί να παρατηρήσει κανείς από το 2005 μέχρι σήμερα την εξέλιξη των βιοκαυσίμων στο τομέα των μεταφορών. [3]



Διάγραμμα 1.2 Ποσοστό ανάμιξης βιοκαυσίμων στα καύσιμα μεταφοράς [3]

Ευρώπη

Όσον αφορά την Ευρώπη υπάρχουν διάφορες οδηγίες που καλύπτουν τη χρήση των βιοκαυσίμων. Μερικές από τις σημαντικότερες είναι η ILUC-Directive 2015/1513/EU, Renewable Energy Directive EU 2018/2001, Renewable Energy Directive 2009/28/EC (RED), Fuel Quality Directive 2009/30/EC (FQD) και η πιο πρόσφατη Biofuels Directive 2003/30/EC.

Σύμφωνα με την κοινοτική οδηγία 2003/30/EC ως βιοκαύσιμο θεωρείται κάθε υγρό ή αέριο καύσιμο για τις μεταφορές το οποίο παράγεται από βιομάζα όπου βιομάζα είναι το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων από γεωργικές (συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών), δασοκομικές και συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων. Σύμφωνα με την ίδια οδηγία στην κατηγορία των βιοκαυσίμων εμπίπτουν η βιοαιθανόλη, το βιοντήζελ (μεθυλεστέρας λιπαρών οξέων), το βιοαέριο, η βιομεθανόλη, ο βιο-διμεθυλαιθέρας, ο βιο-ETBE (αιθυλο-τριτο-βουτυλ-αιθέρας), ο βιο-MTBE (μεθυλο-τριτο-βουτυλ-αιθέρας), τα συνθετικά βιοκαύσιμα (συνθετικοί υδρογονάνθρακες ή μείγματα συνθετικών υδρογονανθράκων που έχουν παραχθεί από βιομάζα), το βιοϋδρογόνο και τα καθαρά φυτικά έλαια. [3]

Η τελευταία οδηγία είναι η Renewable Energy Directive (EU)2018/2001 (RED II) του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου για την προώθηση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας η οποία εγκρίθηκε στις 11 Δεκέμβρη του 2018.

Οι σημαντικότερες οδηγίες της νομοθεσίας αυτής που σχετίζονται με τα βιοκαύσιμα είναι:

1. Τα βιοκαύσιμα που καταναλώνονται στις μεταφορές, που παράγονται από τρόφιμα και ζωοτροφές, οφείλουν να μην ξεπερνούν το 7% της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας στους τομείς των οδικών και σιδηροδρομικών μεταφορών του κάθε κράτους-μέλους.
2. Η συνεισφορά των προηγμένων βιοκαυσίμων και του βιοαερίου που παράγονται από λάδι πεύκου (pine oil) και κυτταρινούχες τροφοδοσίες (part A, RED II), ως μερίδιο της τελικής κατανάλωσης ενέργειας στο τομέα των μεταφορών πρέπει να είναι τουλάχιστον 0.2% το 2022, τουλάχιστον 1% το 2025 και τουλάχιστον 3.5% το 2030.
3. Κάθε κράτος-μέλος οφείλει να θέσει ως υποχρέωση στους προμηθευτές καυσίμων να εξασφαλίσουν ότι το μερίδιο της ανανεώσιμης ενέργειας στη συνολική κατανάλωση ενέργειας στο τομέα των μεταφορών θα είναι τουλάχιστον 14% το 2030. [4]

Στον πίνακα 1.1 φαίνονται αναλυτικά οι προτάσεις από τους εκάστοτε αρμόδιους παράγοντες προτού καταλήξουν στα τελικά ποσοστά του RED II.

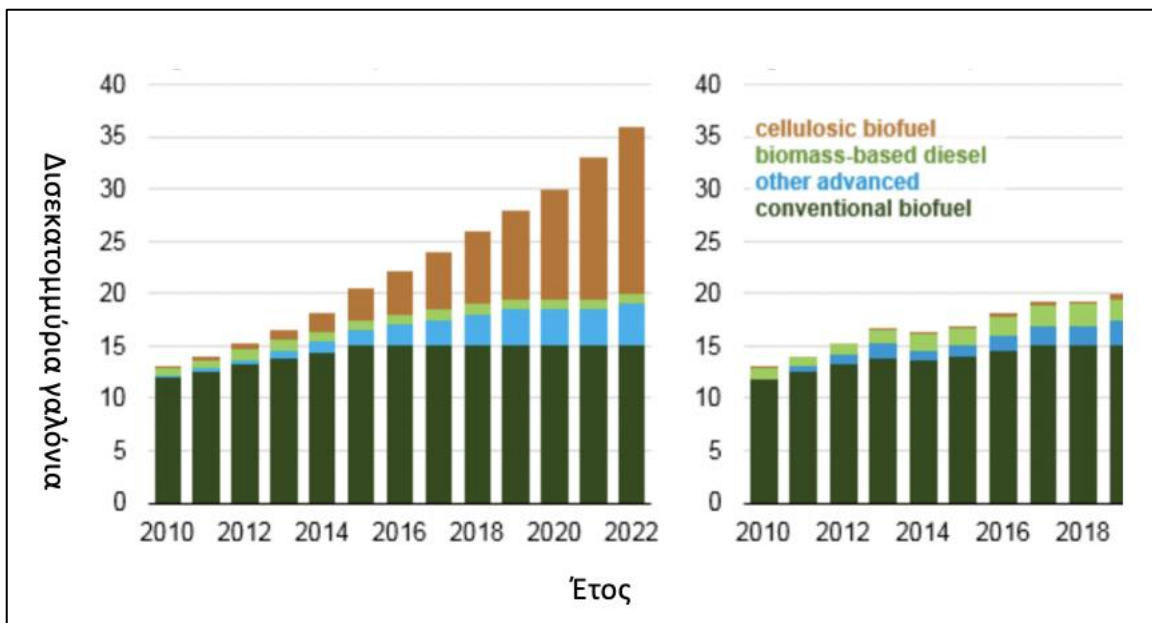
Πίνακας 1.1 Προτάσεις για τους στόχους των ποσοστών ανάμιξης των βιοκαυσίμων στο RED II [3]

	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030
Μέγιστη ανάμιξη, Συμβατικών Βιοκαυσίμων										
Ευρωπαϊκή Επιτροπή(Commission)	7.0%	6.7%	6.4%	6.1%	5.8%	5.4%	5.0%	4.6%	4.2%	3.8%
Ευρωπαϊκό Συμβούλιο(council)	7.0%									
Βουλή	2%									
Ελάχιστη ανάμιξη, Προηγμένων (ομάδα Α)										
Ευρωπαϊκή Επιτροπή(Commission)	0.5%	0.7%	0.9%	1.1%	1.3%	1.8%	2.2%	2.7%	3.1%	3.6%
Ευρωπαϊκό Συμβούλιο(council)					1.0%	1.4%	1.8%	2.2%	2.6%	3.0%
Βουλή	0.5%	0.7%	0.9%	1.1%	1.3%	1.8%	2.2%	2.7%	3.1%	3.6%
Μέγιστη ανάμιξη, Προηγμένων (ομάδα Β)										
Ευρωπαϊκή Επιτροπή(Commission)	1.7%									

Ευρωπαϊκό Συμβούλιο(council)	Δεν υπάρχει όριο
Βουλή	1.7%

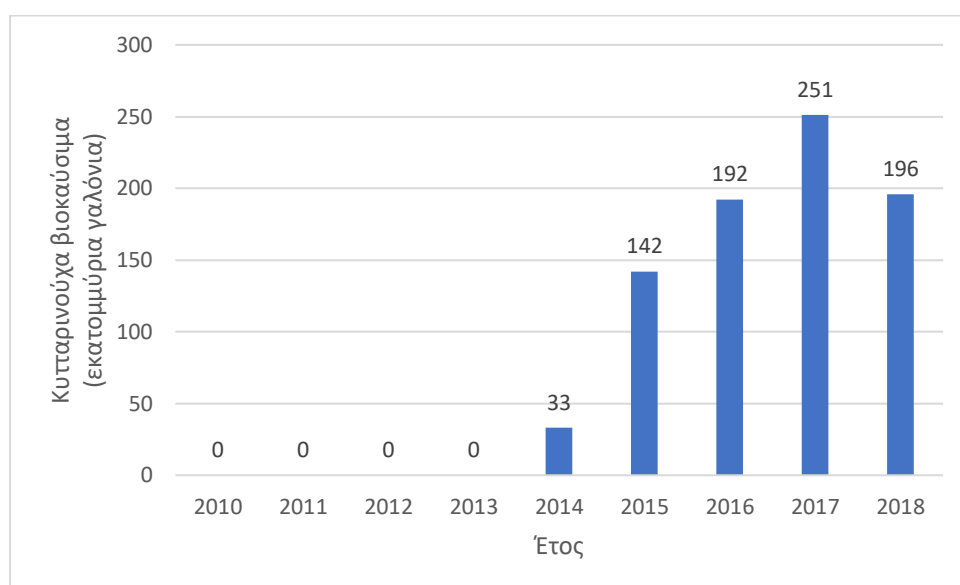
Αμερική

Στις 30 Νοεμβρίου 2018, η Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (U.S EPA, Environmental Protection Agency) ανακοίνωσε τον τελικό κανονισμό για το 2019 σχετικά με τα ανανεώσιμα καύσιμα (RFS, Renewable Fuel Standards), με απαίτηση ο συνολικός όγκος βιοκαυσίμων να είναι μεγαλύτερος κατά 3% από τον αντίστοιχο του 2018, αλλά 30% μικρότερος από την πρόβλεψη που είχε θέσει το EISA (Energy Independence and Security Act) το 2007. Όμοια με τα προηγούμενα χρόνια, η EPA θα μειώσει εκ νέου τις απαιτήσεις του όγκου για καύσιμα προερχόμενα από κутταρινούχες τροφοδοσίες καθώς η ανάπτυξή τους ήταν πολύ πιο αργή από αυτό που το Κογκρέσο είχε προβλέψει σύμφωνα με το EISA 2007, πριν από μια δεκαετία. Στο διάγραμμα 1.3 μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι η αύξηση των βιοκαυσίμων αυτών ήρθε και πολύ αργά αλλά έφτασε και πολύ χαμηλότερα από τα αναμενόμενα ποσοστά. Στο RFS για το 2019 οι απαιτήσεις είναι στα 418 εκατομμύρια γαλόνια ή αλλιώς στο 5% της αρχικής εκτίμησης των 8.5 δισεκατομμυρίων γαλονιών που προέβλεπε ο EISA 2007 [5].



Διάγραμμα 1.3 Προβλεπόμενες προδιαγραφές EISA 2007 και Προδιαγραφές σύμφωνα με το RFS [5]

Ο EISA προέβλεπε ότι η αύξηση στο μερίδιο των βιοκαυσίμων θα προερχόταν από βιοκάουσιμα προερχόμενα από κутταρινούχες τροφοδοσίες καθώς έχουν λιγότερες εκπομπές αερίων που σχετίζονται με το φαινόμενο του θερμοκηπίου συγκριτικά με τα συμβατικά βιοκάουσιμα. Τα βιοκάουσιμα κутταρινούχας προέλευσης υποτίθεται ότι θα άγγιζαν τα 16 δισεκατομμύρια γαλόνια μέχρι το 2022, αλλά η τεχνολογία δεν έχει ωριμάσει αρκετά ώστε να πετύχει αυτές τις προδιαγραφές. Στο διάγραμμα 1.4 απεικονίζεται η παραγωγή βιοκαυσίμων από κутταρινούχες τροφοδοσίες από το 2010 έως το 2018. Φυσικά, φαίνεται η διαφορά στην εκτίμηση του EISA από την πραγματική εξέλιξη των συγκεκριμένων βιοκαυσίμων.



Διάγραμμα 1.4 Η πορεία της παραγωγής βιοκαυσίμων προερχόμενα από κутταρινούχες τροφοδοσίες [5]

Στον πίνακα 1.2 φαίνονται οι τελικές απαιτήσεις για το 2019 που τέθηκαν από το RFS που ψηφίστηκε το Νοέμβρη του 2018.

Πίνακας 1.2 Τελικές απαιτήσεις όγκου παραγωγής βιοκαυσίμων σύμφωνα με το RFS για το 2019 [5]

	2017	2018	2019	2020
Κυτταρινούχα Βιοκάουσιμα (εκατομμύρια γαλόνια)	311	288	418	Δεν αναφέρεται
Ντίζελ από βιομάζα (δισ. γαλόνια)	2.0	2.1	2.1	2.43

Προηγμένα βιοκαύσιμα (δισ.γαλόνια)	4.28	4.29	4.92	Δεν αναφέρεται
Ανανεώσιμα βιοκαύσιμα (δισ.γαλόνια)	19.28	19.29	19.92	Δεν αναφέρεται

Βραζιλία

Όσον αφορά την βιοαιθανόλη αυτή τη στιγμή το ελάχιστο περιεχόμενο στα καύσιμα πρέπει να είναι στο 27%. Για το Βιοντήζελ το ποσοστό ανάμιξης ξεκίνησε το 2008 από το 2%, ανέβηκε στο 7% μέχρι το 2014 ενώ το 2016 θεσπίστηκε να φτάσει το 10% μέχρι το 2019. Η τελευταία νομοθεσία αναφέρει ότι θα φτάσει το ποσοστό στο 15% [5].

1.3 Νομοθεσία για στερεά απόβλητα

Ευρώπη

Οι γενικές απαιτήσεις διαχείρισης των αποβλήτων, όπως η προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας κατά την επεξεργασία αποβλήτων και η προτεραιότητα για την ανακύκλωση, καθορίζονται στην οδηγία πλαίσιο για τα απόβλητα 2008/98/ΕΚ, όπως τροποποιήθηκε και ισχύει από την Οδηγία 2018/851/ΕΚ. Η Οδηγία ορίζει ως «απόβλητο»: *κάθε ουσία ή αντικείμενο το οποίο ο κάτοχός του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει και περιέχει ειδικά στοιχεία σχετικά με τα βιολογικά απόβλητα (νέοι στόχοι ανακύκλωσης για τα οικιακά απόβλητα, βιολογικά απόβλητα). Ενσωματώνει τις έννοιες «υποπροϊόν» και «αποχαρακτηρισμός αποβλήτων» εισάγοντας τη διάκριση μεταξύ αποβλήτων και μη αποβλήτων και διευκρινίζει, ότι μια ουσία ή αντικείμενο που αναφέρεται στον ΕΚΑ (2000/532/ΕΚ) δεν συνιστά οπωσδήποτε απόβλητο, παρά μόνο εάν πληροί τα κριτήρια του ορισμού αποβλήτων [6].*

Η Οδηγία 2008/98/ΕΚ αιτιολογεί τη σημασία της χωριστής συλλογής των βιοαποβλήτων, ενώ η αναθεωρημένη οδηγία 2018/851/ΕΚ δεν αφήνει πλέον, τη χωριστή συλλογή των βιοαποβλήτων στη διακριτική ευχέρεια των κρατών – μελών, αλλά απαιτεί να εξασφαλίσουν ότι μέχρι 31-12-2023 τα βιοαπόβλητα είτε θα διαχωρίζονται και θα ανακυκλώνονται στην πηγή, είτε θα συλλέγονται χωριστά και δεν θα αναμιγνύονται με άλλα είδη αποβλήτων.

Αυτή η ποιοτική παράμετρος διαφοροποιεί την κομποστοποίηση που αναφέρεται μόνο σε διαχωρισμένα στην πηγή βιοαπορρίμματα, από τα σταθεροποιημένα βιοαπόβλητα που προέρχονται από μηχανική/ βιολογική επεξεργασία σύμμεικτων ή υπολειμματικών απορριμμάτων, ακόμη και στην περίπτωση που τα τελευταία πληρούν τις ποιοτικές προδιαγραφές του κομπόστ.

Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία για την Ελλάδα, που δεν έχει προχωρήσει σε εκτεταμένα προγράμματα διαλογής στην πηγή, και οι εγκαταστάσεις μηχανικής / βιολογικής επεξεργασίας που διαθέτει εφαρμόζουν μηχανική διαλογή σε σύμμεικτα απορρίμματα.

Επιπλέον, ζητά από τους Ευρωπαϊκούς Οργανισμούς τυποποίησης (μέχρι 31-12-2018) να αναπτύξουν πρότυπα ποιότητας για τα βιολογικά απόβλητα που υποβάλλονται σε διαδικασίες οργανικής ανακύκλωσης, για το κομπόστ, με βάση τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές, γεγονός που σαφώς θα επηρεάσει τις εθνικές προδιαγραφές, που έχουν θεσπιστεί με άξονα αναφοράς τα συστήματα μηχανικής διαλογής – κομποστοποίησης. Στο πίνακα 1.3 απεικονίζονται τα όρια σε περιεκτικότητα βαρέων μετάλλων για τα βιοαπόβλητα [7].

Πίνακας 1.3 Όρια βαρών μετάλλων στα βιοαπόβλητα. [7]

Βαρέα Μέταλλα (mg/kg D.S)	Κομπόστ (τάξης 1)	Κομπόστ (τάξης 2)	Σταθεροποιημένο βιοαποδομήσιμο απόβλητο
Cd	0.7	1.5	5
Cu	100	150	600
Ni	50	75	150
Pb	100	150	500
Zn	200	400	1500
Hg	0.5	1	5
Cr	100	150	600

Η οδηγία για την υγειονομική ταφή 1999/31/ΕΚ, είχε θέσει στόχους ώστε να μειωθεί το ποσοστό των βιοαποδομήσιμων αστικών αποβλήτων που απορρίπτεται σε ΧΥΤΑ, στο 75 %, 50% και 35% των επιπέδων του 1995, μέχρι το 2006, 2009 και 2016 αντίστοιχα, ενώ ορισμένες χώρες έχουν λάβει τετραετή περίοδο παρέκκλισης. Η κομποστοποίηση αντιπροσωπεύει μια από τις καθαρότερες τεχνολογίες διαχείρισης και εκτροπής των οργανικών αποβλήτων από την υγειονομική ταφή.

Οι βασικές αρχές για την αδειοδότηση και τον έλεγχο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας βιολογικών αποβλήτων, χωρητικότητας άνω των 50 τόνων ημερησίως, καθορίζονται από την οδηγία για τις βιομηχανικές εκπομπές 2010/75/ΕΕ, ενώ η αποτέφρωση των βιολογικών αποβλήτων ρυθμίζεται στην οδηγία για την αποτέφρωση των αποβλήτων 2000/76/ΕΕ [6].

Βασική αναφορά αποτελεί ο κανονισμός για τα ζωικά υποπροϊόντα ΚΑΝ (ΕΚ) 1069/2009, ο οποίος προβλέπει λεπτομερείς κανόνες υγιεινής για τις μονάδες κομποστοποίησης που επεξεργάζονται υποπροϊόντα ζωικής προέλευσης. Ο κανονισμός περιορίζει τους τύπους ζωικών προϊόντων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Οι απαιτήσεις υγιεινής καθορίζονται στον εκτελεστικό κανονισμό (ΕΕ)142/2011, που τέθηκε σε ισχύ στις 4 Μαρτίου 2011 και τροποποιήθηκε με τον κανονισμό (ΕΕ) 294/2013 [9].

Στο Ελληνικό δίκαιο έχουν μεταφερθεί όλες οι σχετικές οδηγίες της ΕΕ, με πιο πρόσφατη την ενσωμάτωση της οδηγίας 2008/98/ΕΕ για τα απόβλητα στο ν. 4042/2012. Οι βασικές αρχές και οι στόχοι για τη διαχείριση των στερεών αποβλήτων, μαζί με τις προδιαγραφές για τον εθνικό και περιφερειακό σχεδιασμό, καθορίζονται από το Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης Αποβλήτων (ΕΣΔΑ) το οποίο αναθεωρείται κάθε πενταετία ή νωρίτερα, εάν είναι απαραίτητο [10].

Παρά το γεγονός ότι τις τελευταίες δεκαετίες, η Ευρώπη θέσπισε προοδευτικά ένα συνεκτικό πολιτικό και κανονιστικό πλαίσιο για τη διαχείριση των αποβλήτων και το Ευρωπαϊκό δίκαιο παρέχει στους υπεύθυνους λήψης αποφάσεων, κατεύθυνση και στόχους, υπάρχει ένα σαφές και προφανές κενό όσον αφορά τον τομέα των βιοαποβλήτων. Μια στρατηγική Οδηγία για τα βιοαπόβλητα μπορεί να συνεισφέρει στην εκπλήρωση των στόχων της Οδηγίας για την υγειονομική ταφή και να ενισχύσει τη συμμόρφωση με τις στρατηγικές για την πρόληψη και την ανακύκλωση αποβλήτων, για την προστασία του εδάφους, για την αειφόρο χρήση των φυσικών πόρων και να συμβάλει στην επίτευξη των στόχων του Ευρωπαϊκού Προγράμματος για την Κλιματική Αλλαγή.

Επίσης, θα ήταν ένα σημαντικό εργαλείο προκειμένου να προωθήσουμε συνεπείς στρατηγικές για την εκτροπή των βιοαποβλήτων από τους χώρους υγειονομικής ταφής. Η Οδηγία είναι απαραίτητο να περιλαμβάνει κανονιστικές πτυχές (π.χ συνθήκες για την εφαρμογή του κομπόστ κ.λ.π), αλλά κυρίως οδηγίες και στόχους που θα δημιουργήσουν ένα ασφαλές περιβάλλον που θα εξασφαλίσει μακροπρόθεσμα επιχειρηματικά σχέδια και επενδύσεις, στον τομέα των βιοαποβλήτων.

Ένα σημαντικό ζήτημα που αντιμετωπίζουν οι υπεύθυνοι για τη λήψη αποφάσεων, όταν η διαχείριση βιολογικών αποβλήτων γίνεται σε τοπικό επίπεδο, είναι η βιωσιμότητα και το κόστος των συστημάτων χωριστής συλλογής, τα οποία έχουν ρόλο κλειδί στην παραγωγή καλής ποιότητας κομπόστ, που απαιτείται ώστε να ικανοποιούνται οι αρχές των «ευεργετικών επιπτώσεων» και «πρόληψης της μόλυνσης» που αναφέρονται εκτενώς, στη στρατηγική για το έδαφος. Υπάρχει η άποψη ότι ο υποχρεωτικός - επιτακτικός διαχωρισμός στην πηγή, δεν έχει την ευελιξία που απαιτείται για να καλυφθεί ένα ευρύ φάσμα κοινωνικών συνθηκών, διαφορετικών τύπων κατοικιών, πυκνότητας πληθυσμού, και υφιστάμενων εγκαταστάσεων, σε όλη την Ευρώπη.

Από αυτή την άποψη, ο καθορισμός στόχων για τη διαλογή στην πηγή και την κομποστοποίηση είναι μια προσέγγιση που στοχεύει στο αποτέλεσμα και παρέχει ένα βαθμό ελευθερίας στους υπεύθυνους λήψης αποφάσεων να επιλέξουν τους πιο κατάλληλους τρόπους κατά περίπτωση, για την εφαρμογή της διαλογής στην πηγή. Αντιθέτως η «γενική υποχρέωση» είναι πιθανό να οδηγήσει σε ελλιπώς σχεδιασμένα συστήματα που μεταφράζονται σε χαμηλά ποσοστά συμμετοχής και αποδοτικότητας [11].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Βιοκαύσιμα

2.1 Εισαγωγή στα βιοκαύσιμα και το βιοντήζελ

2.1.1 Εισαγωγή στα βιοκαύσιμα

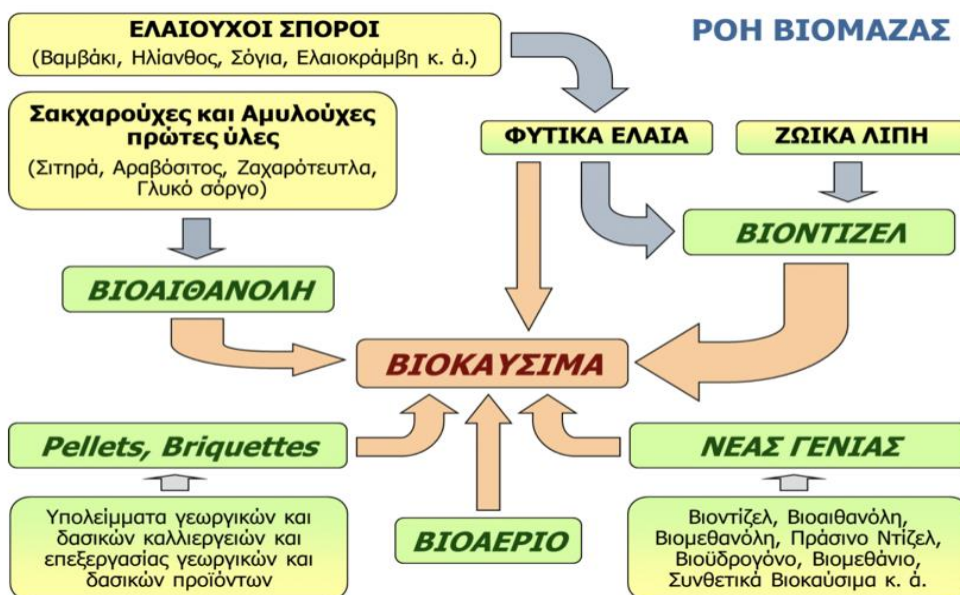
Η ανάγκη για τη χρήση εναλλακτικών και ανανεώσιμων καυσίμων έναντι του πετρελαίου και των προϊόντων του έχει αρχίσει να παίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στον ανεπτυγμένο κόσμο, τόσο για περιβαλλοντικούς όσο και για οικονομικούς και διαχειριστικούς λόγους.

Τα βιοκαύσιμα είναι μια μορφή ανανεώσιμης πηγής ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, είναι καύσιμα στερεής, υγρής και αέριας μορφής προερχόμενα άμεσα ή έμμεσα από βιομάζα.

Τα βασικότερα βιοκαύσιμα που κυκλοφορούν σήμερα στο εμπόριο είναι:

1. Το **βιοντήζελ** που παράγεται από φυτικά έλαια και ζωικά λίπη. Αποτελεί ένα άριστο υποκατάστατο του συμβατικού ντήζελ και μπορεί να χρησιμοποιείται αυτούσιο ή σε μίγματα με αυτό στους ήδη υπάρχοντες πετρελαιοκινητήρες.
2. Η **βιοαιθανόλη** που παράγεται από σακχαρούχα, κυτταρινούχα και αμυλούχα φυτά και μπορεί να χρησιμοποιείται σε μίγματα με βενζίνη.
3. Το **βιοαέριο** που παράγεται από τα οργανικά αγροτοβιομηχανικά και άλλα απόβλητα και υπολείμματα, καθώς και από ενεργειακά φυτά.
4. Τα **πέλλετς (pellets)** και οι **μπρικέττες (briquettes)** που παράγονται από αγροτο-υπολείμματα [12].

Η βιοαιθανόλη είναι ουσιαστικά αιθυλική αλκοόλη που παράγεται με ζύμωση βιομάζας. Το βιοαέριο ή βιομεθάνιο σχηματίζεται με αναερόβια χώνευση οργανικής ύλης με τη βοήθεια κατάλληλων μικροοργανισμών. Το βιοντίζελ είναι ένας εστέρας που συνηθώς παράγεται από φυσικά έλαια και χρησιμοποιείται ως καύσιμο οχήματος. Τα βιοκαύσιμα που παράγονται από ανανεώσιμες πηγές μπορούν να βοηθήσουν στη μείωση της χρήσης των ορυκτών καυσίμων και κατ'επέκταση στη μείωση παραγωγής του διοξειδίου του άνθρακα. Τα βιοκαύσιμα και τα βιοπροϊόντα έχουν τη δυνατότητα να εξομαλύνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου του πλανήτη. Αυτό προκύπτει επειδή το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται κατά την καύση ισοδυναμεί με το διοξείδιο του άνθρακα που δεσμεύεται από τα φυτά κατά τη φωτοσύνθεση με αποτέλεσμα να μην υπάρχει συσσώρευση στην ατμόσφαιρα. Στο σχήμα 2.1 παρατηρείται η ροή της βιομάζας και πως αυτή καταλήγει στα βιοκαύσιμα [12].



Σχήμα 2.1 Ροή Βιομάζας [12]

Ο όρος **βιομάζα** πρακτικά περιλαμβάνει οποιοδήποτε υλικό προέρχεται άμεσα ή έμμεσα από το φυτικό κόσμο. Πιο συγκεκριμένα εμπεριέχονται:

1. Οι φυτικές ύλες που προέρχονται είτε από τα φυσικά οικοσυστήματα είτε από ενεργειακές καλλιέργειες γεωργικών και δασικών ειδών.
2. Τα υποπροϊόντα και τα κατάλοιπα φυτικής, ζωικής, δασικής και αλιευτικής παραγωγής, όπως π.χ, τα άχυρα, τα κλαδέματα, τα κτηνοτροφικά απόβλητα, τα στελέχη αραβόσιτου και βάμβακος, τα κουκούτσια, τα άχρηστα αλιεύματα κ.α.
3. Το βιολογικό τμήμα των αστικών λυμάτων και σκουπιδιών.

Στο πίνακα 2.1 παρατηρούνται κάποιες από τις βασικές κατηγορίες βιομάζας καθώς και οι πρώτες ύλες από τις οποίες προέρχονται.

Πίνακας 2.1 Πηγές βιομάζας [13]

Πρώτη Ύλη	Κατηγορία	Πηγή
Ενεργειακής καλλιέργειας	Συμβατικές καλλιέργειες	Ετήσιοι καρποί: σπόροι, ζάχαρη, ελαιόκαρποι
	Πολυετείς ενεργειακές καλλιέργειες	Ιτιά, λεύκα, ευκάλυπτος,

Πρωτογενή υπολείμματα	Δασικά υπολείμματα	Κλαδιά δέντρου, χαμηλής ποιότητας ξύλου,
	Αγροτικά υπολείμματα	Άχυρο από δημητριακά, ελαιοκράμβη και άλλοι καρποί, υπολείμματα από οπωρώνες, κοπριές από βοοειδή, γουρούνια, πρόβατα
Δευτερογενή υπολείμματα	Επεξεργασία Ξύλου	Υπολείμματα από πριονιστήριο ξυλείας, υπολείμματα ξύλου, ροκανίδια και φλοιός από την επεξεργασία ξύλου
	Αγροτικά υπολείμματα	Υπολείμματα από την επεξεργασία αγροτικών προϊόντων
Απόβλητα	Αστικά υπολείμματα ξύλου	Ξύλο κατασκευής και διακόσμησης, καθαρό και μολυσμένο απόβλητο ξύλου,
	Οργανικά απόβλητα	Χαρτιά/Κάρτες, φαγητά, φυτά, απόβλητα υφασμάτων, απόβλητα συσκευασίας
	Λυματολάσπη	Εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων
	Αέριο χωματερής	Αιχμαλωτισμένα αέρια από την αποσύνθεση, βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα σε χώρους υγειονομικής ταφής

Η εισαγωγή των βιοκαυσίμων στο τομέα των μεταφορών έχει πολλαπλά οφέλη τόσο στη κοινωνία όσο στην οικονομία και το περιβάλλον όπως:

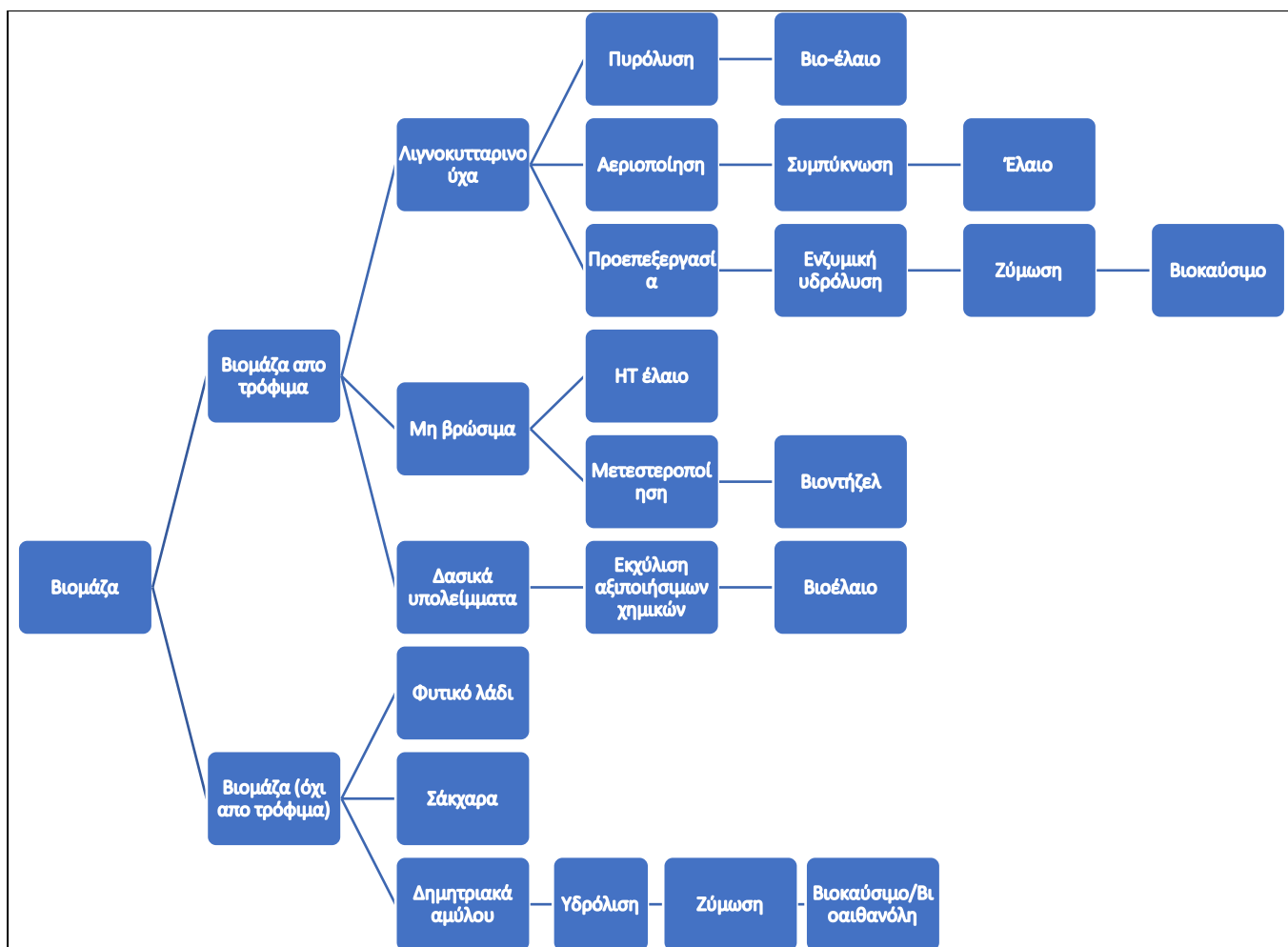
1. Βελτίωση της ποιότητας του αέρα στις αστικές περιοχές, μείωση των εκπομπών αερίων θερμοκηπίου και κυρίως του διοξειδίου του άνθρακα.
2. Μείωση της εξάρτησης από το πετρέλαιο, την εισαγόμενη ενέργεια και τις εξωγενείς ενεργειακές πηγές.
3. Δημιουργία νέων ευκαιριών για βιώσιμη αγροτική ανάπτυξη, ενίσχυση της περιφερειακής ανάπτυξης και αναθέρμανση της αγροτικής οικονομίας.
4. Δημιουργία μεταποιητικών και βιομηχανικών μονάδων, νέων θέσεων εργασίας και επενδυτικών ευκαιριών στον τομέα της παραγωγής βιοκαυσίμων.
5. Αύξηση του ποσοστού διείσδυσης της ελληνικής προστιθέμενης αξίας στο παραγόμενο προϊόν, συναλλαγματικό όφελος και βελτίωση του ισοζυγίου εξαγωγών.

6. Συμβολή στην επίτευξη των στόχων για εξοικονόμηση ενέργειας, διαφοροποίηση ενεργειακών πόρων και ασφάλεια εφοδιασμού καύσιμων [16].

2.1.2 Κατηγορίες βιοκαυσίμων

Τα βιοκαύσιμα κατατάσσονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα πρωτογενή (primary biofuels) και τα δευτερογενή (secondary biofuels). Τα πρωτογενή (καυσόξυλα, ροκανίδια, πεπιεσμένα ροκανίδια και πριονίδια-πέλετ (pellets) ή μπρικέτες- (briquettes)) χρησιμοποιούνται χωρίς προηγούμενη επεξεργασία. Αντίθετα, τα δευτερογενή βιοκαύσιμα (βιοαιθανόλη, βιοντήζελ, διμέθυλο-αιθέρας (DME) κ.ά) παράγονται έπειτα από χημική ή βιοχημική επεξεργασία της βιομάζας και χρησιμοποιούνται τόσο για την κίνηση των οχημάτων όσο και στη βιομηχανία. Τα δευτερογενή βιοκαύσιμα διαιρούνται περαιτέρω σε πρώτης (συμβατικά βιοκαύσιμα), δεύτερης (προηγμένα βιοκαύσιμα) και τρίτης γενιάς (προηγμένα βιοκαύσιμα) ανάλογα με την πρώτη ύλη και την τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την παραγωγή τους.

Η παρούσα εργασία θα εστιάσει σε βιοκαύσιμα (βιοντήζελ) 2^{ης} γενιάς τα οποία συνεισφέρουν σημαντικά στη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα – με σχεδόν ουδέτερο φορτίο άνθρακα (carbon neutral)- και δεν ανταγωνίζονται τις καλλιέργειες που προορίζονται για τροφή και μάλιστα, κάποια είδη βιοντίζελ 2^{ης} γενιάς έχουν βελτιωμένη απόδοση στους κινητήρες (κυρίως το βιοντίζελ από ζωικής προέλευσης λίπος). Στο σχήμα 2.2 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα ροής με τη πορεία της βιομάζας και τη παραγωγή βιοκαυσίμων 2^{ης} γενιάς [1].



Σχημα 2.2 Παραγωγή Βιοκαυσίμων 2^{ης} γενιάς [14]

2.1.3 Εισαγωγή στο Βιοντήζελ

Με τον όρο βιοντήζελ εννοούμε τόσο το παραδοσιακό βιοντήζελ (FAME=fatty acid methyl esters) το οποίο παράγεται από την εστεροποίηση των φυτικών και ζωικών ελαίων όσο και το ανανεώσιμο βιοντήζελ (HVO=hydrotreated vegetable oil) το οποίο χημικά αποτελείται από παραφινικούς υδρογονάνθρακες χωρίς θείο και αρωματικά. Η διαφορά τους οφείλεται στο τρόπο επεξεργασίας των ελαίων.

Το **βιοντήζελ** (FAME: fatty acid methyl ester) παράγεται από φυτικά έλαια, ζωικά λίπη, διάφορες ενεργειακές καλλιέργειες, φύκια, αλλά και ποικίλα ανακυκλωμένα λάδια. Το βιοντήζελ ανήκει στη μεγάλη οικογένεια των ανανεώσιμων καυσίμων και είναι το πλέον γνωστό και διαδεδομένο από τα βιοκαύσιμα. Η συνήθης χρήση του είναι ως καύσιμο σε ντιζελοκινητήρες και τούτο διότι η χημική του σύσταση είναι παραπλήσια με αυτή του ορυκτού ντήζελ, δηλαδή του πετρελαίου κίνησης που προέρχεται από την διύλιση του αργού πετρελαίου.

Η καύση του σε κινητήρες οχημάτων υποκαθιστά το πετρέλαιο κίνησης στις μεταφορές, με ευεργετικές επιδράσεις για τους κινητήρες, την ατμόσφαιρα και το περιβάλλον. Θεωρείται το καθαρότερο καύσιμο μετά το αέριο, λόγω των μειωμένων ρύπων που εκλύονται με την καύση του. Χρησιμοποιείται ως πρόσμεικτο στο πετρέλαιο κίνησης, με απόλυτη ασφάλεια για το κινητήρα. Η αυξημένη διαλυτική του ιδιότητα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των κατάλοιπων καύσης και των επικαθίσεων στον κινητήρα. Η μείξη συνεπώς σε χαμηλό ποσοστό είναι ευεργετική για τη λειτουργία των κινητήρων και την απόδοσή τους. Εν γένει δρα ως βελτιωτικό καύσης.

Οι νεότερης τεχνολογίας ντιζελοκινητήρες, ανάλογα με τις προδιαγραφές της χώρας, μπορεί να είναι σχεδιασμένοι και για καύση αυτούσιου βιοντίζελ, αλλά καλό είναι αυτό να επιβεβαιώνεται από τον κατασκευαστή. Υπάρχουν χώρες στις οποίες διατίθεται αυτούσιο βιοντίζελ, κανονικά, ως προϊόν, σε πρατήρια υγρών καυσίμων.

Συγκρίνοντας το βιοντίζελ και το ντίζελ κίνησης, από πλευράς ενεργειακού περιεχομένου διαπιστώνεται ότι πρακτικά τα δύο καύσιμα, βρίσκονται στα ίδια επίπεδα, του βιοντίζελ υπολειπόμενου κατ' ελάχιστο. Συνεπώς η εναλλακτική καύση βιοντίζελ αντί πετρελαίου κίνησης δεν είναι εις βάρος της ενεργειακής απόδοσης του κινητήρα. Από τη σκοπιά της ποιοτικής σταθερότητας των καυσίμων, το βιοντίζελ μπορεί, σε κάποιες περιπτώσεις, να παρουσιάσει κάποια μειονεκτική συμπεριφορά, εξαιτίας της μεγαλύτερης υγρασκοπικής και οξειδωτικής του συμπεριφοράς. Αλλά και πάλι, η ανάπτυξη βακτηρίων ή η δημιουργία συσσωματωμάτων κατά τη διάρκεια μεγάλων χρονικών διαστημάτων αποθήκευσης που μπορεί να συμβεί κάτω από ειδικές συνθήκες, είναι αντιμετωπίσιμη.

Το μέγεθος των απαιτούμενων καλλιεργητικών εκτάσεων, δεν είναι η μόνη ερμηνεία στο γιατί το βιοντίζελ δεν διεισδύει με ταχύτερους ρυθμούς στην αγορά. Το βιοντίζελ, παρά την άνοδο της τιμής του αργού πετρελαίου, εξακολουθεί να είναι πολύ ακριβότερο από το πετρέλαιο, ακόμα κι όταν αυτό παράγεται από τα λιγоста διαθέσιμα ανακυκλωμένα λίπη και έλαια.

Τα τελευταία χρόνια στην Ελλάδα, το βιοντίζελ είναι προ αναμειγμένο σε ένα μικρό ποσοστό σε όλες ανεξαιρέτα τις ποσότητες του διατιθέμενου στη χώρα πετρελαίου κίνησης. Οι απαιτούμενες ποσότητες σε ετήσια βάση προέρχονται κατά προτεραιότητα από ελληνικές ενεργειακές καλλιέργειες και πρώτες ύλες, οι οποίες απορροφούνται στο σύνολό τους και μετατρέπονται σε βιοντίζελ στις μεταποιητικές μονάδες που λειτουργούν στη χώρα. Οι επιπλέον αυτών ποσότητες παράγονται είτε από εισαγόμενες πρώτες ύλες σε εγχώριες μονάδες είτε εισάγονται ως έτοιμο τελικό προϊόν από άλλα Κράτη Μέλη.

Το ποσοστό ανάμειξης βαίνει αυξανόμενο. Η ανάμειξη ξεκίνησε από το τέλος του 2005 με ένα ποσοστό 2,5% κατ' όγκο σε βιοντήζελ, σύντομα ανέβηκε στο 4,5%, για να αυξηθεί από τις αρχές του 2010 στο 6,5%. Μετά από επτά χρόνια, στις αρχές του 2013, αποκτούμε και στην Ελλάδα το καύσιμο B7, το οποίο είναι ένα πετρέλαιο κίνησης, αποτελούμενο από αυτούσιο βιοντήζελ σε ποσοστό που φτάνει το 7%. Το B7, διατίθεται από κάθε αντλία σε οποιοδήποτε πρατήριο υγρών καυσίμων εντός της ελληνικής επικράτειας. Η ανάμειξη, γίνεται είτε από τα διυλιστήρια είτε από τις εταιρίες που εισάγουν πετρέλαιο κίνησης, πριν τη διάθεσή του στη χονδρική εγχώρια αγορά. Υποχρέωση των πωλητών λιανικής για επισήμανση του ποσοστού ανάμειξης στο πετρέλαιο κίνησης υπάρχει μόνο όταν το ποσοστό αυτό υπερβαίνει το 7%, βάσει των ορίων των περιβαλλοντικών προδιαγραφών για οχήματα που φέρουν ντιζελοκινητήρες για τη κίνησή τους. Το βιοντήζελ μπορεί να αντικαταστήσει το ορυκτό ντήζελ ως καύσιμο μεταφορών. Θεωρείται υψηλής ποιότητας εναλλακτικό καύσιμο, καθώς δεν είναι τοξικό, είναι βιοαποικοδομήσιμο και η χρήση του οδηγεί σε μείωση των εκπομπών CO₂ κατά 60%, CO κατά 50% και σωματιδίων κατά 40% σε σύγκριση με το ορυκτής προέλευσης ντήζελ, αν λάβουμε υπόψη μας και τις διεργασίες παραγωγής τους [15].

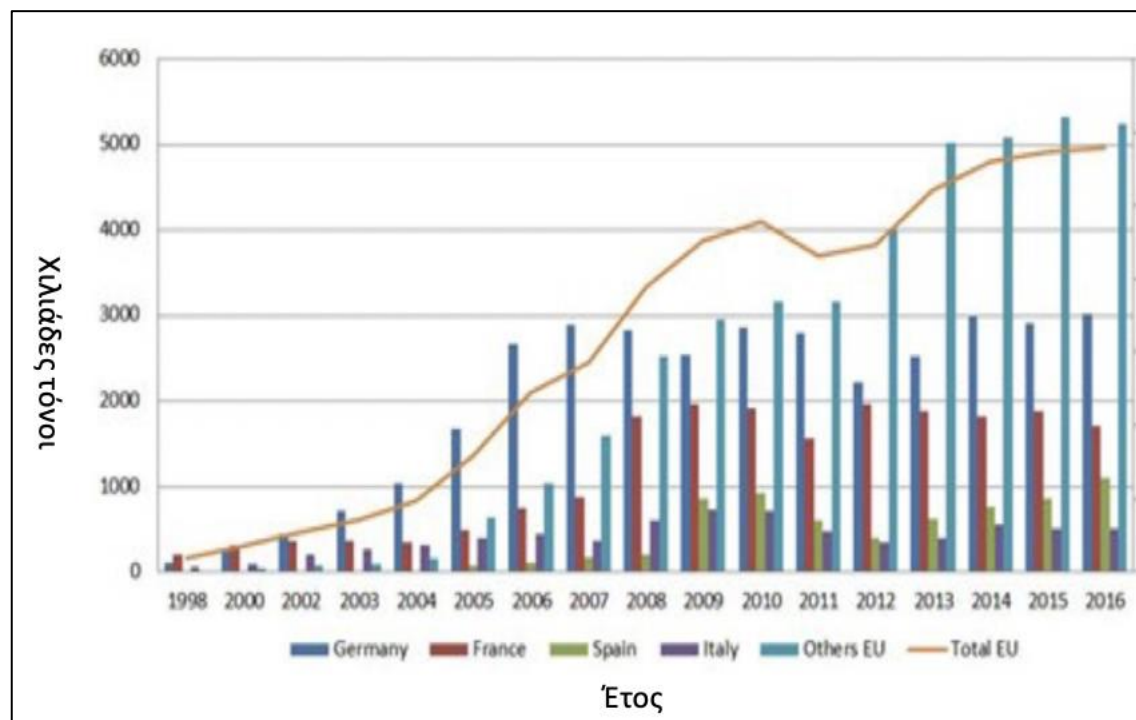
Τα κυριότερα χαρακτηριστικά πάντως που καθορίζουν την ποιότητα του βιοντήζελ ως βιοκαυσίμου είναι:

1. Η λειτουργικότητα χαμηλής θερμοκρασίας
2. Η οξειδωτική του σταθερότητα
3. Το ιξώδες του
4. Ο αριθμός κετανίου
5. Το ενεργειακό περιεχόμενό του
6. Η λιπαντική ικανότητά του
7. Το σημείο ανάφλεξης του και
8. Η πυκνότητα του. [15]

2.2 Η παραγωγή βιοντήζελ σε Ευρώπη και παγκοσμίως

Η Ευρώπη αποτελεί το μεγαλύτερο παραγωγό βιοντήζελ στο κόσμο. Το βιοντήζελ αποτελεί το πιο σημαντικό βιοκαύσιμο της Ευρώπης, σε ενεργειακή βάση, καθώς αποτελεί το 75% των βιοκαυσίμων στο τομέα των μεταφορών. Αποτελεί το πρώτο βιοκαύσιμο που αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στο τομέα των μεταφορών το 1990.

Οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή στην Ευρώπη είναι η Γερμανία και η Γαλλία. Στο διάγραμμα 2.1 απεικονίζεται η δυναμικότητα παραγωγής βιοντήζελ στις κύριες Ευρωπαϊκές Χώρες που παράγουν καθώς και πως αυξήθηκε η παραγωγή από το 1998 μέχρι και το 2016 [16]



Διάγραμμα 2.1 Εξέλιξη της παραγωγής βιοντήζελ στην Ευρώπη [16]

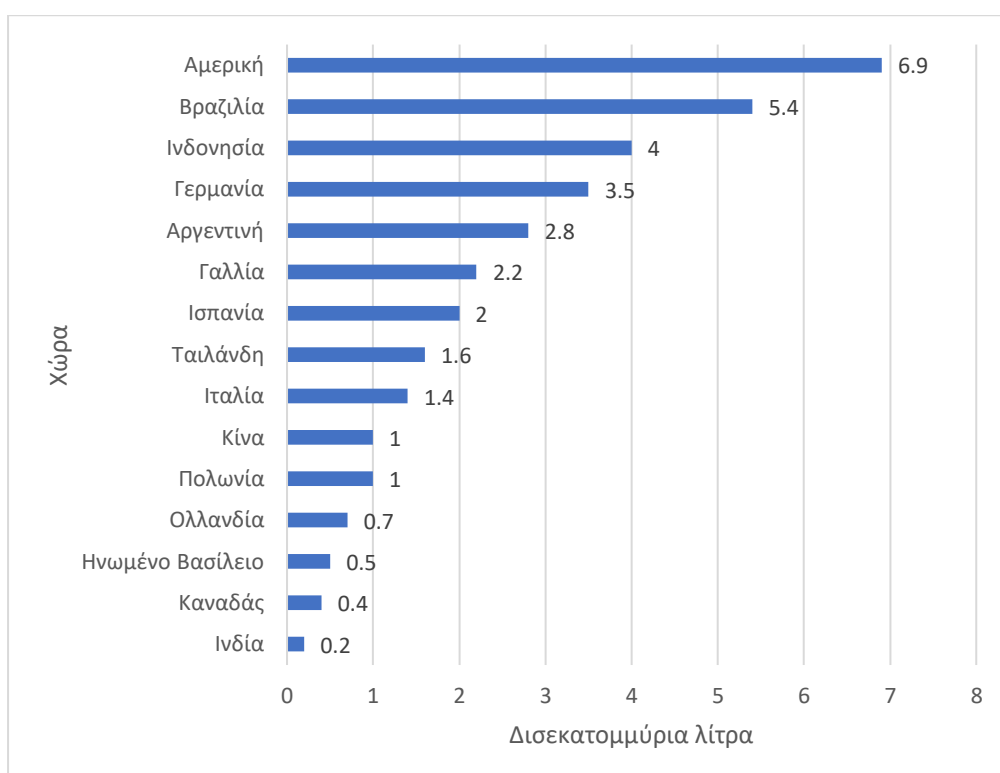
Στο πίνακα 2.1 παρουσιάζεται η παραγωγή βιοντήζελ (FAME=fatty methyl esters) στην Ευρώπη από το 2011 έως το 2018.

Πίνακας 2.1 Παραγωγή βιοντήζελ (FAME) στην Ευρώπη (σε εκατομμύρια λίτρα) [3]

	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Γερμανία	3408	3106	3307	3911	3555	3592	3522	2610
Γαλλία	2090	2175	2170	2386	2442	2215	2181	1700
Ισπανία	787	538	659	1017	1103	1319	1680	1200
Πολωνία	414	673	736	786	861	985	1029	1030
Ολλανδία	558	974	790	1056	795	638	568	570
Βέλγιο	536	568	568	568	535	521	568	570
Ιταλία	704	326	521	521	625	398	599	560
Αγγλία	261	352	640	640	572	496	503	510

Πορτογαλία	419	356	329	329	386	333	388	510
Αυστρία	352	301	247	247	386	349	352	400
Άλλες	1667	1214	604	604	811	977	1007	365
Συνολικό	11197	10582	10570	10570	12072	11823	12397	10890

Όσον αφορά την παγκόσμια κλίμακα οι χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή βιοντήζελ είναι οι ΗΠΑ και η Βραζιλία παράγοντας το 2018 6,9 και 5,4 δισεκατομμύρια λίτρα αντίστοιχα. Το διάγραμμα 2.2 προσφέρει μια εικόνα για τη παγκόσμια παραγωγή Βιοντήζελ.



Διάγραμμα 2.2 Παγκόσμια παραγωγή Βιοντήζελ το 2018 (δισεκατομμύρια λίτρα) [17]

2.3 Πρώτες ύλες παραγωγής βιοντήζελ

Τα εναλλακτικά καύσιμα ντίζελ παράγονται από φυσικές, ανανεώσιμες πηγές όπως τα φυτικά λάδια και λίπη. Η ποικιλία βιολιπιδίων από την οποία μπορεί να παραχθεί βιοντίζελ είναι κυρίως (α) τα παρθένα φυτικά έλαια, (β) τα απόβλητα φυτικά έλαια, (γ) τα λίπη φυσικής προέλευσης και (δ) μη εδώδιμα έλαια. Τα πιο συνηθισμένα λάδια για την παραγωγή βιοντίζελ είναι το σογιέλαιο, το έλαιο από ηλιάνθο, ελαιοκράμβη, jatropa, βαμβακέλαιο, παλμέλαιο [18].

Επειδή οι τιμές των εδώδιμων φυτικών ελαίων είναι υψηλότερες από αυτές του ντήζελ, τα μη εδώδιμα και ακατέργαστα έλαια καθώς και τα απόβλητα φυτικά λάδια είναι προτιμότερες πηγές βιοντίζελ εξαιτίας του χαμηλότερου τους κόστους. Επίσης, η χρήση βρώσιμων λαδιών για παραγωγή βιοντίζελ σε πολλές χώρες δεν είναι εφικτή αν λάβουμε υπόψη τις μεγάλες απαιτήσεις για τα εδώδιμα λάδια. Υπό αυτές τις συνθήκες τα μόνα φυτά που μπορούν να καλλιεργηθούν για βιοντίζελ είναι αυτά που παράγουν μη εδώδιμα έλαια σε μεγάλες ποσότητες και μπορούν να αναπτυχθούν σε περιοχές απομακρυσμένες, πιο άγονες και σε μεγάλη κλίμακα. Τα ζωικά λίπη αν και αναφέρονται συχνά, δεν έχουν μελετηθεί τόσο όσο τα φυτικά έλαια κυρίως λόγω των διαφορών τους στις ιδιότητες. Τα ζωικά λίπη περιέχουν σε μεγαλύτερο ποσοστό κορεσμένα λιπαρά οξέα και για αυτό βρίσκονται σε στερεή μορφή στη θερμοκρασία δωματίου. Οι πηγές βιοντίζελ όσον αφορά φυτικά, μη εδώδιμα έλαια, ζωικά λίπη και άλλες βιομάζες παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2 Πηγές ελαίων [14]

Φυτικά έλαια	Μη βρώσιμα έλαια	Ζωικά λίπη	Άλλες πηγές
Σογιέλαιο	Αμύγδαλο	λαρδί	Βακτήρια
Κραμβέλαιο	δάφνη	λίπος	Άλγη
κανόλα	φοίνικας	Λίπος πουλερικών	μύκητες
κρόκος	καπνός	Έλαια από ψάρια	μικροάλγη
Κριθάρι	Καουτσούκ		λατέξ
Καρύδα	Πίτουρο ρυζιού		Μαγειρικό λάδι
Ξηρά κοκοκάρδουα	σουσάμι		
βαμβακόσπορο	Λάδι σολομού		
βρώμη	καμελίνα		
ρύζι	γιατρόφα		
ζαχαρότευτλο	ρίκινος		
σιτάρι	Mañua		
Χειμερινό κραμβέλαιο	cumaru		

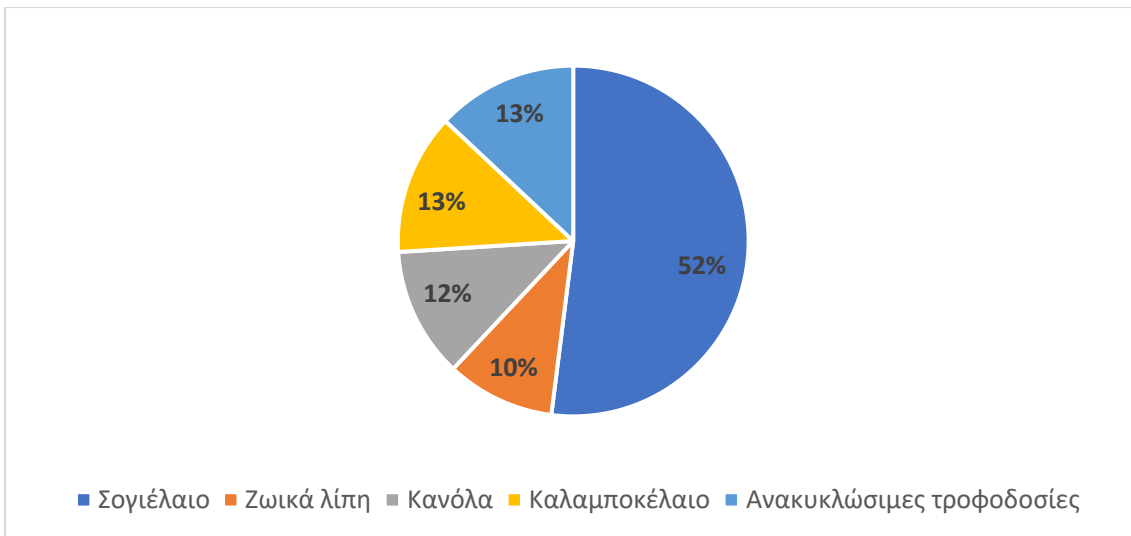
Οι πηγές του βιοντίζελ συνήθως εξαρτώνται από το κατά πόσο ευδοκιμούν οι σοδιές στο τοπικό κλίμα. Μια πηγή για την παραγωγή βιοντίζελ θεωρείται κατάλληλη, όταν δεν συναγωνίζεται με άλλες εφαρμογές που μπορεί να της αυξήσουν την τιμή όπως για παράδειγμα, φαρμακευτικές

πρώτες ύλες. Οι απαιτήσεις στις φαρμακευτικές πρώτες ύλες πρέπει να είναι χαμηλότερες από ότι στα καύσιμα. Οι πηγές για την παραγωγή βιοντίζελ θα πρέπει να ακολουθούν όσο το δυνατό περισσότερο δύο απαιτήσεις: χαμηλό κόστος παραγωγής και ταυτόχρονα παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα. Τα επεξεργασμένα λάδια έχουν υψηλό κόστος παραγωγής και χαμηλή παραγωγικότητα. Στην αντίθετη πλευρά βρίσκονται οι μη βρώσιμοι σπόροι (seeds) τα φύκη και τα μικροφύκη, τα οποία έχουν χαμηλά κόστη παραγωγής και βρίσκονται σε μεγαλύτερη διαθεσιμότητα από ότι τα επεξεργασμένα ή ανακυκλωμένα λάδια. Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους για μια πηγή βιοντίζελ είναι το ποσοστό ελαίου και η σοδιά ανά εκτάριο. Στον πίνακα 2.3 απεικονίζονται τα ποσοστά περιεκτικότητας σε λάδι μη εδώδιμων σπόρων [14].

Πίνακας 2.3 Παραγωγή μη εδώδιμων ελαίων [14]

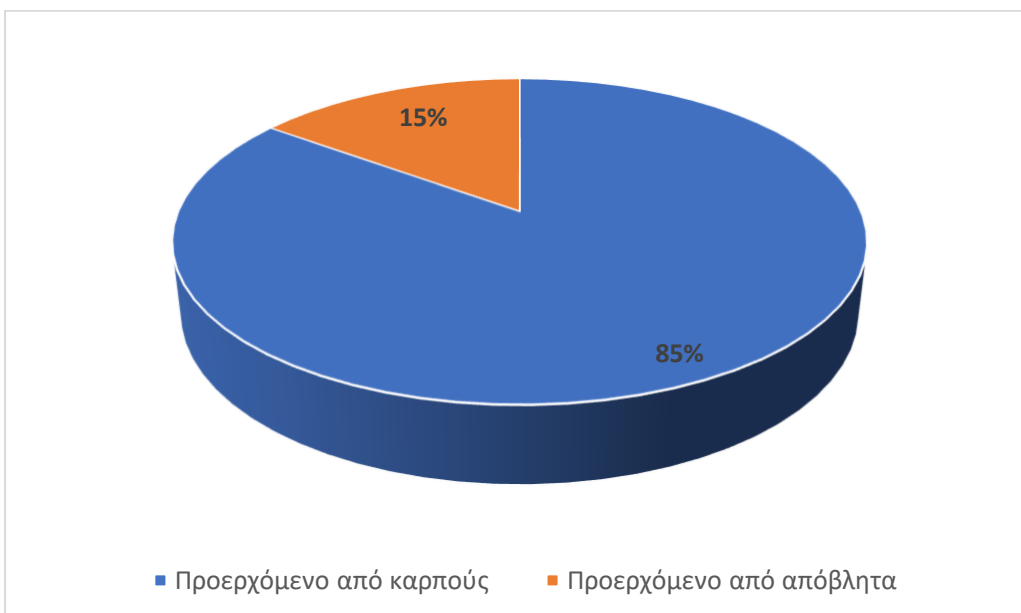
Είδος	Κλάσμα ελαίου (%)	Εκτιμώμενος Καρπός (10 ⁶ tones/γ)	Έλαιο (tons/ha/γ)
Ρίκινος	45-50	0.25	0.5-1.0
Γιατρόφα	50-60	0.20	2.0-3.0
Mahua oil	35-40	0.20	1.0-4.0
Σπόροι άλατος	10-12	0.20	1.0-2.0
Λιναρόπορος	35-45	0.15	0.5-1.0
Neem	20-30	0.10	2.0-3.0
Pongamia	30-40	0.06	2.0-4.0
Άλλα	10-50	0.50	0.5-2.0

Όσον αφορά την Αμερική στο σχήμα 2.3 μπορεί να παρατηρήσει κανείς τα ποσοστά των τροφοδοσιών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή του βιοντίζελ.



Σχήμα 2.3 Τροφοδοσία για παραγωγή βιοντήζελ (Συνολικό:11.9 δις λίβρες) στην Αμερική 2017 [20]

Στο σχήμα 2.4 απεικονίζεται το ποσοστό βιοντήζελ που προέρχεται από καρπούς και το ποσοστό που προέρχεται από απόβλητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τα απόβλητα, το μισό περίπου από το ποσοστό παράγεται από μαγειρικά έλαια ενώ από 1-3 % παράγεται από ζωικά λίπη. Αντίστοιχα, το 45-55 % του ποσοστού που προέρχεται από καρπούς παράγεται από κραμβέλαιο, 4-8% παράγεται από σογιέλαιο, 2-6 από ηλιέλαιο και 15-25 % από φοινικέλαιο.



Σχήμα 2.4 Πρώτες ύλες παραγωγής βιοντήζελ (Ευρώπη) [21]

2.4 Τεχνολογίες παραγωγής βιοντήζελ

Πολλοί ερευνητές θεωρούν τα φυτικά λάδια μια υποσχόμενη εναλλακτική για τα καύσιμα που προορίζονται για ντίζελ μηχανές. Κατά τη διάρκεια του Δευτέρου Παγκοσμίου πολέμου, έγιναν δοκιμές χρήσης απευθείας φυτικών ελαίων ως καύσιμο στις ντιζελομηχανές και τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά. Ωστόσο, η απευθείας χρήση ελαίων προκαλεί πολλά προβλήματα όπως, μείωση της απόδοσης της μηχανής μετά από μακρόχρονη χρήση, βλάβες στα εξαρτήματα της μηχανής λόγω εναποθέσεων άνθρακα, παραφίνης και άλλων ουσιών και διάφορα ακόμα προβλήματα. Τα βασικά θέματα που προκύπτουν από την αντικατάσταση του ορυκτού ντίζελ με τριγλυκερίδια σχετίζονται κυρίως με (α) το υψηλό ιξώδες, (β) τη χαμηλή αντίσταση στην οξείδωση (και τις επακόλουθες αντιδράσεις του πολυμερισμού) και (γ) τη χαμηλή πτητικότητα η οποία οδηγεί στον σχηματισμό ενός αρκετά μεγάλου ποσού τέφρας εξαιτίας της ατελούς καύσης. Κάποιες μέθοδοι με τις οποίες αντιμετωπίζονται τα παραπάνω προβλήματα είναι [19]:

- Διάλυση των φυτικών ελαίων

Με την ανάμιξη φυτικών ελαίων με διαλύτες μειώνεται το ιξώδες, καθώς και αμβλύνονται κάποια προβλήματα όσον αφορά την απόδοση και το χρόνο ζωής της μηχανής. Το ιξώδες του λαδιού μπορεί να μειωθεί αν αναμιχθεί για παράδειγμα με αιθανόλη. Μίγματα καυσίμων (10-50%) με έλαια όπως σογιέλαιο, μπορεί να μειώσουν την εναπόθεση άνθρακα στο θάλαμο καύσης. Παρόλο που το ιξώδες μειώνεται, θα εξακολουθούν να υπάρχουν προβλήματα στη μακρόχρονη χρήση της μηχανής.

- Μικρογαλακτώματα

Μικρογαλάκτωμα είναι μια ισότροπη και θερμοδυναμικά σταθερή διασπορά ελαίου, νερού, επιφανειοενεργού (surfactant) και συχνά ενός αμφίφιλου μορίου που ονομάζεται συνεπιφανειοενεργό (cosurfactant). Η διάμετρος των μικρογαλακτωμάτων κυμαίνεται από 100-1000 Å. Μικρογαλάκτωμα μπορεί να σχηματιστεί με την ανάμιξη φυτικού ελαίου, εστέρα σε μέσο διασποράς (συνδιαλύτης) ή φυτικού ελαίου αλκοόλης, και επιφανειοενεργού. Με αυτό τον τρόπο μειώνεται το ιξώδες και βελτιώνεται ο ψεκασμός του καυσίμου.

- Θερμική διάσπαση (Pyrolysis, thermal cracking).

Πυρόλυση είναι μια μέθοδος μετατροπής μιας οργανικής ουσίας σε μια άλλη μέσω της θερμότητας ή θερμότητας παρουσία καταλύτη. Το υλικό που πυρολύεται μπορεί να είναι φυτικό έλαιο, ζωικό λίπος, φυσικά λιπαρά οξέα ή μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων. Η πυρόλυση των ελαίων ερευνάται τουλάχιστον 100 χρόνια, ειδικά σε περιοχές όπου υπήρχε έλλειψη

πετρελαίου. Πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει την πυρόλυση των τριγλυκεριδίων για τη απόκτηση προϊόντων κατάλληλων για μηχανές ντίζελ. Με τη θερμική διάσπαση των τριγλυκεριδίων παράγονται αλκάνια, αλκένια, αλκαδιένια, αρωματικά και καρβοξυλικά οξέα.

- Μετεστεροποίηση

Η μετεστεροποίηση (ονομάζεται και αλκοόλυση) είναι μια χημική αντίδραση μεταξύ τριγλυκεριδίων και αλκοόλης προς το σχηματισμό εστέρων και γλυκερόλης. Συνήθως χρησιμοποιούνται καταλύτες για να βελτιώσουν την απόδοση και το ρυθμό της αντίδρασης [16]. Συνίσταται από τρεις διαδοχικές αντιστρεπτές αντιδράσεις όπου τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε διγλυκερίδια, τα διγλυκερίδια σε μονογλυκερίδια και τέλος τα μονογλυκερίδια σε γλυκερόλη. Σε κάθε βήμα παράγεται ένας εστέρας, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τελικά να παράγονται τρία μόρια εστέρων συνολικά από ένα μόριο τριγλυκεριδίου [22].

Στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.4) φαίνονται κάποιες από τις βασικές ιδιότητες και προδιαγραφές που πρέπει να έχει το βιοντήζελ στην Ευρώπη.

Πίνακας 2.4 Βασικές προδιαγραφές του βιοντήζελ στην Ευρώπη [82]

Σημείο Ανάφλεξης	101 °C	EN ISO 2719
Περιεχόμενη υγρασία, μέγιστη	500 mg/kg	EN ISO 12937
Συνολική μόλυνση, μέγιστη	24 mg/kg	EN 12662
Κινηματικό ιξώδες	3.5-5.0 mm ² /s	EN ISO 3104
Πυκνότητα	860-900 kg/m ³	EN ISO 3675, EN ISO 12185
Περιεκτικότητα εστέρων	96.5%	EN 13103
Περιεκτικότητα θείου, μέγιστη	0.02% mass	ISO 3987
Αριθμός κετανίου, ελάχιστη	51	EN ISO 5165
Αριθμός οξείδωσης, μέγιστη	0.50 mg KOH/g	EN 14104

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Οικιακά διατροφικά απορρίμματα - Βιοαπόβλητα

3.1 Εισαγωγή

Κατά τη διάρκεια του κύκλου των τροφίμων, ο οποίος περιλαμβάνει τις φάρμες, τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας, τα κέντρα διανομής, τους χώρους αποθήκευσης, τα σούπερ μάρκετ, τα εστιατόρια καθώς και τα νοικοκυριά λαμβάνουν χώρα πολλές απώλειες και σπατάλες.

Το μέγεθος του προβλήματος αλλά και η αξία της εκμετάλλευσής του αντικατοπτρίζεται στα παρακάτω:

- Το 1/3 των τροφίμων που παράγεται για την ανθρώπινη κατανάλωση παγκοσμίως, περίπου 1,6 δισεκατομμύρια τόνοι, χάνονται ή σπαταλούνται.
- Το κόστος των αποβλήτων των τροφίμων εκτιμάται περίπου στα 2.6 τρισεκατομμύρια δολάρια, εκ των οποίων το 1/3 προέρχεται από τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου, τη λειψυδρία, την απώλεια της βιοποικιλότητας, τις αυξημένες συγκρούσεις και την απώλεια βιοπορισμού λόγω ζητημάτων όπως η διάβρωση του εδάφους, η απώλεια θρεπτικών συστατικών, η μειωμένη απόδοση, η διάβρωση του ανέμου και η έκθεση σε φυτοφάρμακα.
- Τα απόβλητα των τροφίμων ευθύνονται για 4.4 γίγα τόνους (Gt) CO₂ το χρόνο, οι οποίοι αποτελούν το 8% της παγκόσμιας εκπομπής αερίων του θερμοκηπίου που σχετίζονται με τον ανθρώπινο παράγοντα.

Η ελλιπής εκμετάλλευση τους και η πρόχειρη διαχείριση τους θάβοντας τα σε χώρους υγειονομική ταφής έχει ως συνέπεια τα παρακάτω :

- Εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και κλιματική αλλαγή
- Μόλυνση Νερού
- Απώλεια των θρεπτικών συστατικών που τους έχουν απομείνει
- Δημιουργία θεμάτων υγιεινής σε περιοχές με χώρους υγειονομικής ταφής
- Οικολογικό αντίκτυπο
- Οικονομικό αντίκτυπο

Όπως διαπιστώνει κανείς, η ορθή αξιοποίηση των αποβλήτων μετά το τέλος του κύκλου των τροφίμων είναι πολύ σημαντική με σκοπό να αποφευχθούν οι περιβαλλοντικές, οικονομικές και κοινωνικές επιπτώσεις που προκαλούνται λόγω των ακατέργαστων, αποσυντιθέμενων τροφίμων.

Στον πίνακα 3.1 απεικονίζεται πως αντικατοπτρίζονται αυτές οι επιπτώσεις χρηματικά [23], [28].

Πίνακας 3.1 Παγκόσμιο κόστος των διατροφικών αποβλήτων [28]

Τομέας	Κόστος (Αμερικάνικα δολάρια)
Οικονομικός	1 τρισεκατομμύριο
Περιβαλλοντικός	700 δισεκατομμύρια
Κοινωνικός	900 δισεκατομμύρια
Συνολικός	2.6 τρισεκατομμύρια

3.2 Σύσταση

Η εκμετάλλευση των οικιακών διατροφικών αποβλήτων αποτελεί ένα πολύ σημαντικό εργαλείο στη συλλογή και εκμετάλλευση τους για βιολογική επεξεργασία αντί τη ταφή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής. Ένα θέμα που προκύπτει είναι η σύσταση των αποβλήτων αυτών ώστε να μπορέσουν να αξιοποιηθούν κατάλληλα. Για παράδειγμα μελετάται η πιθανότητα παραγωγής βιοαερίου με ταυτόχρονη ανάκτηση των θρεπτικών συστατικών τους ή η πιθανότητα να χρησιμοποιηθούν ως πηγή για υψηλής αξίας χημικά. Όπως είναι λογικό πρόκειται για μια κατηγορία βιοαποβλήτων με αρκετά μεταβαλλόμενη σύσταση. Στο πίνακα 3.2 παρατίθενται τα αποτελέσματα της σύστασης διατροφικών αποβλήτων από τέσσερις διαφορετικές χώρες, το Ηνωμένο Βασίλειο, τη Φιλανδία, τη Πορτογαλία και την Ιταλία.

Πίνακας 3.2 Σύγκριση σύστασης διατροφικών αποβλήτων από τέσσερις διαφορετικές χώρες [29]

% βάρους σε υγρή βάση	Ηνωμένο Βασίλειο	Φιλανδία	Πορτογαλία	Ιταλία	Μέσος όρος
Φρούτα και λαχανικά	60.9	44.5	59.2	69.0	58.4
Ρύζι/αλεύρι/δημητριακά	1.5	0.4	0.2	12.4	3.6
Ψωμί και σφολιάτες	9.0	3.8	3.1	2.8	4.7
Κρέας και ψάρι	6.7	4.3	7.3	6.2	6.1
γαλακτοκομικά	1.7	2.0	0.7	1.4	1.4
Ποτά	7.1	27.5	0.2	0.0	8.7
Σνακ	0.7	3.2	0.3	0.0	1.0
Μικτά γεύματα	12.3	6.3	29.0	1.4	12.2
Άλλα	0.2	8.0	0.0	6.9	3.8

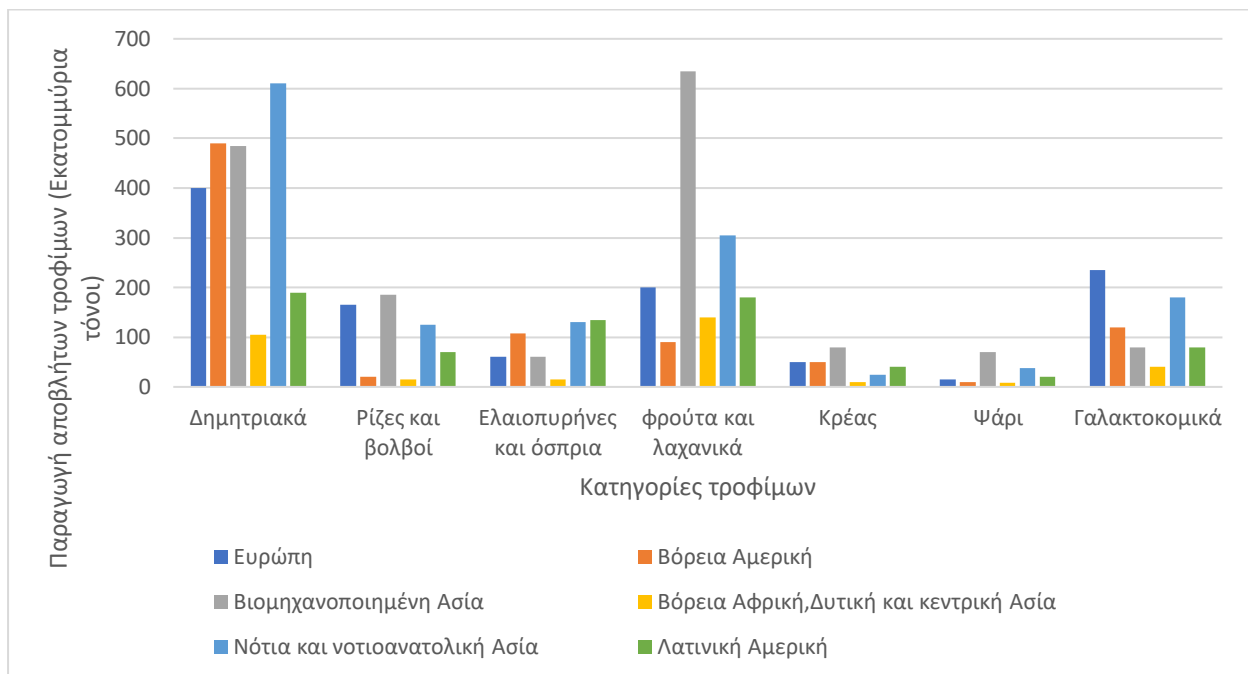
Συνολικά	100	100	100	100	100
----------	-----	-----	-----	-----	-----

Το αξιοσημείωτο από τη παραπάνω έρευνα του πίνακα 3.2 είναι ότι όλα τα δείγματα και από τις τέσσερις χώρες έχουν μεγάλο ποσοστό φρούτων και λαχανικών με περιεκτικότητα από 45 έως 70%. Επίσης όλες οι χώρες κυμαίνονται περίπου στην ίδια περιεκτικότητα σε κρέας και ψάρι τα οποία είναι υπεύθυνα για την ψηλή περιεκτικότητα πρωτεΐνης και αζώτου που υπάρχει στα διατροφικά απόβλητα [29].

3.3 Δυναμικό παραγωγής και υφιστάμενοι τρόποι διαχείρισης

3.3.1 Δυναμικό Παραγωγής

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως τα απόβλητα τροφίμων δημιουργούν σοβαρά περιβαλλοντικά και κοινωνικά προβλήματα σε όλο το κόσμο. Κάθε χρόνο περίπου 1,6 δισεκατομμύρια τόνοι φαγητού που προορίζονταν για ανθρώπινη κατανάλωση καταλήγουν ως οργανικά απόβλητα. Στο διάγραμμα 3.1 παρατηρείται η ποσότητα των αποβλήτων τροφίμων ανά κατηγορία.



Διάγραμμα 3.1 Παραγωγή αποβλήτων τροφίμων ανά κατηγορία τροφίμων και ανά περιοχή (εκατομμύρια τόνοι) [24]

Όσον αφορά την Ευρώπη περίπου 88 εκατομμύρια τόνοι αποβλήτων φαγητού δημιουργούνται ετησίως με το σχετικό κόστος να εκτιμάται στα 143 δισεκατομμύρια ευρώ. Όπως μπορεί να δει

κάνεις στο σχήμα 3.1 το ποσό που αναλογεί στα νοικοκυριά είναι 46,4 εκατομμύρια τόνοι που αντιστοιχούν σε αξία 98 δισεκατομμυρίων ευρώ κατά μέσο όρο κάθε χρόνο. Κάθε άνθρωπος παράγει περίπου 92 κιλά απόβλητα φαγητού. Το πιο ανησυχητικό είναι ότι το 60% αυτού του φαγητού θα μπορούσε να καταναλωθεί. Ένας τόνος από βρώσιμα απόβλητα φαγητού εκτιμάται ότι κοστίζει περίπου 3529 ευρώ. Καταλαβαίνει κανείς ότι η αξιοποίηση των αποβλήτων αλλά και η ελαχιστοποίηση των σπαταλών και απωλειών φαγητού είναι πια επιτακτική ανάγκη [25].



Σχήμα 3.1 Εικονική αναπαράσταση των ποσοστών αποβλήτων τροφίμων στην Ευρώπη [26]

3.3.2 Υφιστάμενοι τρόποι διαχείρισης

Οι υφιστάμενοι τρόποι διαχείρισης των αποβλήτων παρουσιάζονται παρακάτω:

- Χώροι υγειονομικής ταφής

Πρόκειται για την πιο συνήθη μέθοδο απόρριψης στερεών αστικών αποβλήτων, όπου λαμβάνουν χώρα φυσικές, χημικές και μικροβιολογικές διεργασίες κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης των αποβλήτων. Αν και έχει το πλεονέκτημα του χαμηλού κόστους και της καταλληλότητας ταφής όλων των αποβλήτων, υπάρχει πίεση τόσο από τις κυβερνήσεις όσο και από τους πολίτες στη βιομηχανία

τροφίμων να μειώσουν τη χρήση των χώρων υγειονομικής ταφής και να εφαρμόσουν στρατηγικές επεξεργασίας αποβλήτων που αποδίδουν προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας.

- Τροφή ζώων και λίπασμα

Σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά τους (πλούσια σε πρωτεΐνη και λίπη, υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο, ίνες και μεταλλικά στοιχεία) τα απόβλητα τροφίμων και τα παραπροϊόντα τους χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφές από τους αγρότες για πάρα πολύ καιρό. Τα περιβαλλοντικά και δημόσια κέρδη καθώς και η μείωση του κόστους εκτροφής ζώων αποτελούν τους σημαντικότερους παράγοντες για να επεκταθεί κι άλλο αυτή η στρατηγική.

- Κομποστοποίηση

Η κομποστοποίηση η οποία απαιτεί στερεά απόβλητα με συγκεκριμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες, είναι ένας τρόπος διαχείρισης που βασίζεται στην αερόβια βιολογική αποδόμηση. Κάτω από κατάλληλες συνθήκες για μικροβιολογική δραστηριότητα, με αυτή τη μέθοδο μπορεί να επιτευχθεί μείωση του όγκου των αποβλήτων έως και 40% ενώ καταστρέφονται παθογόνοι μικροοργανισμοί και σπόροι ζιζανίων στο τελικό στερεό 'προϊόν'.

- Αναερόβια Χώνευση

Πρόκειται για μια τεχνική επεξεργασίας που στοχεύει στην ανάκτηση ενέργειας υπό μορφή βιοαερίου (biogas) από τα οργανικά απόβλητα. Η αποδόμηση των οργανικών στοιχείων κάτω από αναερόβιες συνθήκες παράγει βιοαέριο, το οποίο αποτελείται κυρίως από CH_4 και CO_2 , ελάχιστες ποσότητες H_2S και NH_3 , και ένα λίπασμα πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά σε υγρή μορφή. Αν και η αναερόβια χώνευση προσφέρει σημαντικά οφέλη όπως παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας, μια αποδοτική τεχνική επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και σχετικά χαμηλού κόστους η διαδικασία απαιτεί αυστηρό έλεγχο λόγω της φύσης της. Οι μεταβολές στις μεταβλητές εισόδου του συστήματος, οι πολύπλοκες κινητικές προκαλούν μείωση της απόδοσης, ενώ η δυσκολία διατήρησης της διαδικασίας σταθερή και η ύπαρξη αποτελεσματικών συστημάτων ελέγχου της διαδικασίας είναι οι κύριοι παράγοντες που έχει περιορισμένη βιομηχανική εφαρμογή.

- Αποτέφρωση

Η αποτέφρωση ως συμβατική μέθοδος επεξεργασίας αποβλήτων, βασίζεται στη θερμική επεξεργασία παράγοντας θερμότητα και τα προϊόντα καύσης όπως αέρια και στάχτη. Η διαδικασία περιλαμβάνει πλήρη οξείδωση στους 870-1200 °C και παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα και νερού σε αέρια μορφή ως προϊόντα μαζί με μικρές ποσότητες οργανικών ή ανόργανων ενώσεων. Καθώς η αποτέφρωση έχει χαμηλή απόδοση στην αξιοποίηση ενέργειας, η παραγόμενη θερμότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε τουρμπίνες ατμού ή σε εναλλάκτες θερμότητας στη βιομηχανία. Παρά τα πλεονεκτήματα που αναφέρθηκαν, η αποτέφρωση είναι κατάλληλη μόνο όταν το περιεχόμενο νερό στα απόβλητα είναι χαμηλό, πράγμα που δεν είναι τόσο συχνό. Επίσης η εκπομπές αερίων πρέπει να θεωρηθούν ως επικίνδυνες ρυπογόνες ουσίες.

- Βιοκατεργασίες

Η βιοκατεργασία βασίζεται στη μετατροπή της βιομάζας διαχωρίζοντάς την στις δομικές της μονάδες όπως είναι οι πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λιπαρά οξέα και άλλες ενώσεις ώστε να παράγει βιοκαύσιμα, χημικά και άλλα προϊόντα με τιμές εμπορίας. Η βιομάζα, ως πρώτη ύλη των βιοκατεργασιών, κυρίως κατηγοριοποιείται σε τρεις ομάδες: υδρογονάνθρακες και λιγνίνη, τριγλυκερίδια και οργανικά υπολείμματα τα οποία μπορούν να αποκτηθούν από τη γεωργία, τη δασοκομία, από υπολείμματα της βιομηχανίας και των νοικοκυριών και από υδατοκαλλιέργειες. Στο σχήμα 3.2 παρουσιάζονται οι κύριοι σκοποί των βιοκατεργασιών.



Σχήμα 3.2 Στόχος βιοκατεργασιών [28]

- Ζύμωση

Αφού τα διατροφικά απορρίμματα περιέχουν αξιοσημείωτες ποσότητες αμύλου, πρωτεΐνης και λιπιδίων, η ανάκτησή τους με σκοπό την παροχή άνθρακα, αζώτου και φωσφόρου στις βιοτεχνολογικές διαδικασίες είναι μια από τις εφαρμογές που έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στις μέρες μας. Η υδρόλυση των αποβλήτων τροφίμων με χημικές ή ενζυμικές μεθόδους ώστε να χρησιμοποιηθούν ως θρεπτική πηγή για μικροοργανισμούς αποτελεί μια υποσχόμενη προσέγγιση για την καθοδήγηση της παραγωγής διαφόρων χημικών και στοιχείων όπως και ενέργειας.

- Εκχύλιση

Η μοριακή μεταφορά κάτω από μια ορισμένη διαφορά στο χημικό δυναμικό είναι η υποκείμενη αρχή των διεργασιών εκχύλισης και οι ισορροπίες, το υλικό και τα ενεργειακά ισοζύγια είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση των ενώσεων από τα υλικά. Εκχύλιση με τη διάταξη Soxhlet, απόσταξη ατμού (steam distillation) και υδρο-απόσταξη (hydro-distillation) είναι οι κύριες εφαρμογές που χρησιμοποιούνται γενικά πολύ επιτυχώς στη βιομηχανία τροφίμων για αρκετό καιρό αν και έχουν κάποια βέβαια μειονεκτήματα όπως είναι η χρήση τοξικών και εύφλεκτων διαλυτών, κατανάλωση χρόνου και ενέργειας και η ανάγκη για περαιτέρω βήματα διαχωρισμού και καθαρισμού.

- Χημική μετατροπή

Η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη οι οποίες περιέχονται μέσα στη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα σε σημαντικές ποσότητες περιέχουν σάκχαρα C5 και C6 και η υδρόλυση αυτών των σακχάρων μπορεί να παράγει σημαντικά ενδιάμεσα προϊόντα όπως είναι οι ουσίες φουρανίου (HMF). Αυτά τα ενδιάμεσα προϊόντα μπορούν να παίξουν σημαντικό ρόλο στη παραγωγή υψηλής προστιθέμενης αξίας χημικών και βιοκαυσίμων [27].

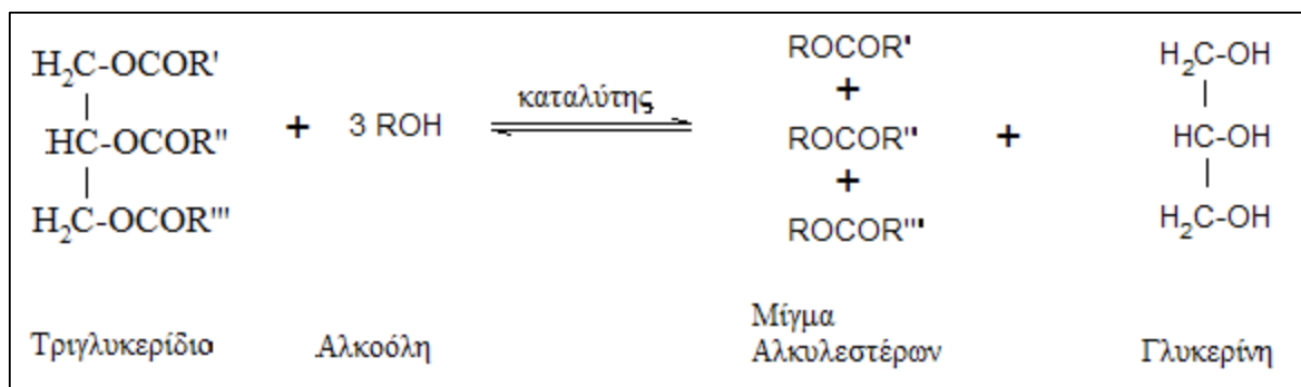
3.4 Παραγωγή Βιοντήζελ

3.4.1 Γενικά

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η αξιοποίηση των αποβλήτων φαγητών για τη παραγωγή βιοκαυσίμων αποτελεί μια πολύ σημαντική εφαρμογή στις μέρες μας. Στην παράγραφο αυτή θα αναλυθεί η παραγωγή βιοντήζελ που αποτελεί μεγάλη προτεραιότητα της βιομηχανίας. Ένα από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα είναι ότι οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται είναι φυσικές και

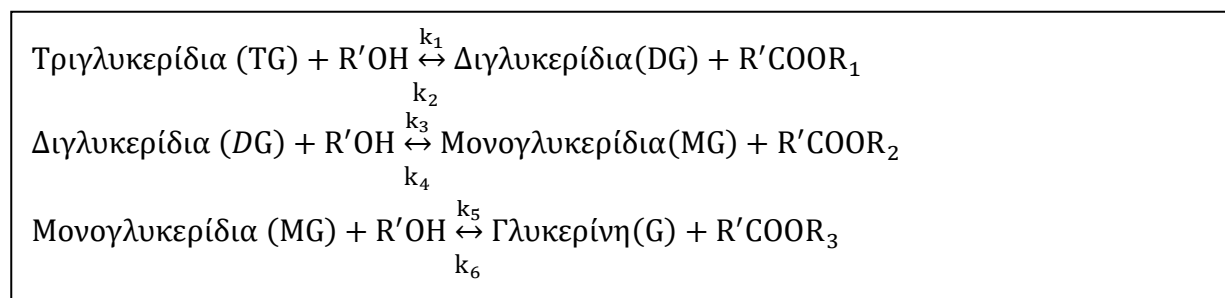
ανανεώσιμες. Συγκεκριμένα τα λάδια που προέρχονται από λαχανικά και ζωικά λίπη καθιστούν το βιοντήζελ που παράγεται βιοαποδομήσιμο και μη τοξικό.

Γενικά, η αντίδραση που λαμβάνει χώρα ονομάζεται μετεστεροποίηση. Κατά τη μετεστεροποίηση, τα τριγλυκερίδια αντιδρούν με μια αλκοόλη, συνήθως μεθανόλη ή αιθανόλη, και παράγονται εστέρες και γλυκερίνη όπως απεικονίζεται στο σχήμα 3.3. Η αντίδραση για να πραγματοποιηθεί απαιτεί την παρουσία καταλύτη. Ουσιαστικά η χημική σύνθεση του βιοντήζελ που παράγεται είναι οι εστέρες (FAME=fatty acid methyl esters).



Σχήμα 3.3 Μετεστεροποίηση τριγλυκεριδίων προς εστέρες και γλυκερίνη (Παραγωγή Βιοντήζελ) [30]

Η συνολική αντίδραση αποτελείται από τρία επιμέρους στάδια κατά τα οποία οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι αμφίδρομες. Στο πρώτο βήμα από τα τριγλυκερίδια παράγονται διγλυκερίδια. Στη συνέχεια από τα διγλυκερίδια λαμβάνονται μονογλυκερίδια και στο τελευταίο βήμα από τα μονογλυκερίδια λαμβάνεται γλυκερίνη. Σε κάθε βήμα παράγονται ταυτόχρονα και εστέρες. Τα παραπάνω περιγράφονται από το σχήμα 3.4. Η στοιχειομετρική σχέση μεταξύ αλκοόλης και ελαίου είναι 3:1. Ωστόσο, για την μετεστεροποίηση χρησιμοποιείται συνήθως περίσσεια αλκοόλης για να ληφθούν τα επιθυμητά προϊόντα [30].



Σχήμα 3.4 Τα τρία στάδια της μετεστεροποίησης [30]

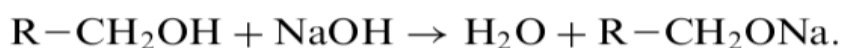
Οι πιο σχετικές παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της αντίδρασης αυτής είναι:

- Η θερμοκρασία αντίδρασης
- Η αναλογία αλκοόλης-ελαίου
- Η ποσότητα καταλύτη
- Η ένταση ανάδευσης
- Η πρώτη ύλη ελαίου και
- Ο καταλύτης [31].

3.4.2 Μέθοδοι μετεστεροποίησης

3.4.2.1 Αλκαλική μετεστεροποίηση

Για βασικό καταλύτη, υδροξείδιο του νατρίου ή του καλίου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί με μεθανόλη ή αιθανόλη κάθε είδος ελαίου. Για τη μέθοδο αυτή είναι καλύτερα να αντιδράσει πρώτα η αλκοόλη με τον καταλύτη όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5 ώστε να έχουμε μεγαλύτερη απόδοση.



Σχήμα 3.5 Αντίδραση της μεθανόλης με το καταλύτη (καυστικό νάτριο) [30]

Η πιο διαδεδομένη αναλογία αλκοόλης-ελαίου είναι 6:1 (μοριακή αναλογία). Η ποσότητα καταλύτη προτείνεται από 0,5% έως 1% w/w [32], [33] ως προς την ποσότητα του ελαίου. Η πιο διαδεδομένη θερμοκρασία αντίδρασης είναι οι 60 °C. Ο λόγος που προτιμάται ο βασικός καταλύτης είναι ότι είναι πιο αποδοτικός, λιγότερο διαβρωτικός και φυσικά λιγότερο χρονοβόρος από τον όξινο και για αυτό προτιμάται στη βιομηχανία.

Στο σχήμα 3.6 απεικονίζονται οι κινητικές των τριών σταδίων της μετεστεροποίησης που έχουν μελετηθεί διεξοδικά από τους Freedman [34], Nouredдини και Zhu [35] και τον Darnoko και Cheryan [36].

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{TG}]}{dt} &= -k_1[\text{TG}][\text{A}] + k_2[\text{DG}][\text{A}] - k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 + k_8[\text{A}][\text{GL}]^3, \\
\frac{d[\text{DG}]}{dt} &= k_1[\text{TG}][\text{A}] - k_2[\text{DG}][\text{E}] - k_3[\text{DG}][\text{A}] + k_4[\text{MG}][\text{E}], \\
\frac{d[\text{MG}]}{dt} &= k_3[\text{DG}][\text{A}] - k_4[\text{MG}][\text{E}] - k_5[\text{MG}][\text{A}] + k_6[\text{E}][\text{GL}], \\
\frac{d[\text{TG}]}{dt} &= k_1[\text{TG}][\text{A}] - k_2[\text{DG}][\text{E}] + k_3[\text{DG}][\text{A}] - k_4[\text{MG}][\text{E}] \\
&\quad + k_5[\text{MG}][\text{A}] - k_6[\text{GL}][\text{E}] + k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 - k_8[\text{E}]^3[\text{GL}], \\
\frac{d[\text{TG}]}{dt} &= k_5[\text{ML}][\text{A}] - k_6[\text{GL}][\text{E}] + k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 - k_8[\text{GL}][\text{E}]^3, \\
\frac{d[\text{A}]}{dt} &= -\frac{d[\text{E}]}{dt}.
\end{aligned}$$

Σχήμα 3.6 Οι κινητικές για τα τρία στάδια της μετεστεροποίησης [30]

Να σημειωθεί ότι το A είναι η συγκέντρωση της αλκοόλης και το E η συγκέντρωση των εστέρων. Οι κινητικές παράμετροι υπολογίζονται βάση της παρακάτω εξίσωσης:

$$k(T) = AT^n \exp^{-E/RT}$$

Οι περιορισμοί αυτής της μεθόδου είναι κυρίως η ευαισθησία τόσο στη καθαρότητα των αντιδραστηρίων στα λιπαρά οξέα όσο και στη συγκέντρωση νερού.

Σε περίπτωση που υπάρχει αρκετή ποσότητα υγρασίας υπάρχει ο κίνδυνος του σχηματισμού σαπουνιού αντί για το επιθυμητό προϊόν.

Αντίστοιχα, αν το ποσοστό των λιπαρών οξέων είναι μεγάλο (>2%) απαιτείται πρώτα μια προεπεξεργασία εστεροποίησης με θειικό οξύ και στη συνέχεια η κύρια αλκαλική μετεστεροποίηση [34].

3.4.2.2. Όξινη κατάλυση

Αυτός ο τρόπος αποτελεί τη δεύτερη συμβατική μέθοδο παραγωγής βιοντίζελ. Πρόκειται για αντίδραση των τριγλυκεριδίων με αλκοόλη άλλα παρουσία όξινου καταλύτη και συνήθως θειικού οξέος [35]. Αυτή η μέθοδος δίνει υψηλή απόδοση σε εστέρες αλλά ο ρυθμός αντίδρασης είναι πάρα πολύ αργός απαιτώντας χρονική διάρκεια, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, παραπάνω από μία μέρα.

Όσο μεγαλύτερη είναι η περίσσεια αλκοόλης τόσο μεγαλύτερη μετατροπή τριγλυκεριδίων μπορεί να επιτευχθεί αλλά γίνεται πιο δύσκολη η ανάκτηση της αλκοόλης από την γλυκερόλη. Για αυτό το λόγο πρέπει να γίνει προσεκτική επιλογή στην αναλογία αλκοόλης-ελαίου.

Μια συνήθης αναλογία αλκοόλης:ελαίου είναι 30:1. Ο τύπος της αλκοόλης είναι όμοιος με αυτόν που χρησιμοποιείται και στη βασική κατάλυση. Το ποσό του καταλύτη κυμαίνεται από 0.5-1 mol %. Η θερμοκρασία κυμαίνεται από 55 έως 80 °C. Η όξινη κατάλυση είναι ιδανική όταν το περιεχόμενο σε ελεύθερα λιπαρά οξέα είναι μεγάλο [37], [38].

3.4.2.3 Ενζυμική κατάλυση με λιπάση

Η λιπάση είναι ένα ένζυμο το οποίο καταλύει μερικές αντιδράσεις όπως είναι η υδρόλυση της γλυκερόλης καθώς και η αλκοόλυση της, αλλά ανακαλύφθηκε ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης για την μετεστεροποίηση και την εστεροποίηση αντίστοιχα. Η βιοσυμβατότητα, η βιοαποδομησιμότητα και η περιβαλλοντική αποδοχή της βιοτεχνολογικής διαδικασίας είναι οι επιθυμητές ιδιότητες ώστε να γίνει αποδεκτή η μέθοδος σε γεωργικές και ιατρικές εφαρμογές. Οι κυτταρικές αλλά και οι ενδοκυτταρικές λιπάσες είναι ικανές να καταλύσουν τη μετεστεροποίηση αποδοτικά.

Τα πλεονεκτήματα της χρήσης του ενζύμου της λιπάσης καταγράφονται παρακάτω:

- Πιθανότητα για επαναχρησιμοποίηση του σταθεροποιημένου υπολείμματος καθώς μπορεί να παραμείνει στον αντιδραστήρα όσο διατηρείται ενεργή η ροή.
- Η χρήση των ενζύμων μπορεί να γίνει σε μεγάλη συγκέντρωση στον αντιδραστήρα έχοντας έτσι μεγάλη ενεργότητα ως καταλύτες.
- Μεγάλη θερμική σταθερότητα του ενζύμου λόγω της φυσικής του κατάστασης.
- Ο διαχωρισμός του καταλύτη από το προϊόν είναι αρκετά εύκολος.

Αντίστοιχα, τα μειονεκτήματα της λιπάσης είναι:

- Μπορεί να χαθεί μέρος της αρχικής ενεργότητας του ενζύμου λόγω του όγκου του ελαίου.
- Η κατανομή του ενζύμου δεν είναι ομοιόμορφη
- Ο βιοκαταλύτης, δηλαδή η λιπάση είναι προφανώς πολύ πιο ακριβή από έναν φυσικό καταλύτη. [39]

3.4.2.4 Χρήση υπερκρίσιμων αλκοολών

Με τη χρήση υπερκρίσιμων αλκοολών, δηλαδή με τη χρήση αλκοολών σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες επιτυγχάνεται τόσο η μετεστεροποίηση των τριγλυκεριδίων όσο και η εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων. Μάλιστα από τα πειράματα του Kusdiana και Saka [40] προέκυψε ότι η εστεροποίηση πραγματοποιείται πιο γρήγορα. Η κινητική της αντίδρασης από τους ίδιους είναι η παρακάτω: [40]

$$\ln \frac{[uME, t]}{[uME, 0]} = kt$$

Όπου k : η κινητική σταθερά και

uME : το περιεχόμενο χωρίς τους εστέρες και τη γλυκερίνη

3.4.2.5 Σύγκριση των μεθόδων παραγωγής βιοντήζελ

Όπως συμπεραίνει κανείς κάθε μέθοδο έχει τα θετικά και τα αρνητικά της. Στο πίνακα 3.3 επισημαίνονται μερικά από τα κύρια χαρακτηριστικά για τη κάθε μέθοδο.

Πίνακας 3.3 Σύγκριση των διαφορετικών τεχνολογιών παραγωγής βιοντήζελ [31]

Μεταβλητή	Αλκαλική Κατάλυση	Όξινη Κατάλυση	Ενζυμική Κατάλυση (λιπάση)	Υπερκρίσιμη αλκοόλη
Θερμοκρασία Αντίδρασης (°C)	60-70	55-80	30-40	239-385
Ελεύθερα λιπαρά οξέα της πρώτης ύλης (FFA)	Σαπωνοποίηση	Εστέρες	Μεθυλεστέρες	Εστέρες
Υγρασία στη πρώτη ύλη	Παρεμβολή στην αντίδραση	Παρεμβολή στην αντίδραση	Καμία επιρροή	
Απόδοση Μεθυλεστέρων(βιοντήζελ)	Μέτρια	Μέτρια	Υψηλή	Καλή
Αναγέννηση γλυκερόλης	Δύσκολη	Δύσκολη	Εύκολη	

Καθαρότητα μεθυλεστέρων	Χρειάζεται επαναλαμβανόμενη πλύση	Χρειάζεται επαναλαμβανόμενη πλύση	Δεν χρειάζεται πλύση	
Κόστος παραγωγής καταλύτη	Χαμηλό	Χαμηλό	Μεγάλο	Μέτριο

Στη συνέχεια στο πίνακα 3.4 παρατίθενται μερικές πειραματικές δοκιμές που έχουν γίνει για τη παραγωγή βιοντήζελ με μετεστεροποίηση. Οι δοκιμές αυτές δεν έχουν γίνει αποκλειστικά σε έλαια και λίπη από διατροφικά απόβλητα αλλά στα έλαια και λίπη που προήλθαν από το οργανικό κλάσμα των αστικών στερεών αποβλήτων τα οποία αποτελούνται κυρίως από διατροφικά απόβλητα.

Πίνακας 3.4 Παραγωγή Βιοντήζελ από το οργανικό κλάσμα αστικών στερεών αποβλήτων

Διαλύτης	Καταλύτης	Θερμοκρασία(°C)	Χρόνος (h)	Απόδοση μετεστεροποίησης (%)	Απόδοση βιοντήζελ (g/100g οργανικού κλάσματος)	Πηγή
Μεθανόλη:oil(6:1)	NaOH 1%(w/w)	60-80	1	85	7.4	[50]
Μεθανόλη:oil(6:1)	NaOH 1% (w/w)	60	0.5	42.6	2.3	[51]
Μεθανόλη:oil(8:1)	H ₂ SO ₄ 1% (w/w)	65	2	80-90	22-29	[52]
Μεθανόλη:oil(6:1)	KOH 1.5% (w/w)	65	1	80-90	23.2	[52]
Μεθανόλη:oil(6:1)	H ₂ SO ₄ 5% (v/v)	80	3	97.8	4.5	[53]
Μεθανόλη:oil(8:1)	KOH 2% w/v	60	2	98.5	4.5	[53]
Μεθανόλη:oil(11:1)	H ₂ SO ₄ 2.5% w/w	60	2-3	86.6	32.3	[54]
Methanol:Mtbe:oil(30:6:1)	H ₂ SO ₄ 0.5% w/w	170	0.07	96.9	24.4	[55]
Μεθανόλη:oil(9:1)	Σταθεροποιημένο Novozyme 435, 15 % w/w	40	36	95.4	4.4	[56]
Μεθανόλη:oil(10:1)	KOH 5% w/w	60	2	100	20	[57]

Μεθανόλη:oil(5:1)	Novozyme 435, w/w	40	24	90	18	[57]
-------------------	----------------------	----	----	----	----	------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Εξαντλημένοι κόκκοι καφέ

4.1 Εισαγωγή

Σύμφωνα με πρόσφατες εκτιμήσεις από τον Εθνικό Οργανισμό Καφέ (ΕΟΚ), η παγκόσμια κατανάλωση καφέ το 2016 ξεπέρασε τα 9.3 δισεκατομμύρια κιλά παραμένοντας ένα από τα πιο εμπορικά προϊόντα σε όλο τον κόσμο. Ακόμα, συνεχίζουν να δημοσιεύονται μελέτες που υποστηρίζουν ότι η κατανάλωση καφέ δεν εμπεριέχει μεγάλο κίνδυνο για εμφάνιση καρκίνου και καρδιακών νοσημάτων. Σύμφωνα με αυτό η παγκόσμια κατανάλωση καφέ αναμένεται να αυξηθεί. Το γεγονός αυτό είναι αρκετά ανησυχητικό αν αναλογιστεί κανείς τις μεγάλες ποσότητες των αποβλήτων που προκύπτουν από τη βιομηχανία του καφέ, οι οποίες δεν αξιοποιούνται. Πιο αναλυτικά, κατά τη διαδικασία παρασκευής ενός ροφήματος καφέ γίνεται εκχύλιση. Το εκχύλισμα που προκύπτει περιλαμβάνει έναν πολύ μικρό αριθμό επιλεγμένων συστατικών, με αποτέλεσμα όλα τα υπόλοιπα να μένουν ανεκμετάλλευτα (υπολείμματα καφέ). Συνεπώς διαπιστώνεται ότι η βιομηχανία καφέ παράγει τεράστιες ποσότητες υπολειμμάτων καφέ. Σε αντίθεση με άλλα οργανικά απόβλητα, τα υπολείμματα καφέ περιέχουν συστατικά επιβλαβή για το περιβάλλον με αποτέλεσμα να καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ) αντί να χρησιμοποιούνται ως κομπόστ [41]. Επομένως, για περιβαλλοντικούς και οικονομικούς λόγους, απαιτείται η αναζήτηση εναλλακτικών μεθόδων. Τα υπολείμματα καφέ περιέχουν μεγάλες ποσότητες σακχάρων, ελαίων, αντιοξειδωτικών και άλλων συστατικών υψηλής αξίας, με αποτέλεσμα να αποτελούν πιθανή πηγή ενέργειας. Ερευνητές έχουν εξετάσει μερικούς τρόπους αξιοποίησης των υπολειμμάτων καφέ, ώστε να μειωθεί η ανεκμετάλλευτη ποσότητα που καταλήγει στους ΧΥΤΑ. Αρχικά, τα εκχυλίσματα σακχάρων και λαδιών μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή ανανεώσιμων βιοκαυσίμων. Επιπλέον, ο διαχωρισμός των φαινολικών και των αντιοξειδωτικών ουσιών μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή συμπληρωμάτων διατροφής [41].

4.2 Σύσταση

Όπως συμβαίνει και με τις περισσότερες βιολογικές τροφοδοσίες, η σύσταση των υπολειμμάτων καφέ ποικίλλει αρκετά και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η μέθοδος εκχύλισης, αλλά και ο τύπος του καφέ και οι συνθήκες που αναπτύσσεται. Το συστατικό με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα είναι οι πολυσακχαρίτες, κυρίως η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη, οι οποίοι συνολικά αποτελούν το 50% της ξηρής μάζας των υπολειμμάτων καφέ. Η μαννόζη, η γαλακτόζη και η αραβινόζη είναι τα βασικά σάκχαρα της ημικυτταρίνης, ενώ η γλυκόζη είναι το βασικό σάκχαρο της

κυτταρίνης. Μετά τους πολυσακχαρίτες ακολουθούν η λιγνίνη και οι πρωτεΐνες, τα οποία αποτελούν το 20% της ξηρής μάζας το καθένα. Επίσης, τα υπολείμματα καφέ περιέχουν σημαντική ποσότητα ελαίων (περίπου 15%), και μικρές ποσότητες φαινολικών συστατικών, ορυκτών, καφεΐνης και τανίνης [41].

4.3 Δυναμικό παραγωγής και τρόποι διαχείρισης

Ο καφές αποτελεί το δεύτερο πιο εμπορικό προϊόν παγκοσμίως μετά το πετρέλαιο. Αυτό γίνεται εύκολα αντιληπτό, αν σκεφτεί κανείς ότι καταναλώνονται περίπου μισό τρισεκατομμύριο κούπες καφέ ετησίως. Οι κόκκοι καφέ δε χρησιμοποιούνται μόνο για την παρασκευή του γνωστού σε όλους ροφήματος. Μπορούν να αξιοποιηθούν και σε αναψυκτικά όπως η κόκα-κόλα, σε φαρμακευτικά προϊόντα και σε κοσμήματα, λόγω της περιεχόμενης καφεΐνης. Η μεγαλύτερη δύναμη στην παραγωγή καφέ είναι η Βραζιλία, ενώ ακολουθούν το Βιετνάμ και η Κολομβία. Πιο αναλυτικά, το 2018 η Βραζιλία παρήγαγε 3,75 δισεκατομμύρια κιλά καφέ, το Βιετνάμ 1,8 δισεκατομμύρια κιλά καφέ και η Κολομβία 837 εκατομμύρια κιλά καφέ [42].

Όσον αφορά την κατανάλωση του καφέ, μέσω της οποίας προκύπτουν και τα υπολείμματα του καφέ, η Ευρώπη πρωταγωνιστεί, ενώ ακολουθούν η Ασία-Ωκεανία και η Βόρεια Αμερική. Αναλυτικότερα, στον παρακάτω πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την παγκόσμια κατανάλωση καφέ τα τελευταία χρόνια.

Πίνακας 4.1: Παγκόσμια κατανάλωση καφέ (σε δισεκατομμύρια κιλά) [42]

	2014-2015	2015-2016	2016-2017	2017-2018
Αφρική	0.643	0.657	0.646	0.654
Ασία-Ωκεανία	1.92	1.97	2.05	2.12
Κεντρική Αμερική και Μεξικό	0.314	0.318	0.31	0.315
Ευρώπη	3.06	3.13	3.12	3.18
Βόρεια Αμερική	1.66	1.74	1.77	1.8
Νότια Αμερική	1.5	1.52	1.57	1.62
Συνολικά	9.09	9.33	9.47	9.68

Από τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνουμε ότι η παγκόσμια κατανάλωση καφέ ανεβαίνει τα τελευταία χρόνια και οι ποσότητες που καταναλώνονται είναι πολύ μεγάλες. Για αυτό είναι αναγκαίο να αρχίσουν να εφαρμόζονται άμεσα οι τρόποι διαχείρισης των υπολειμμάτων καφέ και να εφευρεθούν και νέες μέθοδοι. Παρακάτω αναφέρονται μερικοί τρόποι αξιοποίησης των υπολειμμάτων καφέ [41]:

1) Ενέργεια

Από τα έλαια των υπολειμμάτων καφέ μπορεί να παραχθεί βιοντήζελ. Η παραγωγή βιοντήζελ κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό της συνολικής ενεργειακής αξιοποίησης των υπολειμμάτων καφέ. Αυτή η διαδικασία αποτελείται από δυο στάδια: αρχικά εκχύλιση των ελαίων και στη συνέχεια μετεστεροποίηση των ελαίων, όπου τα τριγλυκερίδια μετατρέπονται σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων, δηλαδή βιοντήζελ.

Εκτός από έλαια, τα υπολείμματα καφέ περιέχουν και μεγάλες πολυσακχαριτών, από τους οποίους παράγεται η βιοαιθανόλη. Οι πολυσακχαρίτες μετατρέπονται σε σάκχαρα μέσω όξινης ή ενζυμικής υδρόλυσης, αφού έχει προηγηθεί μια από τις μεθόδους προακατεργασίας. Ακολούθως, τα σάκχαρα μετατρέπονται σε βιοαιθανόλη μέσω της ζύμωσης. Η συγκεκριμένη διαδικασία θα αναλυθεί και παρακάτω.

Τα υπολείμματα καφέ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως στερεά καύσιμα, και κυρίως σε συνδυασμό με άλλες βιομάζες. Σε έρευνες που έχουν γίνει σχετικά με τη χρήση των υπολειμμάτων καφέ για ατμοπαραγωγή, βρέθηκε ότι τα ξηρά υπολείμματα καφέ έχουν μεγαλύτερη θερμική ενέργεια από τα pellets ξύλου. Ωστόσο, το μεγαλύτερο πρόβλημα είναι ότι εκπέμπουν υψηλές ποσότητες επικίνδυνων αερίων, και ειδικά οξειδίων του αζώτου. Η καλύτερη λύση είναι ο συνδυασμός των υπολειμμάτων καφέ με ένα είδος κάρβουνου από την Κίνα, ο οποίος δίνει εξαιρετικά ενεργειακά αποτελέσματα και δεν έχει υψηλές εκπομπές επικίνδυνων αερίων.

Δυο άλλες μέθοδοι παραγωγής ενέργειας από τα υπολείμματα καφέ είναι η υδροθερμική υγροποίηση και η πυρόλυση. Κατά την υδροθερμική υγροποίηση σπάνε οι αλυσίδες της δομής των βιοπολυμερών, που περιέχονται στα υπολείμματα καφέ, μέσω έκθεσης σε κάποιο διαλύτη και σε πολύ υψηλή θερμοκρασία και πίεση. Με αυτόν τον τρόπο η βιομάζα μετατρέπεται σε «αργό βιοέλαιο» χωρίς ξήρανση των υπολειμμάτων καφέ. Η πυρόλυση είναι μια άλλη μέθοδος παραγωγής «αργού βιοελαίου» μέσω θερμικής αποικοδόμησης της δομής διαφόρων υλικών που περιέχονται στα υπολείμματα καφέ.

Επιπλέον, είναι δυνατή η παραγωγή βιοαερίου και αερίου σύνθεσης από τα υπολείμματα καφέ. Η παραγωγή αυτών των δυο προϊόντων πραγματοποιείται είτε με χώνευση είτε με θερμική πυρόλυση. Μια μελέτη που έχει γίνει αφορά την παραγωγή βιοαερίου μέσω αναερόβιας χώνευσης υπολειμμάτων καφέ σε συνδυασμό με απορρίμματα τροφίμων.

2) Τρόφιμα και υγεία

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα υπολείμματα καφέ περιέχουν υψηλές ποσότητες αντιοξειδωτικών και φαινολικών συστατικών, όπως το χλωρογενικό οξύ, η καφεΐνη και τα φλαβονοειδή. Εξαιρετικά σημαντικό στάδιο για την αξιοποίηση αυτών των συστατικών αποτελεί ο διαχωρισμός τους, ο οποίος γίνεται μέσω εκχύλισης με τη βοήθεια αλκοολών, κυρίως μεθανόλης και αιθανόλης. Αφού, λοιπόν, διαχωριστούν οι αντιοξειδωτικές και οι φαινολικές ουσίες, έχουν μεγάλο εύρος εφαρμογών τόσο στον τομέα της υγείας όσο και σε αυτόν των τροφίμων. Καταρχάς, χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση του καρκίνου των κυττάρων. Ακόμα, η προσθήκη τους στο κρέας και σε άλλα τρόφιμα προσδίδει εξαιρετικές αντιοξειδωτικές ιδιότητες, ενώ παράλληλα μειώνει την ανάπτυξη παθογόνων μικροοργανισμών και κατ' επέκταση τη φθορά των τροφίμων. Επίσης, τα υπολείμματα καφέ είναι πλούσια σε ίνες και σε σημαντικά αμινοξέα, τα οποία είναι απαραίτητα για την υγεία του ανθρώπινου οργανισμού. Κατόπιν, βοηθούν στην αντιμετώπιση των φλεγμονών από τον οργανισμό.

Παρόλο ότι πολλά οργανικά απόβλητα χρησιμοποιούνται σαν κομπόστ ή σαν λίπασμα, τα υπολείμματα καφέ δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας στο έδαφος, επειδή είναι επιβλαβή για το περιβάλλον. Αυτό συμβαίνει λόγω του υψηλού λόγου άνθρακα/αζώτου, των φαινολικών συστατικών και της οξύτητας των υπολειμμάτων καφέ. Έτσι, τα υπολείμματα καφέ αναμιγνύονται με άλλες ουσίες, όπως η τύρφη, και το μίγμα που προκύπτει έχει ανάλογες ιδιότητες με αυτές των συμβατικών λιπασμάτων.

3) Υλικά

Μια άλλη εφαρμογή των υπολειμμάτων καφέ αποτελεί η χρήση τους ως υποβαθμισμένο πληρωτικό υλικό στις κατασκευαστικές εταιρείες. Πιο συγκεκριμένα, τα υπολείμματα καφέ αναμιγνύονται με απορρίμματα άλλων υλικών, όπως το ανακυκλώσιμο γυαλί, και έτσι παράγονται υλικά με υψηλή αντοχή στην πίεση, κατάλληλα για χρήση ως υποβαθμισμένα υλικά.

Επιπρόσθετα, έχουν γίνει έρευνες για την ενσωμάτωση των υπολειμμάτων καφέ σε σύνθετα υλικά, σε πολύ-υδροξυαλκανοικούς εστέρες και στην παραγωγή τούβλων. Τα υπολείμματα καφέ σε

συνδυασμό με υλικά όπως το πολυπροπυλένιο ή το πολυγαλακτικό οξύ δημιουργούν σύνθετα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες. Μια από αυτές είναι ότι τα σύνθετα υλικά που προκύπτουν δε διαπερνώνται εύκολα από το νερό. Ακόμα, με αφαίρεση των ελαίων από τα σύνθετα υλικά που προκύπτουν, βελτιώνεται η διεπιφανειακή συγκόλληση, αλλά και η θερμική και η μηχανική αντοχή τους. Ακόμα, τα έλαια και τα σάκχαρα των υπολειμμάτων καφέ χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα και με τη βοήθεια συγκεκριμένων μικροοργανισμών δημιουργούν τους πολύτιμους πολύ-υδροξυαλκανοικούς εστέρες. Αυτά τα υλικά είναι βιοδιασπώμενα και βοηθούν στην παραγωγή χρήσιμων βιοπολυμερών. Όσον αφορά την παρασκευή τούβλων, τα υπολείμματα καφέ χρησιμοποιούνται ως πρόσθετο, με σκοπό να βελτιώσουν την αντοχή στην πίεση των τούβλων. Παράλληλα, τα τούβλα που περιέχουν ως πρόσθετο υπολείμματα καφέ έχουν χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα και έτσι είναι καλύτερα θερμομονωτικά υλικά από ότι τα κανονικά τούβλα. Τέλος, τα υπολείμματα καφέ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως προσροφητικά υλικά ρυπογόνων ουσιών. Για παράδειγμα, προσροφητικά υλικά που προέρχονται από υπολείμματα καφέ αφαιρούν από το νερό μέταλλα όπως το αρσενικό, το χαλκό, το νικέλιο και το κάδμιο. [41]

4.4 Παραγωγή Βιοντήζελ

Για τη παραγωγή του βιοντήζελ έχει γίνει αναλυτική αναφορά στη παράγραφο 3.4. Ωστόσο, όσον αφορά τους εξαντλημένους κόκκους καφέ, πρόσφατα η προσοχή έχει στραφεί στη διεξαγωγή μετεστεροποίησης κατευθείαν στους εξαντλημένους κόκκους καφέ δίχως να έχει γίνει πρώτα εκχύλιση των ελαίων τους. Σύμφωνα με τους Jenkins et al.[74] ανάλογα με τη γεωγραφική προέλευση η σύσταση του καφέ αλλάζει με αποτέλεσμα να κρίνεται κάθε φορά η καταλληλότερη μέθοδος παραγωγής βιοντήζελ (μετεστεροποίηση, δύο βημάτων μετεστεροποίηση, μετεστεροποίηση στους κόκκους καφέ). Όταν χρησιμοποιείται κατάλληλα, η μέθοδος "in-situ transesterification" παράγει αποδόσεις και μετατροπές παρόμοιες με αυτές της μεθόδου των δύο βημάτων μετεστεροποίησης, δηλαδή από 12-20% και 80-99% αντίστοιχα [75], [76], [77]. Ωστόσο, σύμφωνα με τους N. Tuntiwattapanun et al [78] η δύο βημάτων διαδικασία απαιτεί 43% λιγότερη ενέργεια εξαιτίας της μεγάλης ενέργειας που χρειάζεται η ανάκτηση της μεθανόλης στην "in-situ transesterification". Αυτοί επίσης ανακάλυψαν ότι η εκχύλιση αντιοξειδοτικών στην "in-situ" διαδικασία παράγει βιοντήζελ με βελτιωμένη οξειδωτική σταθερότητα σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους (μετεστεροποίηση ενός βήματος, μετεστεροποίηση δύο βημάτων).

Στο πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 4.2) απεικονίζονται τα αποτελέσματα από κάποιες πειραματικές δοκιμές παραγωγή Βιοντήζελ.

Πίνακας 4.2 Πειραματικές δοκιμές παραγωγής βιοντήζελ από εξαντλημένους κόκκους καφέ

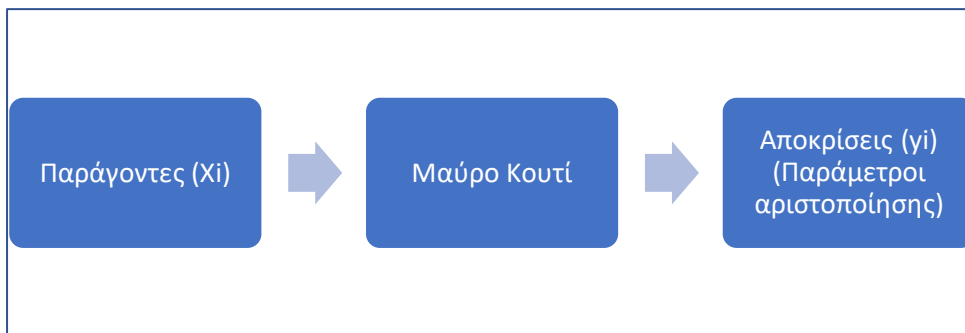
Μέθοδος	Μετατροπή	Πηγή
Βιοντήζελ από έλαια με υπερήχους	97%	[63]
Μετεστεροποίηση ενός βήματος	85.5%	[75]
Μετεστεροποίηση δύο βημάτων	99%	[75]
Μετεστεροποίηση δύο βημάτων (όξινη και αλκαλική, όξινη και ενζυμική)	<90%	[79]
In-situ μετεστεροποίηση	98.61%	[80]
In-situ μετεστεροποίηση	96%	[76]
In-situ μετεστεροποίηση	97.5±0.5%	[81]
In-situ μετεστεροποίηση	84.9%	[77]

Κεφάλαιο 5. Παραγοντικός Σχεδιασμός

5.1 Εισαγωγή

Σχεδιασμός ενός στατιστικού πειράματος, είναι η μέθοδος επιλογής του αριθμού των μετρήσεων (επί μέρους πειραμάτων) και των συνθηκών εκτέλεσης τους που είναι αναγκαία και ικανά για τη λύση του προβλήματος που έχει τεθεί με την απαιτούμενη ακρίβεια.

Το αντικείμενο της έρευνας απαιτεί ακριβή προσδιορισμό και γι' αυτό έχει υιοθετηθεί η αρχή του "μαύρου κουτιού" της Κυβερνητικής (Σχήμα 5.1). Ένας πειραματιστής προκειμένου να χρησιμοποιήσει μεθόδους σχεδιασμού πειραμάτων πρέπει να μπορεί να διαμορφώσει το πρόβλημα του σύμφωνα με αυτή την αρχή.



Σχήμα 5.1 Διάγραμμα μαύρου κουτιού της κυβερνητικής [43]

5.1.1 Βασικές αρχές και έννοιες για τον σχεδιασμό πειραμάτων

Ο στατιστικός σχεδιασμός πειραμάτων είναι μία επιβεβαιωμένη πλέον τεχνική που βρίσκει συνεχώς και μεγαλύτερη εφαρμογή τόσο στη βιομηχανική αριστοποίηση των διεργασιών όσο και σε κάθε ερευνητική πειραματική εργασία. Καθώς οι σημερινές ανάγκες της εφαρμοσμένης έρευνας πιέζουν για ολοένα και μεγαλύτερη ακρίβεια στα πειραματικά αποτελέσματα, όλο και περισσότεροι ερευνητές αναγνωρίζουν την βοήθεια που προσφέρει ένας πειραματικός σχεδιασμός.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι:

- Πρώτον ότι δίνει τις περισσότερες πληροφορίες, ανά πείραμα, από οποιαδήποτε μη σχεδιασμένη προσέγγιση. Όλοι οι ερευνητές που ασχολήθηκαν με τον στατιστικό σχεδιασμό ισχυρίζονται ότι αυτός ελαχιστοποιεί τον χρόνο της έρευνας και έχει μεγάλη αποτελεσματικότητα σε συστήματα που επηρεάζονται από πολλές μεταβλητές.
- Ένα δεύτερο όφελος είναι ότι η συλλογή και η ανάλυση των πληροφοριών που προκύπτουν από ένα στατιστικό σχεδιασμό πειραμάτων γίνεται με την πλέον οργανωμένη προσέγγιση

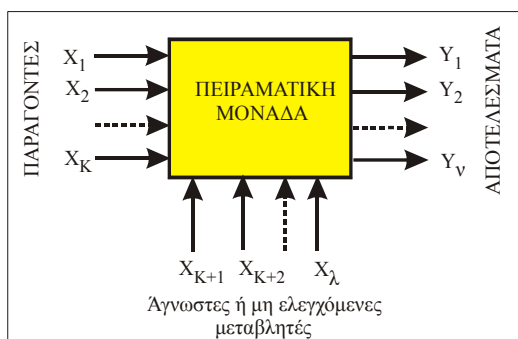
γι' αυτό και τα συμπεράσματα είναι σαφή και αξιόπιστα χωρίς να απαιτείται εκτενής στατιστική ανάλυση. Από την άλλη πλευρά, τα αποτελέσματα από μία τυχαία πειραματική προσέγγιση, δύσκολα μπορούν να ερμηνευτούν, πολλές φορές, ακόμα και από ειδικευμένους στατιστικούς.

- Ένα άλλο πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής, είναι ότι παρουσιάζόμενα τα αποτελέσματα ενός σχεδιασμού, μπορεί εύκολα ένας αναγνώστης να ελέγξει την αξιοπιστία τους εφαρμόζοντας κοινώς παραδεκτά κριτήρια ελέγχου.
- Μία τέταρτη ωφελιμότητα του σχεδιασμού είναι η δυνατότητα που μας παρέχει να υπολογίζουμε ποσοτικά τις αλληλοεπιδράσεις των πειραματικών μεταβλητών ώστε να οδηγήσει τον ερευνητή, με μεγαλύτερη ασφάλεια, σε προβλέψεις εκτός της περιοχής σχεδιασμού δηλαδή σε περιοχές που δεν καλύπτονται απευθείας από τα πειράματα.
- Τέλος το πιο σημαντικό κέρδος από την τεχνική του σχεδιασμού, είναι η δυνατότητα της απ' ευθείας εύρεσης της διεύθυνσης που πρέπει να ακολουθήσει ο ερευνητής στον πολυδιάστατο χώρο των πειραματικών μεταβλητών ώστε να προσεγγίσει το άριστο σημείο (μέγιστο ή ελάχιστο).

Η βασική ιδέα του σχεδιασμού των πειραμάτων στηρίζεται στο γεγονός ότι μπορούμε να αντικαταστήσουμε οποιοδήποτε φαινόμενο μ' ένα μαθηματικό μοντέλο, οπότε είναι πολύ πιο εύκολο να μελετηθεί και να διερευνηθεί το μοντέλο αυτό παρά απευθείας το φαινόμενο. Στην πραγματικότητα ποτέ δεν μπορεί να ταυτίζεται ένα φαινόμενο με το μοντέλο του το οποίο αποτελεί μία αφαίρεση ή απλοποίηση της πραγματικότητας. Το πρόβλημα όμως είναι να εκλέξουμε το κατάλληλο μοντέλο με τον κατάλληλο τρόπο ώστε η προσέγγιση της πραγματικότητας, στην πράξη, να γίνεται με ικανοποιητικό τρόπο

Ένα πείραμα αποτελεί μία δοκιμή. Ένα πείραμα αποτελείται από μία πειραματική μονάδα, μία σειρά μεταβλητών εισόδου και μία σειρά μεταβλητών εξόδου. Οι μεταβλητές εισόδου είναι παράμετροι που η μεταβολή των τιμών τους επηρεάζουν την έκβαση του αποτελέσματος και χωρίζονται σε δύο κατηγορίες τις παραμέτρους που μπορούν να προσδιοριστούν και να ελεγχθούν και ονομάζονται παράγοντες και τις παραμέτρους που είναι είτε άγνωστες είτε μη ελεγχόμενες. Οι παράγοντες παίρνουν καθορισμένες τιμές και μπορούν να παραμείνουν σταθερές, με κάποια διαδικασία ελέγχου, καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το σύνολο των διαφορετικών τιμών που μπορούν να πάρουν οι παράγοντες ονομάζεται πειραματική περιοχή. Η ανατομία ενός πειράματος φαίνεται στο Σχήμα 5.1. Η διεξαγωγή ενός πειράματος απαιτεί όλοι οι παράγοντες να λάβουν μία

καθορισμένη τιμή. Οι μεταβλητές εξόδου ενός πειράματος είναι μία σειρά αποτελεσμάτων (απαντήσεων) που προκύπτουν από την διεξαγωγή του πειράματος. Η μεταβλητή εξόδου που μας ενδιαφέρει να αριστοποιήσουμε προσδιορίζοντας τις κατάλληλες τιμές των παραγόντων, ονομάζεται παράμετρος αριστοποίησης. Η πειραματική μονάδα μπορεί να παρομοιαστεί μ' ένα «μαύρο κουτί» στο οποίο δεν μπορούμε να αναγνωρίσουμε τις άμεσες πραγματικές σχέσεις μεταξύ των επιδράσεων και των ανταποκρίσεων, αλλά μπορούμε να τις μετρήσουμε και να τις συσχετίσουμε με κάποια μαθηματικά μοντέλα. Ο πειραματικός σχεδιασμός αποτελείται από έναν αριθμό δοκιμών (πειραμάτων) που πραγματοποιούνται με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση των παραγόντων, σε μία πειραματική περιοχή τιμών, στις μεταβλητές εξόδου.



Εικόνα 5.2 Η ανατομία ενός πειράματος [43]

Δυστυχώς για τους ερευνητές, ένα πείραμα συμπεριλαμβάνει επίσης και μία σειρά αγνώστων ή μη ελεγχόμενων μεταβλητών που επίσης επιδρούν στο αποτέλεσμα. Αυτή η επίδραση είναι μία πηγή συστηματικών και τυχαίων σφαλμάτων και οι οποίες τείνουν να καλύψουν τις πραγματικές επιδράσεις των παραγόντων στο αποτέλεσμα. Παράδειγμα συστηματικών σφαλμάτων μπορεί να είναι: τα διαφορετικά όργανα μέτρησης της ίδιας παραμέτρου, οι μεταβολές στην πρώτη ύλη, οι αλλαγές των συνθηκών λειτουργίας ενώ μερικά τυχαία σφάλματα μπορεί να είναι τα σφάλματα μέτρησης του βάρους και ανάγνωσης του ίδιου οργάνου. Ένας καλός σχεδιασμός πρέπει να πάρει υπ' όψη του τέτοιες επιδράσεις ώστε να εκτιμηθεί η ικανότητα των συμπερασμάτων να μας οδηγήσουν στο επιθυμητό πειραματικό αποτέλεσμα.

5.1.2 Παράμετροι αριστοποίησης

Σε ένα σχεδιασμό αριστοποίησης, είναι πολύ σπουδαίο να προσδιορίσουμε τις μεταβλητές εξόδου που πρέπει να αριστοποιήσουμε. Ο τελικός σκοπός της έρευνας πρέπει να προσδιοριστεί πολύ καθαρά και σαν παραμέτρους αριστοποίησης καθορίζουμε τα χαρακτηριστικά του τελικού σκοπού

εκφρασμένα ποσοτικά. Είναι η αντίδραση της συμπεριφοράς του συστήματος στην δράση των παραγόντων. Η αντίδραση αυτή είναι συνήθως πολύπλευρη και μπορεί να εκφραστεί με πλήθος μορφών. Η εκλογή της μορφής που έχει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι μία πολύ δύσκολη και κρίσιμη φάση του σχεδιασμού και αποτελεί αυτό που λέμε έκφραση του τελικού σκοπού.

Χαρακτηρίζοντας μία μεταβλητή εξαγωγής σαν παράμετρο αριστοποίησης πρέπει να προσέξουμε ώστε να εκπληρώνει τις παρακάτω προϋποθέσεις:

1. Να είναι αποτελεσματική ως προς τον χαρακτηρισμό του επιδιωκόμενου τελικού σκοπού. Αυτή η αναγκαιότητα ταυτίζεται με την σαφήνεια προσδιορισμού του προβλήματος. Σύμφωνα με την ανάγκη αποτελεσματικότητας, μία παράμετρο αριστοποίησης, μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με την πορεία της έρευνας. Έτσι π.χ. ενώ ξεκινώντας μία έρευνα μπορεί να χρησιμοποιεί την παραγωγή του προϊόντος σαν παράμετρο αριστοποίησης, από κάποιο όμως σημείο και πέρα πιθανώς το ενδιαφέρον της αριστοποίησης μπορεί να μετατοπιστεί στην ποιότητα του προϊόντος. Δηλαδή υπάρχει μία δυναμική σχέση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν με τον επιδιωκόμενο σκοπό κατά την διάρκεια ενός πειραματικού σχεδιασμού.
2. Να έχει μία διεθνή υπόσταση δηλαδή να εκφράζεται σε μονάδες ή να μετράτε με μεθόδους διεθνώς παραδεκτές.
3. Να έχει ποσοτική έκφραση και μάλιστα να παρουσιάζεται με ένα απλό νούμερο. Όταν είναι δύσκολο να εκφραστεί ποσοτικά τότε πρέπει να χρησιμοποιήσουμε μία μέθοδο προσεγγιστικής κλίμακας.
4. Πρέπει να έχει «στατιστική αποτελεσματικότητα» δηλαδή πρέπει να εκλέξουμε μία παράμετρο αριστοποίησης που να προσδιορίζεται με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια.
5. Πρέπει να έχει μία φυσική οντότητα που να εκφράζεται απλά και να υπολογίζεται εύκολα. Πολλές φορές όταν μία παράμετρο αριστοποίησης, ενώ έχει απλή φυσική σημασία δεν έχει στατιστική αποτελεσματικότητα, τότε καταφεύγουμε σε τεχνικές μαθηματικού μετασχηματισμού της παραμέτρου όπως π.χ του τύπου $\eta\mu(Y)$ ή \sqrt{Y} όπου πλέον η διασπορά των τιμών της αποκτά μεγαλύτερη ομοιογένεια.
6. Να υπάρχει σε όλα τα στάδια του σχεδιασμού [43].

5.1.3 Παράγοντες σχεδιασμού

Μετά την επιλογή των παραγόντων αριστοποίησης, πρέπει να επιλέξουμε και όλους τους παράγοντες που γνωρίζουμε ότι επηρεάζουν την λύση του προβλήματος. Η παράλειψη ενός σημαντικού παράγοντα μπορεί να οδηγήσει σε τελείως λανθασμένα αποτελέσματα. Ένας παραλειπόμενος παράγοντας παίρνει τυχαίες τιμές ώστε αυξάνει το σφάλμα του πειράματος.

Αν όμως ο αριθμός των παραγόντων είναι πολύ μεγάλος τότε είναι απαραίτητο να καταφύγουμε σε μεθόδους εξάλειψης των μη σπουδαίων παραγόντων. Γενικά η επιτυχία της αριστοποίησης εξαρτάται από την επιτυχημένη επιλογή των παραγόντων.

Το πεδίο τιμών ενός παράγοντα μπορεί να είναι συνεχές ή ασυνεχές. Στα προβλήματα όμως του σχεδιασμού των πειραμάτων χρησιμοποιούμε πάντοτε ασυνεχές πεδίο τιμών. Έτσι για μερικούς παράγοντες που έχουν συνεχή περιοχή προσδιορισμού, όπως είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος, η ποσότητα κ.ά. εκλέγουμε, με μεγάλη προσοχή, ασυνεχή υποσύνολα επιπέδων. Στη πράξη το πεδίο τιμών των παραγόντων είναι περιορισμένο.

Οι παράγοντες διαχωρίζονται σε ποιοτικούς και ποσοτικούς. Αν και με την έννοια της ποιοτικής αντίληψης, στους ποιοτικούς παράγοντες δεν αντιστοιχεί μία αριθμητική κλίμακα, όμως είναι δυνατόν να δημιουργηθεί μία βολική κλίμακα αριθμητικής προτεραιότητας των ποιοτικών χαρακτηριστικών. Πολλές φορές τα όρια μεταξύ ποιοτικών και ποσοτικών παραγόντων είναι αρκετά συγκεχυμένο

Χαρακτηρίζοντας μία μεταβλητή εισαγωγής σαν παράγοντα πρέπει να προσέξουμε ώστε να εκπληρώνει τις παρακάτω προϋποθέσεις:

1. Πρέπει να μπορεί να ρυθμιστεί ώστε η τιμή του να διατηρείται σταθερή, καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος, στο επιθυμητό επίπεδο.
2. Πρέπει να είναι σαφής η μέθοδος μέτρησής του, το όργανο που θα χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση του καθώς επίσης και οι μονάδες που θα εκφράζεται. Όταν είναι δυνατόν να διευκρινιστούν όλα τα παραπάνω τότε ο παράγοντας αυτός λέγεται λειτουργικός.
3. Η μέτρηση του παράγοντα πρέπει να γίνεται με την μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια. Βέβαια αυτή η ακρίβεια εξαρτάται από την κάθε περίπτωση. Δεν έχει νόημα π.χ. σε εποχιακά πειράματα η μέτρηση του χρόνου με ακρίβεια δευτερολέπτου ασχέτως αν μπορεί αυτό να επιτευχθεί. Αν είναι δύσκολο να διατηρήσουμε τον παράγοντα σε σταθερό επίπεδο, κατά την διάρκεια του πειράματος, τότε πρέπει να καταφύγουμε σε ειδική ανάλυση που ονομάζεται συμβολική ανάλυση.

4. Ένας παράγοντας πρέπει να δρα απ' ευθείας στο αποτέλεσμα δηλαδή πρέπει να είναι σαφής. Είναι δύσκολο να ελέγξεις έναν παράγοντα που είναι συνάρτηση άλλου. Μερικές φορές όμως επιβάλλεται κάτι τέτοιο όπως π.χ. αν η θερμοκρασία μέσα σ' έναν αντιδραστήρα μεταβάλλεται γραμμικά τότε σαν παράγοντα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την κλίση ή την παράγωγο της ευθείας.
5. Η αρμονία των παραγόντων είναι μία άλλη αναγκαιότητα π.χ. δεν μπορούμε να δώσουμε τέτοιες τιμές σ' ένα πείραμα ώστε να γίνει έκρηξη στα όργανα και τις πειραματικές συσκευές. Η αρμονία επιτυγχάνεται με τον ξεκάθαρο προσδιορισμό του πεδίου τιμών των παραγόντων.
6. Επίσης πρέπει να εξασφαλίζεται η ανεξαρτησία των παραγόντων π.χ. σε ένα κλειστό θερμοδυναμικό σύστημα δεν μπορεί ταυτόχρονα να αποτελούν παράγοντες η πίεση, η θερμοκρασία και ο όγκος, εφ' όσον το ένα είναι συνάρτηση των άλλων δύο.

5.1.4 Μαθηματικά μοντέλα

Τα μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται συνήθως σε στατιστικές προσομοιώσεις διαφόρων φαινομένων είναι πολυώνυμα μέχρι δευτέρου βαθμού, για λόγους απλότητας των εξισώσεων και ικανοποιητικής προσέγγισης. Τα μοντέλα αυτά είναι:

- Μηδενικού Βαθμού: $y=b_0$
- Πρώτου Βαθμού: $y=b_0+\sum_i^K b_i x_i$
- Δευτέρου Βαθμού: $y=b_0+\sum_i^K b_i x_i+\sum_i^K \sum_i^K b_{ij} x_i x_j$

Οι συντελεστές των μοντέλων που πρέπει να προσδιορισθούν (άγνωστοι) είναι 1 στο μοντέλο μηδενικής τάξης (b_0) και $k+1$ στο πρώτης τάξης. Στο μοντέλο δεύτερης τάξης οι συντελεστές για προσδιορισμό είναι το άθροισμα αυτών του μοντέλου πρώτης τάξης, των αλληλεπιδράσεων και των τετραγωνικών όρων:

$$k + 1 + \frac{k!}{2!(k-2)!} + k = \frac{(k+1)(k+2)}{2} \quad (5.1)$$

5.1.4.1 Δυνατότητες

Το μοντέλο μηδενικού βαθμού δείχνει ότι οι παράγοντες δεν επηρεάζουν την παράμετρο αριστοποίησης, μια κατάσταση που δεν έχει νόημα, αφού σκοπός της έρευνας είναι να βρεθεί και να καθορισθεί ποσοτικά αυτή η επίδραση. Το μοντέλο αυτό είναι αποτέλεσμα συνήθως ενός κακού σχεδιασμού ή μιας κακής εκτέλεσης του πειράματος.

Το μοντέλο πρώτου βαθμού είναι χρήσιμο και εύχρηστο. Έχει μεγάλη αξιοπιστία μέσα στα όρια σχεδιασμού του, και γι' αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μοντέλο παρεμβολής, δεν μπορεί να δώσει καμία πρόβλεψη έξω απ' αυτά τα όρια. Χρησιμοποιείται για εντοπισμό του αρίστου με κίνηση κατά την παράγωγο.

Στη περίπτωση αδυναμίας αυτού του μοντέλου να περιγράψει το αντικείμενο της έρευνας, γίνεται νέος σχεδιασμός δεύτερης τάξης για την επίτευξη μοντέλου δεύτερου βαθμού. Οι προβλέψεις των σχεδιασμών δεύτερης τάξης συνήθως είναι αναξιόπιστες έξω από τα όρια σχεδιασμού, επειδή όμως είναι εξαιρετικά καλές μέσα σε αυτά τα όρια, σπάνια είναι απαραίτητο να εξετασθούν πολυώνυμα τρίτου ή ανωτέρου βαθμού.

5.1.4.2 Αποφάσεις πριν τον σχεδιασμό

Της πρώτης σειράς μετρήσεων προηγείται η φάση της λήψης ορισμένων μη τυποποιημένων αποφάσεων για την επιλογή της τοπικής περιοχής μεταβολής κάθε παράγοντα. Τα όρια των πεδίων ορισμού του συνόλου των παραγόντων προσδιορίζονται, είτε με αξιωματικούς περιορισμούς, είτε με τεχνικοοικονομικές θεωρήσεις. Ο καθορισμός των περιοχών αυτών σχετίζεται με την προσεκτική ανάλυση γνωστών πληροφοριών από τη βιβλιογραφία, ή από προκαταρκτικά πειράματα, για τις μεταβολές των παραγόντων και για την καμπυλότητα της επιφάνειας απόκρισης.

Η τοπική περιοχή εκτέλεσης ενός πειράματος επιλέγεται με τους προσδιορισμούς του βασικού επιπέδου και των διαστημάτων μεταβολής. Το βασικό (μηδενικό) επίπεδο είναι ένα πολυδιάστατο σημείο του χώρου των παραγόντων. Ο σχεδιασμός ενός πειράματος συνίσταται στην επιλογή πειραματικών σημείων που να είναι συμμετρικά ως προς το βασικό επίπεδο. Σαν βασικό επίπεδο επιλέγεται γενικά το καλύτερο σημείο της βιβλιογραφίας ή των προκαταρκτικών πειραμάτων.

Αφού έχουμε επιλέξει ένα σημείο σαν βασικό επίπεδο πρέπει να ορίσουμε μια υποπεριοχή γύρω από το βασικό επίπεδο και μάλιστα συμμετρικά, κατάλληλη ώστε η επιφάνεια του Y που περικλείεται στην υποπεριοχή αυτή να μπορεί να αντικατασταθεί με ένα γραμμικό μοντέλο. Η αποτυχία της σωστής επιλογής της υποπεριοχής αυτής μπορεί να μας αναγκάσει να ξαναγυρίσουμε μετά από τον σχεδιασμό ξανά από την αρχή.

Η υποπεριοχή αυτή έχει για κάθε περίπτωση ένα ανώτερο και ένα κατώτερο επίπεδο. Είναι απαραίτητο να κωδικοποιήσουμε τις τιμές που περικλείονται μέσα στην υποπεριοχή αυτή έτσι ώστε να απλοποιηθούν οι πράξεις μας. Το βασικό επίπεδο το αντιστοιχούμε με O το ανώτερο επίπεδο με

+1 και το κατώτερο με -1. Επομένως κάθε τιμή της υποπεριοχής ενός παράγοντα κωδικοποιείται με τον παρακάτω τύπο:

$$x_j = \frac{\bar{x}_j - x_{j0}}{J_j} \quad (5.2) \quad [43]$$

Όπου:

x_j = η κωδικοποιημένη τιμή του παράγοντα

\bar{x}_j = η φυσική τιμή του παράγοντα

x_{j0} = η φυσική τιμή του βασικού επιπέδου

J_j = το μέγεθος υποπεριοχής

j = ο αύξων αριθμός του παράγοντα.

5.2 Σχεδιασμοί πρώτης τάξης

5.2.1 Πλήρης παραγοντικός σχεδιασμός

Ένα πείραμα στο οποίο πραγματοποιούνται όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί λέγεται παραγοντικό πείραμα (ή πλήρες παραγοντικό πείραμα). Εάν ο αριθμός των παραγόντων είναι k και ο αριθμός των επιπέδων 2 , τότε το πλήθος των μετρήσεων θα είναι :

$$N=2^k$$

με συντεταγμένες, σε γεωμετρική παράσταση, τις κορυφές ενός υπερκύβου στο χώρο των k -διαστάσεων.

5.2.2 Μήτρες σχεδιασμού πειραμάτων

Οι συνθήκες ενός πειράματος μπορούν να γραφούν στη μορφή ενός πίνακα, του οποίου οι γραμμές να αντιστοιχούν σε διαφορετικές μετρήσεις και οι στήλες στις τιμές των παραγόντων. Τέτοιοι πίνακες ονομάζονται μήτρες σχεδιασμού πειραμάτων. Η μήτρα σχεδιασμού ενός 2^2 παραγοντικού πειράματος φαίνεται στο πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1 Μήτρα σχεδιασμού πειραμάτων για ένα 2^2 παραγοντικό πειράματος [43]

No Μέτρησης	X_1	X_2	X_1X_2
1	+1	+1	+1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	-1	-1	+1

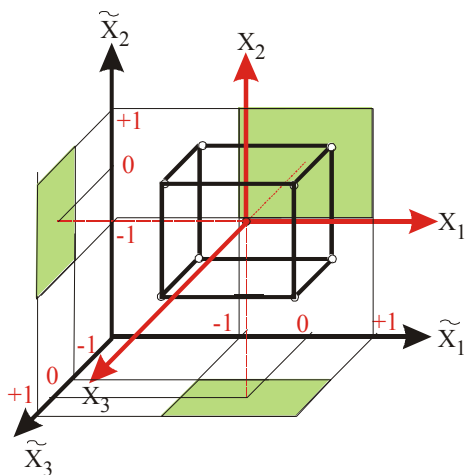
Στο πίνακα 5.1 οι τιμές +1 και -1 είναι οι κωδικοποιημένες τιμές των παραγόντων και οι συνδυασμοί αυτών των επιπέδων καθορίζουν τις συνθήκες εκτέλεσης κάθε πειράματος. Στο εξής, στους σχεδιασμούς πρώτης τάξης, οι τιμές αυτές αντικαθίστανται με + και - αντίστοιχα.

Η τελευταία στήλη του πίνακα 5.1 χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της αλληλεπίδρασης των δύο παραγόντων και προκύπτει σαν αλγεβρικό γινόμενο των αντίστοιχων στοιχείων των στηλών των παραγόντων.

Αντίστοιχα, η μήτρα και η γραφική παράσταση ενός παραγοντικού πειράματος 2^3 απεικονίζονται στο πίνακα 5.2 και στην εικόνα 5.2 αντίστοιχα.

Πίνακας 5.2 Μήτρα σχεδιασμού πειραμάτων για ένα 2^3 πείραμα [43]

No	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$
1	+	+	+	+	+	+	+
2	+	+	-	+	-	-	-
3	+	-	+	-	+	-	-
4	+	-	-	-	-	+	+
5	-	+	+	-	-	+	-
6	-	+	-	-	+	-	+
7	-	-	+	+	-	-	+
8	-	-	-	+	+	+	-



Σχήμα 5.3 Γεωμετρική εικόνα ενός 2^3 πειράματος [43]

Σαν στήλη υπολογισμού του όρου μηδενικού βαθμού (bo) θεωρείται γενικά μια στήλη με στοιχεία μόνο +1.

5.2.3 Ιδιότητες ενός παραγοντικού πειράματος

Οι ιδιότητες ενός παραγοντικού σχεδιασμού είναι :

- Συμμετρία ως προς το κέντρο του σχεδιασμού : $\sum_i^N x_{ji} = 0$
 Όπου: j= αριθμός του παράγοντα (1,2...,k) και
 i= αριθμός μέτρησης (1,2...,N)
- Κανονικότητα της μήτρας σχεδιασμού που εκφράζεται από τη σχέση : $\sum_i^N x_{ji}^2 = N$
 Αυτό είναι το αποτέλεσμα της χρησιμοποίησης κωδικοποιημένων τιμών (+1,-1) στη μήτρα σχεδιασμού.
- Ορθογωνικότητα της μήτρας σχεδιασμού που έχει σχέση με σύνθετες στήλες και πληρούνται με την ισχύ της εξίσωσης: $\sum_i^N x_{ji}x_{ui} = 0$
 Όπου: $j \neq u$ και $j,u=0,1,2,\dots,k$
- Περιστροφικότητα που προϋποθέτει ότι η ακρίβεια πρόβλεψης των τιμών της παραμέτρου αριστοποίησης είναι ίδια σε ίσες αποστάσεις από το κέντρο του σχεδιασμού και δεν εξαρτάται από την κατεύθυνση.

5.2.4 Βαθμοί ελευθερίας και αλληλεπιδράσεις.

Ο αριθμός των συντελεστών μηδενικού και πρώτου βαθμού που πρέπει να προσδιορισθούν σε ένα παραγοντικό μοντέλο πρώτης τάξης είναι k+1.

Η διαφορά μεταξύ του αριθμού των μετρήσεων και του αριθμού των συντελεστών (σταθερών) ενός μοντέλου ονομάζεται αριθμός των βαθμών ελευθερίας στη στατιστική, f :

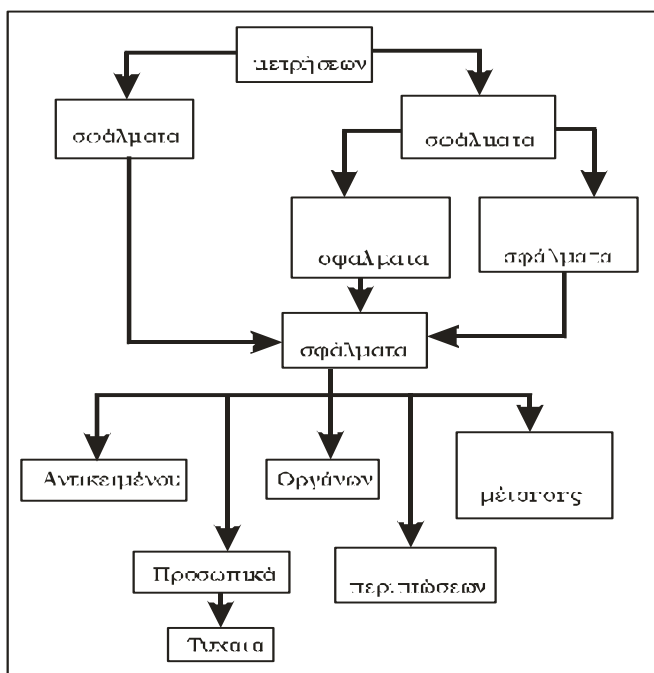
$$f = N - (k + 1)$$

Οι βαθμοί ελευθερίας ενός παραγοντικού πειράματος ισούται με το πλήθος των αλληλεπιδράσεων του πειράματος.

5.3 Εκτέλεση του πειράματος

5.3.1 Σφάλματα επαναλήψεων και διακύμανση της παραμέτρου αριστοποίησης

Το σφάλμα μιας μέτρησης είναι το άθροισμα μιας σειράς μερικών σφαλμάτων, όπως είναι τα σφάλματα στη σταθεροποίηση των παραγόντων, στη μέτρηση της παραμέτρου αριστοποίησης, σφάλματα που οφείλονται στη γήρανση της συσκευής ή μιας από τις πρώτες ύλες κ.α. Κάθε ένα από τα σφάλματα αυτά, επίσης, μπορεί να διαιρεθεί στα συστατικά του. Μια κατάταξη των σφαλμάτων δίνεται στην σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.4 Ανάλυση σφαλμάτων ενός πειράματος [43]

Τα σφάλματα διαιρούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα συστηματικά και τα τυχαία σφάλματα. Τα συστηματικά σφάλματα οφείλονται σε αιτίες που επενεργούν συνήθως προς μια ορισμένη κατεύθυνση. Πολύ συχνά αυτά τα σφάλματα μπορούν να μελετηθούν και να προσδιορισθούν ποσοτικά. Εάν τα συστηματικά σφάλματα οφείλονται σε εξωτερικές συνθήκες (μεταβολές της

θερμοκρασίας, στην ποιότητα της πρώτης ύλης κ.λ.π) είναι απαραίτητο να αντισταθμιστεί αυτή η επίδοση.

Τα τυχαία σφάλματα είναι αυτά που εμφανίζονται ακανόνιστα, των οποίων οι αιτίες είναι άγνωστες και τα οποία είναι αδύνατο να εκτιμηθούν από πριν.

Τα συστηματικά και τα τυχαία σφάλματα αποτελούνται από άλλα στοιχειώδη. Από αυτά, όσα οφείλονται σε σφάλματα συσκευών, μπορούν να μειωθούν σημαντικά με έλεγχο των συσκευών πριν την παρατήρηση, μερικές φορές κατά την παρατήρηση και χωρίς αμφιβολία μετά την παρατήρηση. Εμφανίζονται και σφάλματα κατά την εκτέλεση της παρατήρησης που μπορεί να οφείλονται σε μη ομοιόμορφη θέρμανση του συστήματος, σε διαφορετικούς τρόπους θέρμανσης κ.α. Σε επαναλήψεις των μετρήσεων, τέτοια σφάλματα μπορεί να έχουν σαν αποτέλεσμα μεγάλη διασπορά των πειραματικών σφαλμάτων.

Δεν επιτρέπεται να γίνονται αυθαίρετες διορθώσεις στις επαναλήψεις κάθε μέτρησης. Για την απαλλαγή των μετρήσεων από εσφαλμένες παρατηρήσεις χρησιμοποιείται το κριτήριο t του Student.

Σύμφωνα με αυτό το κριτήριο μια ύποπτη για μεγάλη απόκλιση επανάληψη συγκρίνεται με τη μέση τιμή και την τυπική απόκλιση των υπόλοιπων τιμών, σύμφωνα με τη παρακάτω εξίσωση:

$$t_{\text{exp}} = \frac{y_i - y_{\text{μέσο}}}{s_i} \quad (5.3)$$

Μία παρατήρηση απορρίπτεται, εάν η απόλυτη πειραματική τιμή t_{exp} είναι μεγαλύτερη από την τιμή του πίνακα Student t_{tab} για τον ίδιο βαθμό ελευθερίας και με στατιστική σημαντικότητα 95%. Αυτή η στατιστική σημαντικότητα είναι γενικά αποδεκτή για εργαστηριακά και βιομηχανικά χημικά πειράματα και με αυτή τη βάση γίνονται όλες οι στατιστικές εκτιμήσεις που ακολουθούν. Οι βαθμοί ελευθερίας των επαναλήψεων όπως σημειώθηκε και προηγουμένως ισούται με το πλήθος των επαναλήψεων μείον ένα.

Με τους ίδιους βαθμούς ελευθερίας εκτιμάται και η διακύμανση της παραμέτρου αριστοποίησης σύμφωνα με τη σχέση:

$$s_y^2 = \frac{\sum_i^n (y_i - y_{\text{μέσο}})^2}{n - 1} \quad (5.4)$$

Αυτή η σχέση είναι αρκετή για την περίπτωση της εκτίμησης του σφάλματος προσδιορισμού της παραμέτρου αριστοποίησης από ένα μόνο σημείο του χώρου των παραγόντων, π.χ από το κέντρο

του σχεδιασμού. Στην περίπτωση όμως, που υπάρχουν επαναλήψεις και στις μετρήσεις του σχεδιασμού, περίπτωση που είναι και προτιμότερη γιατί επισημαίνει έγκαιρα μεγάλα σφάλματα, η διακύμανση πρέπει να υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$s_y^2 = \frac{\sum_i^{nm} f_i s_i^2}{\sum_i^m f_i} \quad (5.5)$$

Όπου s_i^2 είναι κάθε μία από τις διακυμάνσεις του σχεδιασμού που χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της S_y^2 και f_i οι αντίστοιχοι βαθμοί ελευθερίας [43].

5.3.2 Έλεγχος ομοιογένειας διακυμάνσεων

Ο έλεγχος της ομοιογένειας των διακυμάνσεων γίνεται με τη βοήθεια διαφόρων στατιστικών κριτηρίων. Το απλούστερο απ'αυτά είναι ο λόγος F (λόγος του Fisher) που έχει σχεδιασθεί για τη σύγκριση δύο διακυμάνσεων. Ο λόγος F είναι ο λόγος της μεγαλύτερης διακύμανσης προς τη μικρότερη. Η τιμή που προκύπτει συγκρίνεται με την αντίστοιχη τιμή του πίνακα των λόγων Fisher. Εάν ο λόγος F που υπολογίζεται είναι μεγαλύτερος από την τιμή που δίνεται στον πίνακα για τους αντίστοιχους βαθμούς ελευθερίας και την επιθυμητή στατιστική σημαντικότητα, αυτό σημαίνει ότι οι διακυμάνσεις διαφέρουν σημαντικά, δηλαδή δεν είναι ομοιογενείς.

Εάν ο αριθμός των διακυμάνσεων που συγκρίνονται είναι μεγαλύτερος από δύο και μια διακύμανση είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τις άλλες μπορεί να χρησιμοποιηθεί το κριτήριο του Cochran. Αυτό είναι χρήσιμο σε περιπτώσεις που υπάρχει ο ίδιος αριθμός επαναλήψεων σε όλα τα σημεία. Το κριτήριο του Cochran είναι ο λόγος της μεγαλύτερης διακύμανσης προς το άθροισμα όλων των διακυμάνσεων:

$$G = \frac{S_{\max}^2}{\sum_i^N s_i^2} \quad (5.6)$$

Η υπόθεση της ομοιογένειας των διακυμάνσεων επιβεβαιώνεται, όταν η πειραματική τιμή του G δεν ξεπερνά την αντίστοιχη τιμή του πίνακα [43].

5.3.3 Αντιμετώπιση σφαλμάτων

Για την αντιμετώπιση των τυχαίων σφαλμάτων το κριτήριο του Student βοηθάει στην απόρριψη των πιο απίθανων (εσφαλμένων) τιμών. Αυτό σε συνδυασμό με την εκτέλεση νέων επαναλήψεων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση των τυχαίων σφαλμάτων.

Για τη μείωση της επίδρασης των συστηματικών σφαλμάτων που οφείλονται σε εξωτερικές συνθήκες, συνίσταται η τυχαία σειρά εκτέλεσης των μετρήσεων της μήτρας σχεδιασμού.

Η αντιμετώπιση λοιπόν των σφαλμάτων προσδιορισμού της παραμέτρου αριστοποίησης γίνεται κατά το σχήμα:

Σφάλματα	Αντιμετώπιση
Τυχαία →	Επαναλήψεις μετρήσεων
Συστηματικά →	Τυχαιοποίηση μετρήσεων

5.4 Επεξεργασία αποτελεσμάτων

5.4.1 Προϋποθέσεις

Οι προϋποθέσεις για να γίνει η επεξεργασία των αποτελεσμάτων είναι οι ακόλουθες:

- Η παράμετρος αριστοποίησης είναι μια τυχαία ποσότητα που υπακούει στο νόμο της κανονικής κατανομής.
- Η διακύμανση της παραμέτρου αριστοποίησης δεν εξαρτάται από την τιμή της (υπάρχει ομοιογένεια διακυμάνσεων)
- Οι τιμές των παραγόντων δεν είναι τυχαίες ποσότητες, δηλαδή η τοποθέτηση και σταθεροποίηση κάθε παράγοντα στο προκαθορισμένο επίπεδο είναι πιο ακριβείς από το σφάλμα αναπαραγωγής.

5.4.2 Υπολογισμός συντελεστών συνάρτησης απόκρισης

Για τον υπολογισμό των συντελεστών μιας συνάρτησης απόκρισης χρησιμοποιείται ανάλυση παλινδρόμησης (regression analysis). Εξετάζεται πρώτα η απλή περίπτωση ενός γραμμικού μοντέλου με ένα παράγοντα :

$$y = b_0 + b_1 x_1$$

Στόχος εδώ είναι ο προσδιορισμός των αγνώστων συντελεστών b_0 και b_1 μετά την εκτέλεση ενός στατιστικού πειράματος και με τη χρησιμοποίηση των αποτελεσμάτων του.

Εάν όλα τα πειραματικά σημεία βρισκόντουσαν πάνω στην ευθεία που εκφράζεται με την παραπάνω εξίσωση, τότε θα ίσχυε η ακόλουθη εξίσωση για κάθε ένα από αυτά:

$$y_i - b_0 - b_1 x_{1i} = 0$$

όπου, $i=1,2,\dots,N$ ο αριθμός κάθε μέτρησης. Σε αυτή την περίπτωση δεν θα υπήρχε πρόβλημα. Στην πράξη όμως αυτή η εξίσωση δεν ισχύει αλλά παίρνει τη μορφή:

$$y_i - b_0 - b_1 x_{1i} = \xi_i$$

όπου ξ_i είναι η διαφορά μεταξύ πειραματικής, y_i , και υπολογισμένης με την αρχική εξίσωση τιμής του, y_i^* .

$$\xi_i = y_i - y_i^*$$

Η ποσότητα ξ αναφέρεται συχνά σαν υπόλοιπο.

Για ελαχιστοποίηση των αποκλίσεων (υπολοίπων) η πιο διαδεδομένη, ευρείας εφαρμογής μέθοδος είναι αυτή των ελαχίστων τετραγώνων, όπως αναπτύχθηκε πριν από περισσότερα από 150 χρόνια από τους A. Legendre και K.Gauss, και αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται στη συνέχεια. Σύμφωνα με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων επιδιώκεται η ελαχιστοποίηση των τετραγώνων των υπολοίπων, δηλαδή:

$$\sum_i^N \xi_i^2 = \sum_i^N (y_i - b_0 - b_1 x_{1i})^2 = \min$$

Το ελάχιστο μιας συνάρτησης, εάν υπάρχει, βρίσκεται με το σύγχρονο μηδενισμό των μερικών παραγώγων ως προς κάθε άγνωστο, όπως είναι γνωστό. Στη περίπτωση μας:

$$\frac{\partial(\xi_i^2)}{\partial b_0} = \frac{\partial(\xi_i^2)}{\partial b_1} = 0$$

Από αυτές τις εξισώσεις προκύπτουν:

$$\begin{aligned} -2 \sum_i^N (y_i - b_0 - b_1 x_{1i}) &= 0 \\ -2 \sum_i^N (y_i - b_0 - b_1 x_{1i}) x_{1i} &= 0 \end{aligned}$$

Η ιδιότητα της συμμετρίας της μήτρας σχεδιασμού δίνει όμως:

$$\sum_i^N x_{1i} = 0$$

Οπότε οι προηγούμενες εξισώσεις γίνονται:

$$b_0 = \frac{\sum_i^N y_i}{N} \quad (5.7)$$

$$b_1 = \frac{\sum_i^N y_i x_{1i}}{\sum_i^N x_{1i}^2} \quad (5.8)$$

Ο προσδιορισμός των συντελεστών μιας γραμμικής συνάρτησης απόκρισης με k παράγοντες :

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k$$

Γίνεται με όμοιο τρόπο με την εφαρμογή πολλαπλής παλινδρόμησης.

Επομένως ακολουθώντας πάλι την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, επιδιώκεται η ελαχιστοποίηση των τετραγώνων των υπολοίπων:

$$\sum_i^N \xi_i^2 = \sum_i^N (y_i - b_0 - b_1 x_{1i} - \dots - b_k x_{ki})^2 = \min$$

Παίρνοντας k+1 μερικές παραγώγους ως προς τους αγνώστους $b_0, b_1, b_2, \dots, b_k$, εξισώνοντάς τις με μηδέν και ανακατατάσσοντας, προκύπτουν οι k+1 εξισώσεις πολλαπλής παλινδρόμησης από τις οποίες τελικά προκύπτει:

$$b_0 = \frac{\sum_i^N y_i}{N} \quad (5.7)$$

$$b_j = \frac{\sum_i^N y_i x_{ji}}{\sum_i^N x_{ji}^2} \quad (5.9)$$

Όπου $j=1,2,\dots,k$ ο αριθμός του παράγοντα. Στο σχεδιασμό πρώτης τάξης ισχύει επίσης η ιδιότητα της κανονικότητας της μήτρας σχεδιασμού, οπότε η εξίσωση (5.9) μετασχηματίζεται σε:

$$b_j = \frac{\sum_i^N y_i x_{ji}}{N} \quad (5.9)$$

Οι συντελεστές των αλληλεπιδράσεων υπολογίζονται με όμοιο τρόπο από τη σχέση:

$$b_{uj} = \frac{\sum_i^N y_i x_{ui} x_{ji}}{N} \quad (5.10)$$

Όπου $u,j=1,2,\dots$, είναι οι αριθμοί των παραγόντων ($u \neq j$).

5.4.3 Έλεγχος σημαντικότητας συντελεστών

Για τον έλεγχο σημαντικότητας των συντελεστών του μαθηματικού μοντέλου, υπολογίζονται πρώτα οι διακυμάνσεις των συντελεστών από τη σχέση:

$$s_{bj}^2 = \frac{s_y^2}{\sum_i^N x_{ji}^2} = \frac{s_y^2}{N} \quad (5.11)$$

Από την εξίσωση αυτή φαίνεται ότι σε μοντέλα πρώτης τάξης οι διακυμάνσεις όλων των συντελεστών είναι ίσες μεταξύ τους.

Το διάστημα εμπιστοσύνης με το οποίο θα συγκριθούν οι συντελεστές ώστε να ελεγχθεί η σημαντικότητα τους υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\Delta b_j = \pm t \cdot s_{bj} = \frac{t \cdot s_y}{\sqrt{N}} \quad (5.12)$$

Όπου t είναι η τιμή του πίνακα Student με στατιστική σημαντικότητα 95% και για τους βαθμούς ελευθερίας υπολογισμού της s_y .

Ένας συντελεστής είναι σημαντικός, εάν η απόλυτη τιμή του είναι μεγαλύτερη από το διάστημα εμπιστοσύνης του [43].

5.4.4 Έλεγχος επάρκειας μαθηματικού μοντέλου

Το άθροισμα των τετραγώνων των διαφορών των μέσων πειραματικών τιμών της παραμέτρου αριστοποίησης ($y_{i,μέσο}$) από τις αντίστοιχες υπολογισμένες τιμές με βάση το μαθηματικό μοντέλο που κατασκευάστηκε (y^*), δίνει το υπόλοιπο άθροισμα των τετραγώνων.

Ο λόγος του υπολοίπου του αθροίσματος τετραγώνων με τους βαθμούς ελευθερίας ενός πειράματος δίνει την διακύμανση υπολοίπων, ή διακύμανση επάρκειας (s_{ad}^2):

$$s_{ad}^2 = \frac{\sum_i^N n_i (y_{i,μέσο} - y^*)^2}{f} \quad (5.13)$$

Όπου: n_i = ο αριθμός επαναλήψεων στην i -στη σειρά της μήτρας σχεδιασμού πειραμάτων

F = βαθμοί ελευθερίας του σχεδιασμού

Για τον έλεγχο της επάρκειας ενός γραμμικού μαθηματικού μοντέλου χρησιμοποιείται το γνωστό κριτήριο του Fisher, όπου ο λόγος F στην περίπτωση αυτή είναι: [43]

$$F = \frac{s_{ad}^2}{s_y^2} \quad (5.14)$$

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη αξιοποίησης δύο διαφορετικών πρώτων υλών (οικιακών διατροφικών απορριμμάτων και εξαντλημένων κόκκων καφέ) προς την κατεύθυνση της παραγωγής βιοντήζελ. Πιο συγκεκριμένα μελετάται το ποσοστό των περιεχόμενων ελαίων που μπορεί να ανακτηθεί από αυτές και συνεπώς η δυναμικότητά τους στη παραγωγή βιοντήζελ. Εξετάζονται δύο διαφορετικοί διαλύτες, ένας πολικός (μεθανόλη) και ένας μη πολικός (εξάνιο), σχετικά με την απόδοση τους στην εκχύλιση ελαίων και λιπών των δύο πρώτων υλών καθώς και πως επηρεάζεται από την επίδραση δύο παραμέτρων (κύκλους Soxhlet και αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης). Τέλος, γίνεται μοντελοποίηση της σχέσης των δύο αυτών παραμέτρων με την απόδοση.



Εικόνα 6.1 Τέσσερα έλαια με το στερεό υπόλειμμα τους, δύο για κάθε πρώτη ύλη (ένα με εξάνιο και ένα με μεθανόλη) (πάνω τα δείγματα από καφέ, στα αριστερά χρήση εξανίου ως διαλύτη)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Πειραματική μεθοδολογία

7.1 Πρώτη ύλη

Οι δύο πρώτες ύλες που εξετάζονται στην παρούσα εργασία ως προς την απόδοσή τους για τη παραγωγή βιοντήζελ είναι τα οικιακά διατροφικά απορρίμματα (FW=Food Waste) τα οποία προέρχονται από παιδικό σταθμό στη Δροσιά, Αττικής καθώς και οι εξαντλημένοι κόκκοι καφέ (SCG=Spent Coffee Grounds) που προέρχονται από το κυλικείο της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, Ζωγράφου, Αττικής. Στην εικόνα 7.1 φαίνονται οι δύο πρώτες ύλες μετά την επεξεργασία απομάκρυνσης της υγρασίας.



Εικόνα 7.1 Αριστερά βρίσκονται οι εξαντλημένοι κόκκοι καφέ και δεξιά τα οικιακά διατροφικά απορρίμματα

7.2 Προκατεργασία

Οικιακά Διατροφικά Απορρίμματα - Food Waste:

Μετά τη μεταφορά τους στις εγκαταστάσεις του Ε.Μ.Π τα νωπά οικιακά βιοαπόβλητα τοποθετήθηκαν στο εμπορικό σύστημα αποκεντρωμένης ξήρανσης Gaia GC-100 (Εικόνα 7.2), όπου ξηράθηκαν.

Ο ξηραντήρας Gaia είναι ένα σύστημα μείωσης του όγκου των οργανικών απορριμμάτων και απορριμμάτων φαγητού σε ποσοστό που φτάνει μέχρι και το 90%. Γενικά, 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 [44].

Οι υδρατμοί που παράγονται από την θέρμανση αφού περάσουν από σύστημα δύο 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 9 kW/kg.

Πολύ σημαντικό λειτουργικό στοιχείο των ξηραντήρων Gaia είναι το γεγονός ότι είναι μοναδικά σε ανοχή συσκευασμένων απορριμμάτων. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, οποιοδήποτε μη οργανικό (π.χ πλαστικό ή αλουμίνιο) θρυμματίζεται επιτρέποντας στα οργανικά απορρίμματα να ξηραθούν, ενώ οι συσκευασίες παραμένουν διαθέσιμες για ανάκτηση μέσω μιας απλής μεθόδου διαλογής [44].



Εικόνα 7.2: Το ξηραντήριο Gaia GC-100 [44]

Τα προξηραμένα οικιακά βιοαπόβλητα που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία επιλέχθηκαν τυχαία. Στη συνέχεια, δείγμα από παρτίδες ομογενοποιήθηκε σε μύλο άλεσης (Εικόνα 7.3), της ιταλικής εταιρείας AMA, ο οποίος διαθέτει κόσκινο διαμέτρου 1,5mm με ταυτόχρονη επιπλέον χειρωνακτική διαλογή, προς αφαίρεση τυχόν προσμίξεων.



Εικόνα 7.3 :Μύλος άλεσης AMA

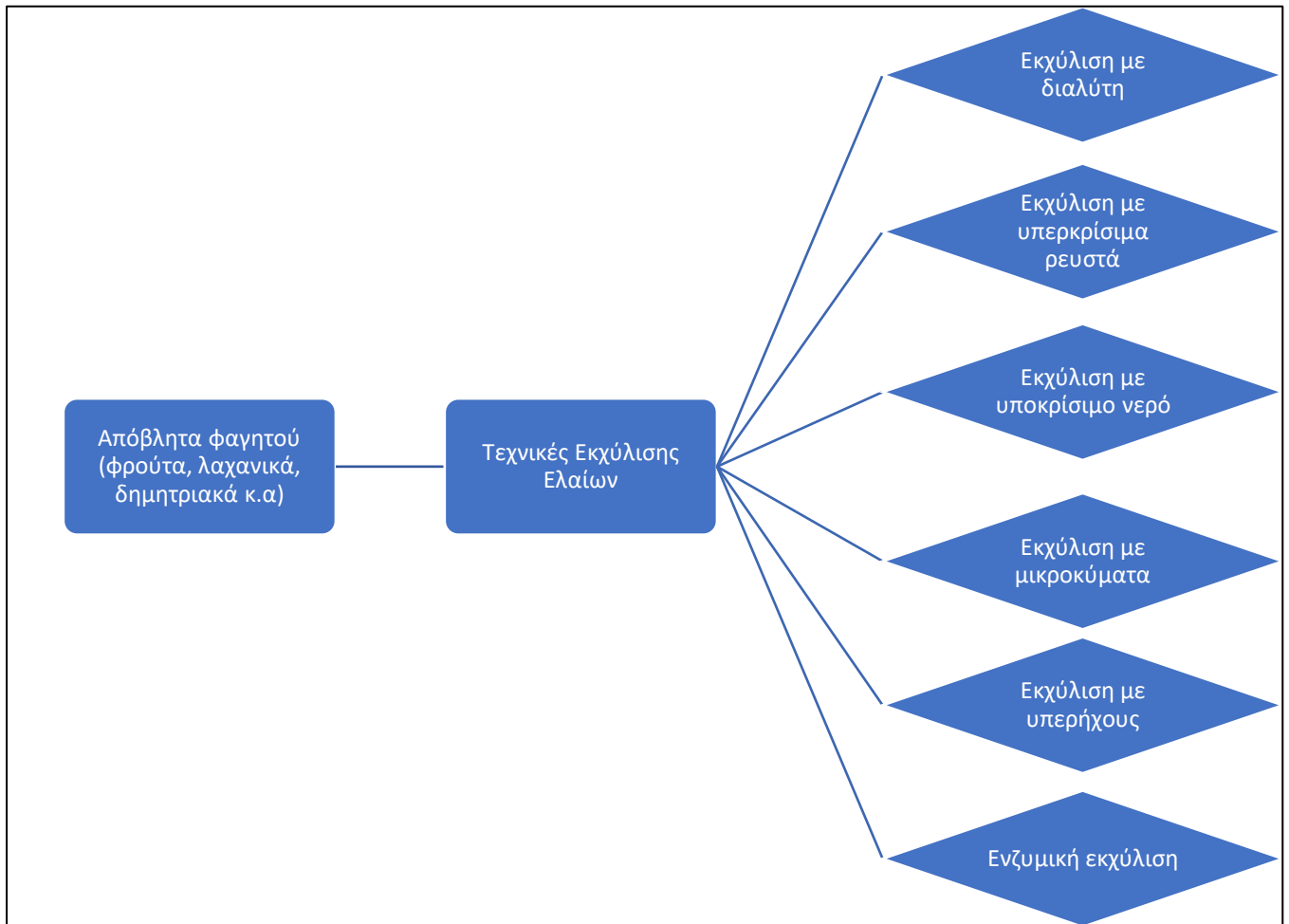
Στην συνέχεια διατηρήθηκαν αποθηκευμένα σε σακούλα. Προτού χρησιμοποιηθούν για την εκχύλιση των ελαίων και των λιπών τους τα απόβλητα ξηράθηκαν εκ νέου στους 55 °C για 24h ώστε να ελαχιστοποιηθεί η περιεχόμενη υγρασία τους.

Εξαντλημένοι κόκκοι καφέ (SCG):

Οι κόκκοι καφέ μετά την παραλαβή τους από το κυλικείο των Χημικών Μηχανικών και ύστερα από την καλή ανάμιξή τους, αφέθηκαν για 5 ώρες στους 105 °C. Η ανάμιξη είναι απαραίτητη και πολύ σημαντική καθώς ανάλογα με τη ποικιλία καφέ διαφέρει η περιεκτικότητα σε έλαια και λίπη. Επίσης, χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στη ποσότητα του καφέ που τοποθετείται για ξήρανση καθώς χρειάζεται κάθε φορά ένα λεπτό στρώμα. Αν το στρώμα είναι παχύ θα παραμείνει υγρασία μέσα στο καφέ και η εκχύλιση των ελαίων θα γίνει δύσκολη. Παράλληλα, θέλει προσοχή στην θερμοκρασία γιατί είναι πολύ εύκολο να καεί ο καφές κατά τη διάρκεια της ξήρανσης

7.3 Απομάκρυνση ελαίων και λιπών

Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 7.1 και αναπτύχθηκε εκτενώς και (υπάρχουν διάφορες μέθοδοι με τις οποίες μπορεί να εκχυλίσει κανείς τις επιθυμητές ενώσεις από την πρώτη ύλη.



Σχήμα 7.1 Μέθοδοι εκχύλισης διαφόρων συστατικών των οργανικών διατροφικών απορριμμάτων

Στη παρούσα εργασία μελετάται η εκχύλιση με τη μέθοδο της Soxhlet αλλά υπάρχουν μελέτες για εκχύλιση με υπέρηχους [62],[63], με υπερκρίσιμα [64],[65] ρευστά καθώς και με μικροκύματα [62],[66].

Η εκχύλιση με χρήση διαλύτη αποτελεί από τις πιο παλιές και γνωστές μεθόδους παραλαβής των επιθυμητών στοιχείων. Η επιλογή του διαλύτη στηρίζεται στα χαρακτηριστικά του διαλύτη, της πρώτης ύλης καθώς και στα συστατικά που θέλουμε να απομονώσουμε. Κυρίως χρησιμοποιούνται μη πολικοί διαλύτες με ισχυρή διαλυτική ικανότητα για παραλαβή λιπιδίων (έλαια και λίπη) και πολικοί διαλύτες με χαμηλή διαλυτική ισχύ για παραλαβή πρωτεϊνών, αμινοξέων και υδατανθράκων. Πολλές φορές χρησιμοποιείται συνδυασμός δύο διαλυτών, ενός πολικού και ενός μη πολικού διαλύτη, ώστε να επιτευχθεί η παραλαβή όλων των ειδών των λιπιδίων (πολικών και μη). Βέβαια, προτιμάται η χρήση ενός μόνο διαλύτη διότι η χρήση δύο καθιστά το διαχωρισμό και την ανάκτηση των διαλυτών αρκετά ακριβή και δύσκολη.

Οι διαλύτες που επιλέγονται συνήθως πρέπει να έχουν χαμηλό σημείο βρασμού ώστε να μπορούν να εξατμιστούν και άρα να ανακτηθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ιδανικά θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν λιγότερο τοξικοί και εύφλεκτοι τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση. Θα πρέπει να μπορούν να διεισδύσουν εύκολα στο δείγμα μας ενώ θα πρέπει να είναι σχετικά φθηνοί και μη υγροσκοπικοί.

Η διαλυτότητα των λιπιδίων εξαρτάται από το αν είναι πολικά ή μη. Τα λιπίδια με μικρές ή καθόλου πολικές ομάδες (τριγλυκερίδια, χοληστερολική εστέρες) είναι πολύ διαλυτά σε μη πολικούς διαλύτες όπως το εξάνιο καθώς και σε πιο πολικούς διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο αλλά μη διαλυτά σε πιο πολικούς διαλύτες όπως η μεθανόλη.

Για την απομάκρυνση των ελαίων και των λιπών επιλέχθηκε η διάταξη της Soxhlet και η μελέτη δύο διαφορετικών διαλυτών ξεχωριστά, ενός μη πολικού (εξάνιο) και ενός πολύ πολικού (μεθανόλη). Στην εικόνα 7.4 απεικονίζεται η διάταξη Soxhlet στήθηκε για το συγκεκριμένο πείραμα.



Εικόνα 7.4 Συμβατική διάταξη Soxhlet

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 7.4 έχουν στηθεί δύο διατάξεις Soxhlet οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους καθώς το νερό ψύξης της μιας συνεχίζει ως νερό ψύξης και για τη δεύτερη διάταξη. Αυτό έγινε αφού πρώτα ελέγχθηκε ότι το νερό ψύξης της δεύτερης διάταξης μπορεί να υγροποιήσει το διαλύτη προτού φτάσει στη κορυφή του ψυκτήρα. Μέσα διάταξη υπάρχει μια χαρτούσα η οποία περιέχει την πρώτη ύλη από την οποία θα γίνει η εκχύλιση. Η σφαιρική φιάλη περιέχει τον διαλύτη που έχει

επιλεγεί και είναι τοποθετημένη σε ένα μανδύα θέρμανσης. Στο πάνω μέρος της διάταξης υπάρχει ψυκτήρας από όπου περνάει νερό ως ψυκτικό μέσο του διαλύτη. Όσον αφορά τον τρόπο λειτουργίας της διάταξης αυτής είναι πολύ απλός. Ο μανδύας θερμαίνει το διαλύτη, εκείνος ανεβαίνει προς τον ψυκτήρα όπου ψύχεται και πέφτει μέσα στη χαρτούσα. Εκεί έρχεται σε επαφή με την πρώτη ύλη. Η στάθμη του διαλύτη με τα διαλυμένα έλαια και λίπη ανεβαίνει. Μόλις φτάσει ένα κρίσιμο επίπεδο, λόγω της αρχής των συγκοινωνούντων δοχείων, αρχίζει και αδειάζει. Στο σημείο αυτό θεωρείται πως έχει πραγματοποιηθεί ένας κύκλος Soxhlet. Ο διαλύτης που ανεβαίνει κάθε φορά είναι καθαρός γεγονός που καθιστά τη μέθοδο αυτή πολύ αποτελεσματική.

Μετά το πέρας του χρόνου που έχει οριστεί για την εκχύλιση των ελαίων στη Soxhlet ακολουθεί ο διαχωρισμός του διαλύτη από τα παραληφθέντα έλαια και τα λίπη. Αυτό γίνεται μέσω απόσταξης υπό περιστροφή και υπό κενό (vacuum rotary evaporator). Πρόκειται για μια απόσταξη που λόγω της περιστροφής και της εφαρμογής του κενού γίνεται πιο εύκολη και γρήγορη η ανάκτηση του διαλύτη. Με αυτό το τρόπο μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί ο διαλύτης έχοντας φυσικά υπολογίσιμες απώλειες λόγω της απορρόφησης διαλύτη από τη χαρτούσα και την πρώτη ύλη.

Στην εικόνα 7.5 απεικονίζονται τα δείγματα από τα στερεά υπολείμματα των εξαντλημένων κόκκων καφέ και των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων.



Εικόνα 7.5 Δείγματα στερεών υπολειμμάτων μετά την εκχύλιση των λιπών και των ελαίων τους.

7.4 Μέθοδοι ανάλυσης

Προσδιορισμός ολικών στερεών TS

Για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών TS ζυγίστηκε ποσότητα 10 g για κάθε δείγμα βιοαποβλήτου σε ζυγό ακριβείας τριών δεκαδικών ψηφίων. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένες κάψες πορσελάνης και μπήκαν σε φούρνο ξήρανσης στους 105°C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου, και ζυγίστηκαν ξανά. Στη παρακάτω εικόνα (Εικόνα 7.6) απεικονίζονται οι κάψες πορσελάνης με τα περιεχόμενα δείγματα:



Εικόνα 7.6: Κάψες πορσελάνης που περιέχουν δείγματα εξαντλημένου καφέ

Το ποσοστό των ολικών στερεών υπολογίζεται από το λόγο της τελικής μάζας προς την αρχική σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\%TS = (\text{τελική μάζα δείγματος} / \text{αρχική μάζα δείγματος}) * 100$$

Προσδιορισμός πτητικών στερεών VS

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου οργανικού φορτίου ενός στερεού δείγματος μέσω της καύσης του σε υψηλή θερμοκρασία για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε αναλύεται παρακάτω.

Αρχικά, ζυγίστηκε περίπου 0,5-1 g για κάθε δείγμα TS και αυτά τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένες κάψες. Μετά, τα δείγματα μπήκαν στο φούρνο στους 550 °C για 4 ώρες. Ο φούρνος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των πτητικών στερεών απεικονίζεται στη παρακάτω εικόνα (Εικόνα 7.7):



Εικόνα 7.7 Φούρνος μέτρησης πτητικών στερεών

Μετά το πέρας των 4 ωρών, οι κάψες αφήνονται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά, ώστε να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Τέλος ζυγίζονται ξανά οι κάψες μαζί με τα περιεχόμενα δείγματα.

Η εκτίμηση του περιεχόμενου οργανικού φορτίου έγινε με τον υπολογισμό της απώλειας βάρους πριν και μετά την εισαγωγή του δείγματος στο φούρνο. Κατά την καύση πραγματοποιείται οξείδωση των οργανικών ουσιών για αυτό και η απώλεια βάρους που υπολογίζεται αποτελεί στην ουσία μέτρο των οργανικών ουσιών που περιέχονται στα στερεά, παρόλο που κατά την καύση απομακρύνονται μερικές φορές και ορισμένα ανόργανα πτητικά συστατικά του δείγματος.

Ο υπολογισμός των πτητικών στερεών προκύπτει με βάση την αρχική και την τελική μάζα του ξηρού δείγματος και υπολογίζεται για όλα τα δείγματα όπως ακριβώς και με την υγρασία με βάση τη σχέση:

$$\% \kappa. \beta. VS = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \cdot 100$$

όπου:

m_i = αρχική μάζα ξηρού δείγματος

m_f = τελική μάζα μετά από 4 ώρες στους 550°C

Προσδιορισμός υδατοδιαλυτών στερεών WS

Για τον προσδιορισμό των ολικών υδατοδιαλυτών στερεών αρχικά λαμβάνονται 1,25 g από κάθε δείγμα TS. Αυτά τοποθετούνται μαζί με 50 ml απιονισμένου νερού σε γυάλινα μπουκαλάκια τα οποία σφραγίζονται. Στη συνέχεια, τα γυάλινα μπουκαλάκια τοποθετούνται στο ανακινούμενο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 50 °C και ταχύτητα ανάδευσης 130 rpm για 1 ώρα. Μετά το πέρας της 1 ώρας, τα δείγματα φυγοκεντρώνται για να συλλεχθεί η στερεή φάση. Η στερεή φάση των

δειγμάτων ζυγίζεται και τοποθετείται σε προζυγισμένες κάψες οι οποίες μπαίνουν στον φούρνο ξήρανσης στους 105°C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, τα δείγματα τοποθετούνται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά και ακολούθως ζυγίζονται.

Τα ολικά υδατοδιαλυτά στερεά υπολογίζονται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\%WS = ((\text{αρχική μάζα δείγματος} - \text{τελική μάζα δείγματος}) / (\text{αρχική μάζα δείγματος})) * 100$$

Προσδιορισμός κυτταρίνης

Η διαδικασία προσδιορισμού κυτταρίνης συνίσταται στην όξινη υδρόλυση του στερεού υπολείμματος που προέκυψε από τον προσδιορισμό των ολικών υδατοδιαλυτών στερεών. Περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

- Λαμβάνονται 300 mg από το κάθε δείγμα στερεού υπολείμματος που προέκυψε κατά τον προσδιορισμό WS και τοποθετούνται σε γυάλινα μπουκαλάκια. Εκεί προστίθενται 3 ml H₂SO₄ 72% w/w.
- Τα γυάλινα μπουκαλάκια σφραγίζονται και τοποθετούνται σε ανακινούμενο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 30°C και ταχύτητα ανάδευσης 150 rpm για 1 ώρα.
- Μετά το πέρας 1 ώρας προστίθενται σε κάθε μπουκαλάκι 84 ml απιονισμένου νερού και τα δείγματα τοποθετούνται στον αποστειρωτή ISOLAB Laborgerate GmbH Autoclave για μία ώρα και σε θερμοκρασία 121 °C. Στην εικόνα 7.8 φαίνεται ο αποστειρωτής:



Εικόνα 8.8: Κλίβανος αποστείρωσης ISOLAB Laborgerate GmbH Autoclave

- Μετά την αποστείρωση, τα δείγματα αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου και εν συνεχεία διηθούνται. Τα διηθήματα αποθηκεύονται σε falcon tubes των 50 ml, ενώ τα στερεά υπολείμματα σε πορσελάνινες κάψες.
- Από τα διηθήματα που προκύπτουν λαμβάνονται 20 ml από το καθένα και εξουδετερώνονται, υπό ανάδευση, με χρήση CaCO_3 έως ότου το pH να κυμαίνεται μεταξύ 5 και 5,5.
- Μετά την εξουδετέρωση τα δείγματα αφήνονται να ηρεμήσουν και συλλέγεται το υπερκείμενο υγρό μέσω φυγοκέντρησης.
- Το συλλεχθέν υπερκείμενο υγρό κάθε δείγματος αραιώνεται κατάλληλα και ακολουθεί η μέθοδος προσδιορισμού της ελεύθερης γλυκόζης GOD/PAP. Από το υπερκείμενο υγρό λαμβάνονται 100 ml τα οποία τοποθετούνται σε γυάλινα φιαλίδια στα οποία προστίθενται και 2 ml αντιδραστηρίου σακχάρου. Ακολούθως, τα φιαλίδια τοποθετούνται στο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 37 °C για 15 λεπτά. Τέλος, λαμβάνει χώρα φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 510 nm.

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

Πιο συγκεκριμένα:

$$\text{Total gluc} \left(\% \frac{w}{w} \right) = \frac{0,71 \cdot \text{ABS}_{\text{mean}} \cdot D \cdot 86,73 \cdot 10^{-3}}{\text{initial solid}} \cdot \frac{100}{0,897}$$

όπου:

ABS_{mean} : ο μέσος όρος απορρόφησης

D: Η αραιώση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα

86,73 (ml): προκαθορισμένη τιμή

Initial solid: η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης

0,897: συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της γλυκόζης

Τέλος, η ποσότητα της κυτταρίνης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Κυτταρίνη} \left(\% \frac{w}{w} \right) = \text{Total gluc} \left(\% \frac{w}{w} \right) \cdot 0,9$$

όπου: $0,9 = \frac{162}{180}$ = συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της γλυκόζης.

Προσδιορισμός ημικυτταρίνης

Από το υπερκείμενο υγρό που προέκυψε μετά την εξουδετέρωση κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης λαμβάνονται 0,5 ml από κάθε δείγμα και τοποθετούνται σε γυάλινα φιαλίδια. Σε αυτά προστίθενται 0,5 ml αντιδραστηρίου DNS και τα δείγματα αφήνονται σε βραστό νερό για 5 λεπτά. Μετά, προστίθενται 4 ml νερού στο καθένα και ακολουθεί φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 540 nm. Οι μετρούμενες απορροφήσεις εισάγονται στη κατασκευασμένη καμπύλη αναφοράς της ημικυτταρίνης και στη συνέχεια με βάση τις σχέσεις που ακολουθούν προσδιορίζεται η συγκέντρωση ημικυτταρίνης.

Αρχικά υπολογίζεται η απορρόφηση της ξυλόζης στα 540 nm:

$$ABS_{\chi\gamma\lambda} = ABS_{\eta\mu\kappa\upsilon\tau} - ((0,71 * ABS_{\kappa\upsilon\tau}) / 1,664), \text{ όπου:}$$

$ABS_{\chi\gamma\lambda}$: η απορρόφηση της ξυλόζης σε μήκος κύματος 540 nm

$ABS_{\eta\mu\kappa\upsilon\tau}$: ο μέσος όρος απορρόφησης της ημικυτταρίνης (η απορρόφηση που μετρήθηκε στο συγκεκριμένο στάδιο)

$ABS_{\kappa\upsilon\tau}$: ο μέσος όρος απορρόφησης της κυτταρίνης (όπως βρέθηκε κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης)

Κατόπιν, υπολογίζεται η συνολική περιεκτικότητα κατά βάρος ξυλόζης:

$$\text{Total xylose (\% w/w)} = (1,3861 * ABS_{\chi\gamma\lambda}) / 0,86$$

Όπου $ABS_{\chi\gamma\lambda}$: η απορρόφηση της ξυλόζης σε μήκος κύματος 540 nm

0,86: συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της ξυλόζης

Τέλος, η ποσότητα της ημικυτταρίνης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Ημικυτταρίνη (\% w/w)} = ((\text{total xylose}) * (132/150) * 0,08673 * (1/1000) * 100) / (\text{initial solid})$$

Όπου 132/150: συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της ξυλόζης

86,73 (ml): προκαθορισμένη τιμή

Initial solid: η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης

Προσδιορισμός λιγνίνης

- Διαλυτή λιγνίνη

Από το υπερκείμενο υγρό που προέκυψε μετά την εξουδετέρωση κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης λαμβάνονται 5 ml από κάθε δείγμα και στη συνέχεια τα δείγματα υφίστανται φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 320 nm.

Οι μετρούμενες απορροφήσεις εισάγονται στη κατασκευασμένη καμπύλη αναφοράς της λιγνίνης και στη συνέχεια με βάση τις σχέσεις που ακολουθούν προσδιορίζεται η συγκέντρωση λιγνίνης:

$$\text{Λιγνίνη (\% w/w)} = ((\text{ABS}_{\text{mean}} * D * 0,08673) / (\epsilon * \text{initial solid})) * 100,$$

Όπου ABS_{mean} : ο μέσος όρος απορρόφησης

D: Η αραίωση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα

86,73 (ml): προκαθορισμένη τιμή

initial solid: η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης

ϵ : σταθερά που εξαρτάται από το είδος της πρώτης ύλης.

- Μη διαλυτή λιγνίνη

Οι πορσελάνινες κάψες με τα στερεά υπολείμματα που έχουν προκύψει κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης τοποθετούνται στο φούρνο ξήρανσης στους 105 °C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών αφήνονται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά και κατόπιν ζυγίζονται. Στη συνέχεια, τοποθετούνται στο φούρνο στους 575 °C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών αφήνονται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά και ξανά ζυγίζονται. Από τη διαφορά των δυο μαζών που μετρήθηκαν προκύπτει το ποσοστό της μη διαλυτής λιγνίνης, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εξίσωση:

$$\% \text{ μη διαλυτής λιγνίνης} = ((m_{575} - m_{105}) / \text{initial solid}) * 100$$

όπου:

m_{575} : η μάζα του δείγματος που βγήκε από το φούρνο στους 575 °C

m_{105} : η μάζα του δείγματος που βγήκε από το φούρνο στους 105 °C

initial solid: η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: Πειραματικό πρωτόκολλο

8.1 Πειραματική διαδικασία

Πριν την έναρξη του κάθε πειράματος απομάκρυνσης και παραλαβής λιπών και ελαίων από την κάθε πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε, ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

1. Η προκατεργασία του δείγματος, δηλαδή η ξήρανση και η άλεση (στην περίπτωση του Food Waste), θεωρείται ως δεδομένο πως έχει γίνει για κάθε δείγμα προτού χρησιμοποιηθεί. Μετά από την τελευταία ξήρανση που έχουν υποστεί τα δείγματα φυλάσσονται σε αφυγραντήρα μέχρι να χρησιμοποιηθούν.
2. Κάθε χαρτούσα προτού χρησιμοποιηθεί καθαρίζεται και αφήνεται στο φούρνο στους 105 °C για 3h. Στην συνέχεια αφήνεται στον αφυγραντήρα για μισή ώρα και έπειτα ζυγίζεται.
3. Αφού ζυγιστεί η χαρτούσα, ζυγίζεται και προστίθεται η επιθυμητή ποσότητα πρώτης ύλης η οποία διατηρείται στον αφυγραντήρα.
4. Ζυγίζεται η μάζα της σφαιρικής φιάλης που θα χρησιμοποιηθεί καθώς επίσης και οι πυρήνες βρασμού (glass beads) που θα τοποθετηθούν μέσα σε αυτήν. Οι πυρήνες βρασμού καθιστούν το βρασμό του διαλύτη πιο ήπιο.
5. Τοποθετείται η κατάλληλη ποσότητα διαλύτη και συναρμολογείτε-στήνεται η διάταξη.

Ανάλογα μετά τη λήξη του πειράματος ακολουθούνται τα εξής βήματα για καθένα από τα διαφορετικά προκύπτοντα κλάσματα:

A) Στερεό υπόλειμμα:

1. Η χαρτούσα με το στερεό υπόλειμμα τοποθετούνται στο φούρνο στους 105 °C για 3h.
2. Στη συνέχεια η χαρτούσα με το δείγμα αφήνονται στον αφυγραντήρα για μισή ώρα και έπειτα ζυγίζονται.
 - Ο λόγος που αφήνονται στον αφυγραντήρα πριν και μετά είναι για να εξαλειφθεί το σφάλμα που υπάρχει λόγω της υγρασίας, όσο αυτό είναι δυνατόν.
 - Έτσι υπολογίζεται η μάζα του στερεού υπολείμματος (defatted residue).

B) Λίπη και έλαια εκχύλισης:

1. Η σφαιρική φιάλη με το διαλύτη και το εκχύλισμα οδηγούνται σε έναν περιστροφικό εξατμιστήρα ώστε με την επιβολή κενού και περιστροφής να διαχωριστεί ο διαλύτης από το εκχύλισμα.

2. Μετά την όσο το δυνατόν υψηλότερης απόδοσης ανάκτησης διαλύτη, η σφαιρική φιάλη με τα έλαια και τα λίπη τοποθετείται σε φούρνο στους 105 °C για 3h για την περίπτωση του εξανίου. Για την περίπτωση της μεθανόλης η φιάλη αφήνεται στους 55 °C για 3h καθώς κατά την εκχύλιση η μεθανόλη εκχυλίζει και κάποια σάκχαρα τα οποία καίγονται στους 105 °C.
3. Στη συνέχεια η σφαιρική φιάλη απομακρύνεται από το φούρνο και τη ζυγίζεται άμεσα ώστε να υπολογιστεί η ακριβής ποσότητα του εκχυλίσματος.

8.2 Παραγοντικός σχεδιασμός πειραματικών δοκιμών

Όπως προαναφέρθηκε στόχος της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι τόσο η μελέτη της δυναμικότητας παραγωγής βιοντήζελ από τις πρώτες ύλες (οικιακά διατροφικά απορρίμματα τροφίμων, εξαντλημένοι κόκκοι καφέ) όσο και η βελτιστοποίηση της εκχύλισης των ελαίων και των λιπών με τη διάταξη Soxhlet. Για τη μελέτη λοιπόν της εκχύλισης με τη διάταξη Soxhlet επιλέχθηκε να σχεδιαστούν παραγοντικά πειράματα για την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων. Ο στόχος του παραγοντικού σχεδιασμού ήταν να προσδιοριστεί η επίδραση κάποιων βασικών παραμέτρων στην απόδοση της παραλαβής λιπών και ελαίων (<<παράμετρος αριστοποίησης>>) από τις δύο διαφορετικές πρώτες ύλες που μελετήθηκαν. Οι κύριες παράμετροι που σύμφωνα με τη βιβλιογραφία γενικά επηρεάζουν την απόδοση της παραλαβής των ελαίων και των λιπών είναι το είδος του διαλύτη, η αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης καθώς και ο αριθμός των κύκλων της Soxhlet. Οι παράμετροι αυτές καλούνται <<ρυθμιστικές παράμετροι>> του συστήματος [23,24]. Η επίδραση των ρυθμιστικών παραμέτρων στην παράμετρο αριστοποίησης εκτιμήθηκε μέσω ενός 2² παραγοντικού πειράματος. Γενικά, μέσω ενός 2ⁿ παραγοντικού πειράματος, οι ρυθμιστικές παράμετροι συσχετίζονται με την παράμετρο αριστοποίησης μέσω ενός κατάλληλου γραμμικού μοντέλου. Η σημαντικότητα των παραμέτρων αυτών μπορεί επίσης να εκτιμηθεί και να αξιολογηθεί. [23,24].

8.2.1 Παραγοντικός σχεδιασμός για οικιακά διατροφικά απορρίμματα

Το παραγοντικό πείραμα, λοιπόν, που πραγματοποιήθηκε ήταν ένα πείραμα της μορφής 2^k όπου k=2 (οι ρυθμιστικές παράμετροι). Ως ρυθμιστικές παράμετροι ορίστηκαν οι κύκλοι της Soxhlet και η αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης. Για το παραγοντικό σχεδιασμό όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 5 χρειάζεται να οριστεί το χαμηλότερο και το υψηλότερο επίπεδο καθώς και το κέντρο του πειράματος. Έτσι, τα επίπεδα των ρυθμιστικών παραμέτρων παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 8.1). Η πειραματική περιοχή του παραγοντικού σχεδιασμού είχε προκαθοριστεί με βάση

τη βιβλιογραφία [23,24]. Ο παραγοντικός αυτός σχεδιασμός ακολουθήθηκε και για τους δύο διαλύτες (εξάνιο και μεθανόλη).

Πίνακας 8.1 Ρυθμιστικές παράμετροι και τα επίπεδα τους κατά τον παραγοντικό σχεδιασμό των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων

Ρυθμιστική Παράμετρος	Χαμηλό επίπεδο (-1)	Υψηλό επίπεδο (+1)	Κέντρο (0)
Κύκλοι Soxhlet	6	20	13
Αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης	2	20	10

Στον 2² παραγοντικό σχεδιασμό, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις δοκιμές με δύο επαναλήψεις για τη κάθε μια. Τέσσερις επιπλέον επαναλήψεις πραγματοποιήθηκαν στο κέντρο του σχεδιασμού (επίπεδο 0) για στατιστικούς λόγους.

Ο πειραματικός σχεδιασμός παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 8.2):

Πίνακας 8.2 Πειραματικός σχεδιασμός οικιακών διατροφικών πειραμάτων

A/A	Κύκλοι Soxhlet	Αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης
1	6	2
2	6	2
3	20	20
4	20	20
5	6	20
6	6	20
7	20	2
8	20	2
9	13	10
10	13	10
11	13	10
12	13	10

8.2.2 Παραγοντικός σχεδιασμός για χρησιμοποιημένους κόκκους καφέ

Ο σχεδιασμός και η λογική είναι ανάλογη με αυτή για το Food Waste. Έτσι πιο συγκεκριμένα, ο πίνακας που ορίζει τις παραμέτρους του παραγοντικού πειράματος είναι ο παρακάτω (Πίνακας 8.3).

Πίνακας 8.3 Ρυθμιστικές παράμετροι και τα επίπεδα του παραγοντικού σχεδιασμού των εξαντλημένων κόκκων καφέ

Ρυθμιστική Παράμετρος	Χαμηλό επίπεδο (-1)	Υψηλό επίπεδο (+1)	Κέντρο (0)
Κύκλοι Soxhlet	6	20	13
Αναλογία διαύτη/πρώτης ύλης	4	20	10

Τα πειράματα που έλαβαν μέρος αντικατοπτρίζονται στο παρακάτω πίνακα (Πίνακας 8.4):

Πίνακας 8.4 Πειραματικός Σχεδιασμός (SCG)

A/A	Κύκλοι Soxhlet	Αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης
1	6	4
2	6	4
3	20	20
4	20	20
5	6	20
6	6	20
7	20	4
8	20	4
9	13	10
10	13	10
11	13	10
12	13	10

Κεφάλαιο 9: Πειραματικά αποτελέσματα

9.1 Οικιακά διατροφικά απορρίμματα

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αποθηκεύτηκαν αρκετά δείγματα από τα έλαια και λίπη καθώς και τα στερεά υπολείμματα των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων μετά την εκχύλιση. Στην εικόνα 9.1 απεικονίζονται τα έλαια και λίπη που εκχυλίστηκαν.



Εικόνα 9.1. Έλαια και λίπη από οικιακά διατροφικά απορρίμματα (Δύο πρώτες γραμμές με διαλύτη εξάνιο και η τρίτη γραμμή με διαλύτη μεθανόλη)

9.1.1 Χαρακτηρισμός οικιακών διατροφικών απορριμμάτων

Τα οικιακά βιοαπόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργαστηριακή έρευνα αναλύθηκαν με βάση τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά. Συγκεκριμένα, το pH, η υγρασία, τα πτητικά στερεά, ο ολικός άνθρακας, το ολικό άζωτο, οι πρωτεΐνες, τα λίπη και έλαια, τα ολικά διαλυτά στερεά και οι υδατάνθρακες αποτέλεσαν τις παραμέτρους ενδιαφέροντος για την εκπόνηση της εν λόγω έρευνας.

Η σύσταση των οικιακών βιοαποβλήτων, τα οποία αποτέλεσαν δείγμα των εργαστηριακών πειραμάτων της παρούσας έρευνας παρουσιάζεται στο Πίνακα 9.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 9.1 Φυσικά χαρακτηριστικά οικιακών διατροφικών απορριμμάτων

Παράμετρος	%w/w (ξηρής βάσης)
pH	4.88 ± 0.10
Υγρασία	8.4 ± 0.3
VS (πτητικά στερεά)	96.40 ± 2.6
TOC (ολικός άνθρακας)	53.36 ± 1.2
TN (ολικό άζωτο)	2.69 ± 0.03
Διατροφική Αξία	
Πρωτεΐνες	16.81 ± 0.18
Λίπη και έλαια	17.72 ± 1.5
Ολικά Διαλυτά Στερεά	38.64 ± 3.3
TRS	7.83 ± 0.9
Γλυκόζη	0.41 ± 0.08
Κυτταρίνη	10.53 ± 2.2
Ημικυτταρίνη	1.91 ± 0.65
Άμυλο	29.43 ± 0.3

Τα οικιακά βιοαπόβλητα παρουσιάζουν μεγάλες διαφοροποιήσεις όσον αφορά στη σύσταση τους. Οι Alamanou et al.(2015) [46] και Matsakas et al.(2014) [47] χρησιμοποίησαν στις έρευνες τους οικιακά διατροφικά απορρίμματα με πολύ μικρότερη περιεκτικότητα σε ημικυτταρίνη, 7.55 ± 0.39 % w/w και καθόλου άμυλο σε σχέση με τη σύσταση των οικιακών βιοαποβλήτων της παρούσας έρευνας 11.91 ± 0.65 % w/w και 8.06 ± 0.30 % w/w αντίστοιχα. Οι Yan et al.(2011) [48] χρησιμοποίησαν διατροφικά απορρίμματα με εξαιρετικά υψηλή περιεκτικότητα σε άμυλο και πολύ μικρή σε κυτταρίνη, 63.87 ± 2.03 % w/w και 1.98 ± 0.36 % w/w αντίστοιχα.

9.1.2 Εκτίμηση δυναμικού παραγωγής βιοντήζελ

Δεδομένου ότι η περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων είναι 17.7% και λαμβάνοντας υπόψη ότι βιβλιογραφικά κατά τη μετατροπή και μετεστεροποίηση των

λιπών και ελαίων σε βιοντήζελ η απόδοση είναι 1 προς 1 (έλαια:βιοντήζελ) [49] το δυναμικό παραγωγής ελαίων και λιπών από Food Waste ανέρχεται σε 177 g βιοντήζελ ανά kg προξηραμένου οικιακού απόβλητου.

9.1.3 Χαρακτηρισμός λιπών και ελαίων οικιακών διατροφικών απορριμμάτων

Για την εκτίμηση της σύστασης των ελαίων των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων, συλλέχθηκαν μέσω εκχύλισης με εξάνιο περίπου 120-150 mL λίπη και έλαια προερχόμενα από περίπου 2kg οικιακά διατροφικά απορρίμματα και στάλθηκαν σε εργαστήριο που διαθέτει τον κατάλληλο εξοπλισμό για να πραγματοποιήσει αυτές τις μετρήσεις. Από τα αποτελέσματα του πίνακα 9.2 που δείχνει κάποια βασικά χαρακτηριστικά του ελαίου προκύπτει ότι τα διατροφικά οικιακά απορρίμματα έχουν οξύτητα 7.14%. Αυτό σημαίνει ότι τα έλαια αυτά πρέπει να υποστούν τη μετεστεροποίηση δύο βημάτων. Αρχικά, πρέπει να γίνει εστεροποίηση των ελεύθερων λιπαρών οξέων με προσθήκη οξέος και στη συνέχεια μετεστεροποίηση με τη χρήση βάσης. Αν γινόταν αλκαλική μετεστεροποίηση εξαρχής η σαπωνοποίηση θα ήταν αναπόφευκτη. Όσον αφορά την υγρασία είναι μέσα στα επιτρεπτά επίπεδα ώστε να αποφευχθεί η σαπωνοποίηση. Στον πίνακα 9.3 παρουσιάζεται η σύσταση του ελαίου σε FFA από την οποία προκύπτει ότι σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα υπάρχει το ολεϊκό οξύ (C18:1) με περιεκτικότητα 42.915% και ακολουθεί το λινολεϊκό οξύ (C18:2) με το παλμιτικό οξύ (C16:0) με περιεκτικότητες 19.76% και 19.69%

Πίνακας 9.2 Βασικά χαρακτηριστικά ελαίου από διατροφικά οικιακά απορρίμματα

	Διατροφικά Οικιακά Απορρίμματα
Οξύτητα, % w/w	7.14%
Υγρασία, ppm	129.87
Θείο, ppm	24.13

Πίνακας 9.3 Σύσταση των FFA του ελαίου από διατροφικά οικιακά απορρίμματα

C:D	Οικιακά διατροφικά απορρίμματα
C10:0	0.35
C12:0	0.975
C14:0	1.64
C14:1	0.47

C16:0	19.69
C16:1	2.43
C17:1	0.41
C18:0	7.43
C18:1	42.915
C18:2	19.76
C18:3	0.93
C20:0	0.37
C20:1	0.36
C22:0	0.17
C22:1	0.52
C24:0	0.35
C24:1	0.23
>C24	1

9.1.4 Αποτελέσματα παραγοντικού σχεδιασμού

Τα αποτελέσματα του παραγοντικού παρουσιάζονται στη συνέχεια ανά διαλύτη. Ο Πίνακας 9.4 παρουσιάζει τα πρωτογενή αποτελέσματα όπως είναι το στερεό υπόλειμμα που απέμεινε μετά την εκχύλιση καθώς και η απόδοση σε έλαια και λίπη που υπολογίζεται μέσω του στερεού αυτού υπολείμματος.

Πίνακας 9.4 Πρωτογενή αποτελέσματα εκχύλισης με εξάνιο σε οικιακά διατροφικά απορρίμματα

A/A	Κύκλοι Soxhlet	Αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης	Ποσότητα πρώτης ύλης (g)	Υπόλειμμα Στερεού μετά την Εκχύλιση (g)	Απόδοση ελαίου βάση του Στερεού Υπολείμματος (%)
1	6	2	84,99	75.74	10.87
2	6	2	85.02	76.27	10.29
3	20	20	14.99	12.10	19.29
4	20	20	15.02	12.68	15.58

5	6	20	14.99	12.16	18.90
6	6	20	15.09	12.84	14.94
7	20	2	85.00	72.59	14.60
8	20	2	84.99	72.16	15.09
9	13	10	29.99	25.54	14.86
10	13	10	30.01	25.55	14.77
11	13	10	30.02	25.42	15.31
12	13	10	30.15	25.76	14.5
13	Max Extraction (4h)		14.99	100	21.24

Αντίστοιχα ο Πίνακας 9.5 παρουσιάζει τα ίδια στοιχεία με τον αντίστοιχο πίνακα του πειράματος με χρήση εξανίου ως διαλύτη.

Πίνακας 9.5 Πρωτογενή αποτελέσματα εκχύλισης με μεθανόλη σε οικιακά διατροφικά πειράματα

A/A	Κύκλοι Soxhlet	Αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης	Ποσότητα πρώτης ύλης (g)	Υπόλειμμα Στερεού μετά την εκχύλιση (g)	Απόδοση ελαίου βάση το στερεό υπόλειμμα (%)
14	6	2	85.08	79.31	6.76
15	6	2	84.99	78.73	7.37
16	20	20	14.99	12.9	13.60
17	20	20	15.02	13.13	12.57
18	6	20	14.99	13.49	10.07
19	6	20	14.99	14.01	6.57
20	20	2	84.99	76.85	9.57
21	20	2	85.01	77.09	9.31
22	13	10	30.02	27.27	9.16
23	13	10	30.00	27.37	8.74
24	13	10	30.01	27.47	8.40
25	13	10	30.03	27.96	6.80
26	Max Extraction (4h)		14.96	11.69	21.8

9.2 Εξαντλημένοι κόκκοι καφέ

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αποθηκεύτηκαν αντίστοιχα με τα οικιακά διατροφικά απορρίμματα κρατήθηκαν κάποια από τα δείγματα των λιπών και των ελαίων. Στην εικόνα 9.2 απεικονίζονται τα έλαια και λίπη που εκχυλίστηκαν.



Εικόνα 9.2. Έλαια και λίπη από εξαντλημένους κόκκους καφέ (πάνω γραμμή με εξάνιο, κάτω γραμμή με μεθανόλη)

9.2.1 Χαρακτηρισμός εξαντλημένων κόκκων καφέ

Σε πρώτο στάδιο γίνεται χαρακτηρισμός της πρώτης ύλης. Ο χαρακτηρισμός αυτός περιλαμβάνει μετρήσεις ολικών στερεών (TS), υδατοδιαλυτών στερεών (WSS), πτητικών στερεών (VS) καθώς επίσης και κυτταρίνης, ημικυτταρίνης, διαλυτής και μη διαλυτής λιγνίνης. Η σύστασή του παρουσιάζεται στον ακόλουθο Πίνακα 9.6:

Πίνακας 9.6: Σύσταση εξαντλημένων κόκκων καφέ

Παράμετρος	%w/w (ξηρής βάσης)
Υδατοδιαλυτά στερεά (WSS)	19.96 ± 2.54
Πτητικά στερεά (VS)	98.99 ± 0.90
Κυτταρίνη	9.87 ± 0.15
Διαλυτή λιγνίνη (ASL)	0.02 ± 0.00
Μη διαλυτή λιγνίνη (AIL)	23.46 ± 0.31
Ημικυτταρίνη	8.4 ± 0.50
Λίπη και έλαια	12.89± 0.35

9.2.2 Εκτίμηση δυναμικού παραγωγής βιοντήζελ

Δεδομένου ότι η περιεκτικότητα σε έλαια των εξαντλημένων κόκκων καφέ είναι 12.89% και λαμβάνοντας υπόψη ότι βιβλιογραφικά κατά τη μετατροπή και μετεστεροποίηση των λιπών και ελαίων σε βιοντήζελ η απόδοση είναι 1 προς 1 (έλαια:βιοντήζελ) [49] το δυναμικό παραγωγής ελαίων και λιπών από SCG ανέρχεται σε 128.9 g βιοντήζελ ανά kg προξηραμένων εξαντλημένων κόκκων καφέ.

9.2.3 Χαρακτηρισμός λιπών και ελαίων εξαντλημένων κόκκων καφέ

Για την εκτίμηση της σύστασης των ελαίων των εξαντλημένων κόκκων καφέ, συλλέχθηκαν μέσω εκχύλισης με εξάνιο περίπου 120-150 mL λίπη και έλαια προερχόμενα από περίπου 2.5 kg εξαντλημένων κόκκων καφέ και στάλθηκαν σε εργαστήριο που διαθέτει τον κατάλληλο εξοπλισμό για να πραγματοποιήσει αυτές τις μετρήσεις. Από τα αποτελέσματα του πίνακα 9.7 των χαρακτηριστικών και συγκεκριμένα της οξύτητας προκύπτει ότι μπορεί να γίνει μετεστεροποίηση με ένα βήμα. Η υγρασία είναι σε ικανοποιητικά επίπεδα ώστε να μην υπάρχει ενδεχόμενο σαπωνοποίησης. Στο πίνακα 9.8 απεικονίζεται η σύσταση των ελεύθερων λιπαρών οξέων του ελαίου από την οποία προκύπτει ότι αποτελείται κυρίως από λινολεϊκό οξύ (C18:2) με περιεκτικότητα 42.33% και παλμιτικό οξύ (C16:0) με περιεκτικότητα 33.43%.

Πίνακας 9.7 Βασικά χαρακτηριστικά ελαίου από εξαντλημένους κόκκους καφέ

	Εξαντλημένοι κόκκοι καφέ
Οξύτητα, % w/w	1.65%
Υγρασία, ppm	124.54
Θείο, ppm	86.8

Πίνακας 9.8 Σύσταση ελαίου από εξαντλημένους κόκκους καφέ

C:D	Εξαντλημένοι κόκκοι καφέ
C10:0	0
C12:0	0
C14:0	0.075
C14:1	0.069
C16:0	33.43
C16:1	0.92
C17:1	0.216
C18:0	7.25
C18:1	9.7
C18:2	42.33
C18:3	1.047
C20:0	2.55
C20:1	0.36
C22:0	0.073
C22:1	0.29
C24:0	0.13
C24:1	0.56
>C24	1

9.2.4 Αποτελέσματα παραγοντικού σχεδιασμού

Ο Πίνακας 9.9 παρουσιάζει τα πρωτογενή αποτελέσματα όπως είναι το στερεό υπόλειμμα που απέμεινε μετά την εκχύλιση (Dry Defatted Solid) καθώς και η απόδοση σε έλαια και λίπη που υπολογίζεται μέσω του στερεού αυτού υπολείμματος.

Πίνακας 9.9 Πρωτογενή αποτελέσματα εκχύλισης με εξάνιο σε εξαντλημένους κόκκους καφέ

A/A	Κύκλοι Soxhlet	Αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης	Ποσότητα πρώτης ύλης (g)	Υπόλειμμα στερεού μετά την εκχύλιση (g)	Απόδοση ελαίου βάση το στερεό υπόλειμμα (%)
1	6	4	50.04	44.23	11.62
2	6	4	49.93	42.45	14.98
3	20	20	15.06	12.09	19.76
4	20	20	14.99	12.96	13.55
5	6	20	15.01	13.07	12.93
6	6	20	14.96	12,48	16.56
7	20	4	50.08	29.5	94.10
8	20	4	50.00	23.5	95.29
9	13	10	29.96	26.21	12.51
10	13	10	30.04	24.97	16.88
11	13	10	30.00	21.40	28.68
12	13	10	30.00	23.05	23.14
13	Max Extraction (4h)		15.01	12.86	14.34

Αντίστοιχα ο Πίνακας 9.10 παρουσιάζει το ποσοστό του παραλαμβανόμενου ελαίου καθώς και την απόδοση ως προς το συνολικά περιεχόμενο έλαιο για την περίπτωση χρήσης διαλύτη μεθανόλης

Πίνακας 9.10 Αποτελέσματα εκχύλισης με μεθανόλη σε εξαντλημένους κόκκους καφέ

A/A	Κύκλοι Soxhlet	Αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης	Ποσότητα πρώτης ύλης (g)	Υπόλειμμα Στερεού μετά την εκχύλιση (g)	Απόδοση ελαίου βάση το στερεό υπόλειμμα (%)
14	6	4	49.95	47.94	4.02
15	6	4	49.93	49.11	1.63
16	20	20	14.99	12.66	15.51
17	20	20	15.06	12.81	15.03
18	6	20	15.08	13.32	11.29
19	6	20	15.00	13.19	12.09

20	20	4	49.98	44.67	10.63
21	20	4	50.01	45.46	9.11
22	13	10	30.05	26.55	11.52
23	13	10	30.02	27.36	8.84
24	13	10	30.00	27.66	7.80
25	13	10	30.03	26.65	11.23
26	Max Extraction (4h)		14.99	12.51	16.50

Όπως επισημάνθηκε για το Food Waste έτσι και εδώ μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι ενώ το εξάνιο έχει συνήθως μεγαλύτερες αποδόσεις σε έλαια στις διάφορες δοκιμές η μέγιστη δυναμικότητα προκύπτει μεγαλύτερη για τη μεθανόλη και ο λόγος είναι ο ίδιος που αναφέρθηκε και παραπάνω, ότι δηλαδή η μεθανόλη όσο περνάει ο χρόνος διαλύει περισσότερες ενώσεις πέρα από τα τριγλυκερίδια).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: Επεξεργασία πειραματικών αποτελεσμάτων

10.1 Αποτελέσματα οικιακών διατροφικών απορριμμάτων με εξάνιο.

Η επεξεργασία των πρωτογενών αποτελεσμάτων του πίνακα 9.4 οδηγεί στα δευτερογενή και πιο σημαντικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα (πίνακας 10.1).

Πίνακας 10.1 Δευτερογενή αποτελέσματα εκχύλισης λιπών και ελαίων από οικιακά διατροφικά απορρίμματα με τη χρήση εξανίου ως διαλύτη

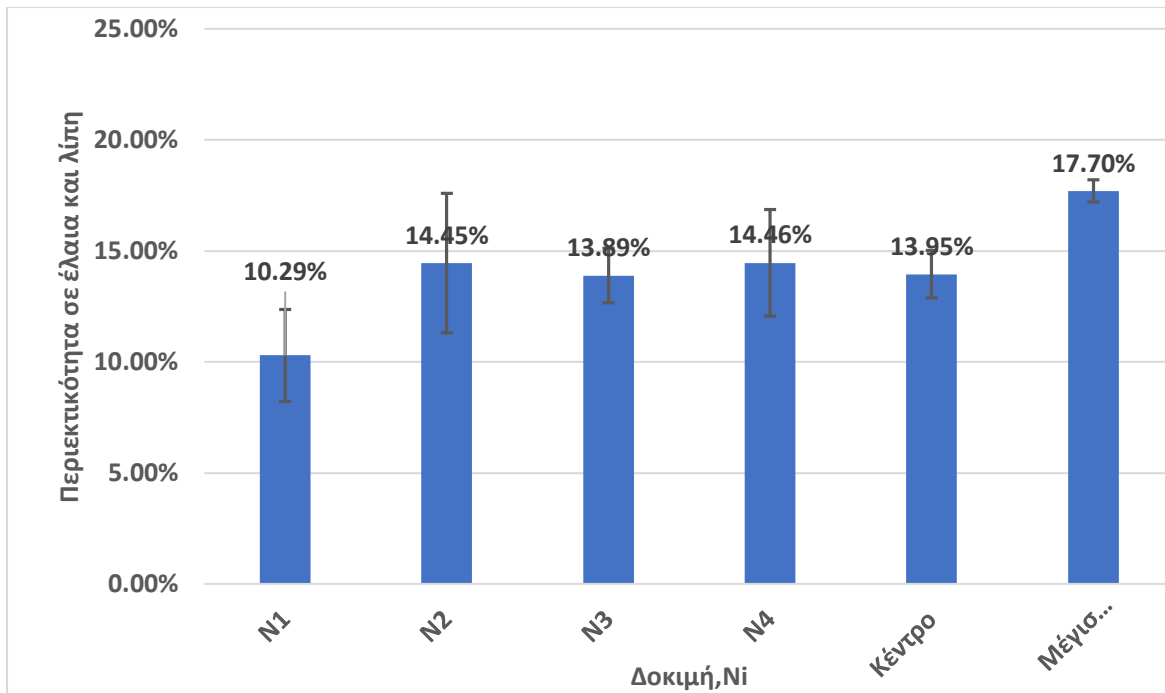
A/A	Κύκλοι Soxhlet	Αναλογία εξανίου/πρώτης ύλης	Παραλαμβανόμενα λίπη και έλαια (g ελαίου/100g πρώτης ύλης)	Απόδοση παραλαβής λιπών και ελαίων (%)
1	6	2	10.55	59.6
2	6	2	10.03	56.67
3	20	20	14.06	79.41
4	20	20	14.84	83.85
5	6	20	14.04	79.32
6	6	20	13.73	77.58
7	20	2	14.14	80.05
8	20	2	14.78	83.46
Κέντρο (επίπεδο 0)				
9	13	10	13.87	78.34
10	13	10	13.88	78.40
11	13	10	13.82	78.09
12	13	10	14.23	80.39
13	Περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια με βάση την πρότυπη μέθοδο		17.7	100

Με βάση τη πρότυπη μέθοδο διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα εργασία είναι 17.7%. Σύμφωνα με τους Miguel Carmona-Cabello et al. [52] οι περιεκτικότητα σε έλαια και λίπη διαφέρει ανάλογα

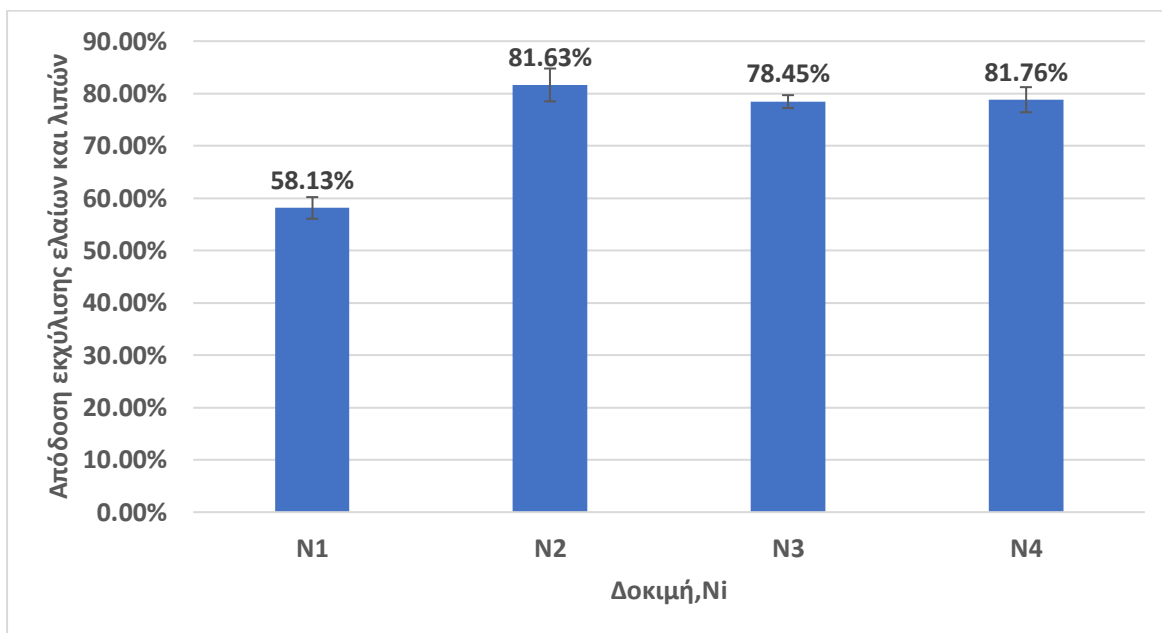
με τη προέλευση της πρώτης ύλης. Τα δείγματα που χρησιμοποίησαν αυτοί από τρία διαφορετικά εστιατόρια είχαν περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια 26.13 ± 2.29 , 33.24 ± 2.71 και 26.34 ± 1.30 αντίστοιχα. Τα οικιακά διατροφικά απορρίμματα πιθανόν να έχουν μικρότερη περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια καθώς όπως προαναφέρθηκε προέρχονται από παιδικό σταθμό, γεγονός που σημαίνει ότι η χρήση λιπαρών συστατικών πιθανόν να ήταν μειωμένη.

Όπως διαπιστώθηκε από τα πειραματικά αποτελέσματα η μέγιστη απόδοση εκχύλισης των λιπών και των ελαίων βρέθηκε ότι είναι 83.76%. Οι συνθήκες στις οποίες επιτεύχθηκε αυτή η απόδοση είναι 20 κύκλοι Soxhlet (περίπου 1 ώρα) και αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης ίση με 2. Πρόκειται για μια ικανοποιητικά μεγάλη απόδοση αν αναλογιστεί κανείς την έρευνα των Sipra Barik et al. [67] οι οποίοι χωρίς να αναφέρουν την αρχική περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια των αποβλήτων τροφίμων που χρησιμοποίησαν, με τη χρήση διαλύτη εξανίου, πραγματοποιώντας ξήρανση στους 105 °C και κάνοντας την εκχύλιση με τη μέθοδο της Soxhlet βρήκαν τη βέλτιστη απόδοση (99%) σε χρόνο 2 ώρες και αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης 2:1. Από το αποτέλεσμα αυτό θεωρείται πως το 83.76% περίπου σε μια ώρα είναι μια αρκετά καλή απόδοση.

Στο διάγραμμα 10.1 απεικονίζονται οι περιεκτικότητες σε έλαια και λίπη που βρέθηκαν σε κάθε πειραματική δοκιμή, η περιεκτικότητα του κέντρου του σχεδιασμού καθώς και η μέγιστη περιεκτικότητα των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων που βρέθηκε με βάση την πρότυπη μέθοδο. Στο διάγραμμα 10.2 αποτυπώνονται οι αποδόσεις εκχύλισης κάθε πειραματικής δοκιμής. Ως απόδοση ορίζεται ο λόγος της περιεκτικότητας σε έλαια και λίπη προς την μέγιστη περιεκτικότητα σε έλαια και λίπη των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων. Και στα δύο διαγράμματα αποτυπώνονται επίσης τα τυπικά σφάλματα κάθε μέτρησης.



Διάγραμμα 10.1. Μέση τιμή περιεκτικότητας σε έλαια και λίπη των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων για κάθε δοκιμή (συμπεριλαμβανόμενου του κέντρου και της μέγιστης περιεκτικότητας) με διαλύτη εξάνιο.



Διάγραμμα 10.2. Απόδοση σε έλαια και λίπη των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων με εξάνιο σε κάθε δοκιμή

10.1.1 Υπολογισμός μέσων τιμών και του στατιστικού σφάλματος

Προτού αρχίσει η διαδικασία εύρεσης του μοντέλου της πειραματικής διαδικασίας πρέπει πρώτα να εκτιμηθεί το τυπικό σφάλμα των μετρήσεων καθώς επίσης και η ομοιογένεια των διακυμάνσεων των πειραματικών μετρήσεων.

Για να υπολογιστεί το τυπικό σφάλμα (s) πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η διασπορά (s_Y^2) των πειραματικών μας μετρήσεων. Η διασπορά υπολογίστηκε ποσοτικά βάση του πίνακα 10.2. Στον πίνακα 10.2 στη πρώτη στήλη απεικονίζεται ο αριθμός της κάθε επανάληψης. Στη δεύτερη στήλη απεικονίζονται οι μετρήσεις της απόδοσης για κάθε επανάληψη. Στη τρίτη στήλη παρουσιάζονται οι μέσες τιμές της απόδοσης κάθε δοκιμής ενώ στην τέταρτη στήλη απεικονίζονται οι διασπορές τριών αυτών δοκιμών. Στη πέμπτη στήλη αναγράφονται οι βαθμοί ελευθερίας για κάθε δοκιμή και τέλος, στη τελευταία γραμμή υπολογίζεται η συνολική διασπορά των πειραματικών μετρήσεων.

Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον πίνακα 10.2 και τον υπολογισμό της μέσης τιμής κάθε δοκιμής, της διασποράς κάθε δοκιμής και της ολικής διασποράς των αποτελεσμάτων είναι οι εξής:

$$\text{➤ } Y_{\text{μέσο}} = \frac{\sum_i^N Y_i}{N} \quad (10.1)$$

Όπου, Y_i : απόδοση κάθε επανάληψης

N : οι επαναλήψεις για κάθε δοκιμή

$$\text{➤ } s_i^2 = \frac{\sum_i^n (Y_i - Y_{\text{μέσο}})^2}{n-1} \quad (10.2)$$

$Y_{\text{μέσο}}$: μέση τιμή κάθε δοκιμής

n : πλήθος επαναλήψεων ($n=2$)

$$\text{➤ } s_Y^2 = \frac{\sum_i^m f_i s_i^2}{\sum_i^m f_i} \quad (10.3)$$

όπου s_i^2 : κάθε μια από τις διακυμάνσεις του σχεδιασμού

f_i : αντίστοιχοι βαθμοί ελευθερίας.

Οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος υπολογίζονται από τον τύπο $f=N-(k+1)$ όπου N οι δοκιμές του παραγοντικού σχεδιασμού και k οι ρυθμιστικές παράμετροι. Άρα για το μοντέλο της παρούσας εργασίας, όπου $N=4$ και $k=2$ προκύπτει ότι οι βαθμοί ελευθερίας είναι $f=1$.

Πίνακας 10.2 Επεξεργασία αποτελεσμάτων για την εύρεση του σφάλματος για απόδοση

A/A	Y_i	$Y_{\text{μέσο}}$	s_i^2	f_i
1	59.60	58.13	4.30	1
2	56.67			
3	79.41	81.63	9.85	1
4	83.85			
5	79.32	78.45	1.52	1
6	77.58			
7	80.05	81.76	5.80	1
8	83.46			
9	78.34	78.81	1.14	3
10	78.40			
11	78.10			
12	80.40			
$S_Y^2=3.56$				

Με τον υπολογισμό της διασποράς S_Y^2 υπολογίζεται εύκολα η τυπική απόκλιση ή τυπικό σφάλμα σύμφωνα με την εξίσωση 10.4:

$$s = \sqrt{s^2} \quad (10.4)$$

Άρα τελικά $\rightarrow s=1.87$

Στη συνέχεια πρέπει να εξεταστεί η ομοιογένεια των διασπορών μας καθώς αν δεν είναι ομοιογενείς υπάρχει κίνδυνος να οδηγηθούμε σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε είναι το κριτήριο Cochran.

\Rightarrow Στο κριτήριο Cochran, υπολογίζεται το πηλίκo της μεγαλύτερης διασποράς με το άθροισμα όλων των διασπορών (G_{exp}). Στη περίπτωση που μελετάται ο λόγος αυτός είναι:

$$G = \frac{s_{\text{max}}^2}{\sum_i s_i^2} \quad (10.5)$$

Άρα : $G_{\text{exp}}=9.85/(9.85+4.30+1.52+5.80+1.14)=0.440$

Για να υπάρχει ομοιογένεια πρέπει η τιμή αυτή να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη (G_{tab}) του πίνακα Cochran (Πίνακας 1, Παράρτημα). Για το G_{tab} λαμβάνουμε υπόψη τη τιμή του πίνακα για $N=4$ (δοκιμές) και $f=1$ (βαθμοί ελευθερίας).

Στο πίνακα 10.3 παρατίθενται τα αποτελέσματα του κριτηρίου. Όπως φυσικά μπορεί να δει κανείς, υπάρχει ομοιογένεια στις τιμές των διασπορών και συνεπώς η διαδικασία εύρεσης του μοντέλου μπορεί να συνεχιστεί.

Πίνακας 10.3 Έλεγχος ομοιογένειας διασπορών

Κριτήριο Cochran	
Ομοιογένεια $\rightarrow G_{exp} < G_{tab}$	
G_{exp}	0.440
G_{tab}	0.907
Ομοιογένεια	ΝΑΙ

10.1.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων

Βασικός στόχος του παραγοντικού σχεδιασμού 2^2 είναι η προσέγγιση των συντελεστών του μοντέλου:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 \quad [10.6]$$

Όπου X_1, X_2 : Παράγοντες σχεδιασμού

b_1, b_2 : Οι αντίστοιχοι συντελεστές τους

Y : μέσος όρος της παραμέτρου αριστοποίησης για κάθε δοκιμή

Στο δικό μας σχεδιασμό η παράμετρος αριστοποίησης είναι η απόδοση κάθε δοκιμής.

Με τη πραγματοποίηση των 8 πειραμάτων, δύο για κάθε δοκιμή, του 2^2 παραγοντικού πειράματος υπολογίζεται η μέση τιμή της παραμέτρου αριστοποίησης για κάθε δοκιμή ώστε να υπολογιστούν στη συνέχεια οι αντίστοιχοι συντελεστές b_1, b_2 αλλά και ο συντελεστής b_{12} . Ο συντελεστής b_{12} είναι ο συντελεστής της αλληλεπίδρασης των παραμέτρων X_1X_2 ο οποίος υπολογίζεται καθώς δείχνει τη σημασία της ενδοδράσης.

Οι συντελεστές προκύπτουν από τις παρακάτω εξισώσεις: (10.7)

$$b_0 = \frac{(+)\text{Y1}(+)\text{Y2}(+)\text{Y3}(+)\text{Y4}}{4}$$

$$b_1 = \frac{(-)\text{Y1}(+)\text{Y2}(-)\text{Y3}(+)\text{Y4}}{4}$$

$$b_2 = \frac{(-)\text{Y1}(+)\text{Y2}(+)\text{Y3}(-)\text{Y4}}{4}$$

$$b_{12} = \frac{(+)\text{Y1}(+)\text{Y2}(-)\text{Y3}(-)\text{Y4}}{4}$$

Στο πίνακα 10.4 φαίνονται οι κωδικοποιημένες τιμές των παραμέτρων σύμφωνα με τις οποίες δημιουργήθηκαν οι εξισώσεις 10.7 καθώς και οι τιμές Y (αποδόσεις) που χρειάστηκαν για τον υπολογισμό τους.

Πίνακας 10.4 Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b.

N _o	Y _{μέσο}	X ₀	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂
1	58.13	1	-1	-1	1
2	81.63	1	1	1	1
3	78.45	1	-1	1	-1
4	81.76	1	1	-1	-1

Στο πίνακα 10.5 καταγράφονται οι τιμές των συντελεστών b που προέκυψαν σύμφωνα με τις εξισώσεις (10.7) και το δεδομένα του πίνακα 10.4.

Πίνακας 10.5 Συντελεστές b της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης.

Συντελεστές b	
b ₀	74.99
b ₁	6.70
b ₂	5.05
b ₁₂	-5.11

Το γραμμικό μοντέλο που προκύπτει από την εύρεση των συντελεστών του πίνακα 10.5 και αντικαθιστώντας τους στην εξίσωση 10.6 είναι το εξής :

$$Y = 74.99 + 6.70X_1 + 5.05X_2 \quad (10.8)$$

Με μετατροπή των παραμέτρων X_1 και X_2 στη φυσική τους υπόσταση μέσω της εξίσωσης (5.2) έχουμε:

$$X_1 = \frac{X - 13}{7}$$

$$X_2 = \frac{Z - 11}{9}$$

Όπου, X : Κύκλοι Soxhlet

Z : Αναλογία εξανίου/οικ. διατροφικών απορριμμάτων

Τελικά με την αντικατάσταση των εξισώσεων X_1 και X_2 στην 10.8 προκύπτει η τελική εξίσωση:

$$Y = 56.38 + 0.96X + 0.56Z \quad 6 < X < 20 \text{ και } 2 < Z < 20$$

Το μέγεθος των συντελεστών δείχνει πόση σημασία έχουν στο τελικό αποτέλεσμα της παραμέτρου αριστοποίησης, δηλαδή της απόδοσης. Το πρόσημο του δείχνει πως θα μεταβληθεί η απόδοση σε πιθανή αύξηση ή μείωση κάποιας ρυθμιστικής παραμέτρου. Πιο συγκεκριμένα οι δύο ρυθμιστικές παράμετροι στο συγκεκριμένο πείραμα έχουν ανάλογη σχέση με την απόδοση με αποτέλεσμα όσο αυξάνονται να αυξάνει και η απόδοση. Αντίθετα η αλληλεπίδραση τους όσο αυξάνεται μειώνει την απόδοση.

Σύμφωνα και με την έρευνα Sipra Barik et al. [67] οι οποίοι μελέτησαν την επιρροή του χρόνου (κύκλοι Soxhlet) και της αναλογίας διαλύτη/πρώτης στην εκχύλιση των ελαίων και των λιπών με διαλύτη εξάνιο και μέθοδο Soxhlet κατέληξαν στο ίδιο συμπέρασμα με τη παραπάνω εξίσωση ότι δηλαδή όσο αυξάνονται ο χρόνος και η αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης τόσο μεγαλύτερη απόδοση επιτυγχάνεται.

10.1.3 Έλεγχος σημαντικότητας των συντελεστών

Μετά την εύρεση των συντελεστών των X_1 , X_2 και X_1X_2 ακολουθεί ο έλεγχος για το αν είναι σημαντικός καθένας από αυτούς τους συντελεστές. Η σημαντικότητα κάθε συντελεστή ελέγχεται χωριστά χρησιμοποιώντας το κριτήριο κατανομής student-t με τη παρακάτω μέθοδο.

Αρχικά υπολογίζεται από τη σχέση (10.9) η διασπορά των συντελεστών s_b^2 :

$$s_b^2 = \frac{s_Y^2}{N} \quad (10.9)$$

Όπου: N ο αριθμός των δοκιμών N=4

S_b^2 : διασπορά των πειραματικών μετρήσεων

Έπειτα υπολογίζεται από τη σχέση (10.10) το διάστημα Δb :

$$\Delta b = t * S_b^{1/2} \text{ (10.10)}$$

Όπου: t :η τιμή από το πίνακα κατανομής student-t για επίπεδο σημαντικότητας 95% και βαθμούς ελευθερίας 7 (όσους έχει η διασπορά s_y^2)

S_b^2 : διασπορά των πειραματικών μετρήσεων

Η τιμή του $t_{95,7}$ βρίσκεται από τον πίνακα student-t (Πίνακας 2, Παράρτημα) με τις τιμές της κατανομής student-t και ισούται με:

$$\rightarrow t_{95,7}=1.9$$

Η τιμή του $S_b^{1/2}$ υπολογίζεται από τη σχέση (10.9) και ισούται με:

$$\rightarrow S_b^2=0.89$$

Συνεπώς από τη σχέση (10.10) μπορεί να υπολογιστεί το διάστημα Δb και ισούται με:

$$\rightarrow \Delta b =1.79$$

Για να είναι ένας συντελεστής σημαντικός πρέπει η απόλυτη τιμή του να είναι μεγαλύτερη από το Δb . Στο πίνακα 10.9 φαίνονται τα αποτελέσματα του ελέγχου.

Πίνακας 10.6 Η σημαντικότητα των συντελεστών των παραγόντων

Συντελεστές		Δb	Αποτέλεσμα
b_0	74.99	Συνθήκη σημαντικότητας: $ b_i > 1,79$	Σημαντικός
b_1	6.70		Σημαντικός
b_2	5.05		Σημαντικός
b_{12}	-5.11		Σημαντικός

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 10.6 η ενδοδράση X_1X_2 κρίνεται σημαντική. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να επηρεάσει την επάρκεια του γραμμικού μοντέλου που σχεδιάσθηκε η οποία θα υπολογιστεί στη συνέχεια.

10.1.4 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου

Προκειμένου να εκτιμηθεί η επάρκεια του γραμμικού μοντέλου που προσδιορίστηκε, αρχικά πρέπει να υπολογιστεί διασπορά της επάρκειας S_{ad}^2 σύμφωνα με τη σχέση 10.11:

$$s_{ad}^2 = \frac{\sum_i^N (Y_i - Y_{\theta\epsilon\omega\rho})^2}{f} \quad (10.11)$$

Όπου: Y_i : Η μέση πειραματική τιμή για κάθε δοκιμή i

$Y_{\theta\epsilon\omega\rho}$: Η θεωρητική τιμή της i δοκιμής που υπολογίζεται από τη γραμμική σχέση (10.8)

f : βαθμοί ελευθερίας του συστήματος που υπολογίζεται από τη σχέση $f=N-(k+1)$ όπου N ο αριθμός των δοκιμών και k ο αριθμός των παραγόντων. Συνεπώς $f=1$.

Στον πίνακα 10.7 παρουσιάζονται τα δεδομένα από τα οποία υπολογίστηκε το S_{ad}^2 μέσω σχέσης (10.11)

Πίνακας 10.7 Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας

N_0	Y_i	$Y_{\theta\epsilon\omega\rho}$	$(Y_i - Y_{\theta\epsilon\omega\rho})^2$
1	58.13	63.24	26.13
2	81.63	86.74	26.13
3	78.45	73.34	26.13
4	81.76	76.64	26.13
Από την εξίσωση (10.11) προκύπτει ότι: $S_{ad}^2=209.009$			

Για τον έλεγχο της επάρκειας του γραμμικού μοντέλου (10.8) εφαρμόζεται το κριτήριο του Fisher κατά το οποίο υπολογίζεται ο λόγος του Fisher σύμφωνα με τη σχέση (10.12):

$$F = S_{ad}^2 / s_y^2 \quad (12.12)$$

Η τιμή που θα προκύψει από τη σχέση (10.12) πρέπει να ακολουθεί τη κατανομή-F με επίπεδο σημαντικότητας 95% που φαίνεται στο πίνακα Fisher (Πίνακας 3, Παράρτημα). Επισημαίνεται ότι το S_{ad}^2 έχει ένα βαθμό ελευθερίας ενώ για το s_y^2 όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως οι βαθμοί ελευθερίας είναι τρεις. Στο πίνακα 10.8 απεικονίζονται τα αποτελέσματα του κριτηρίου Fisher.

Πίνακας 10.8 Αποτελέσματα ελέγχου επάρκειας του γραμμικού μοντέλου

Κριτήριο Fisher	
Επάρκεια γραμμικού μοντέλου $\rightarrow F < F_{tab}$	
F	58.748
F_{tab}	5.59
Επαρκές	OXI

Όπως φαίνεται η τιμή του λόγου του Fisher είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του πίνακα 3 (Παράρτημα) και συνεπώς το γραμμικό μας μοντέλο είναι ανεπαρκές. Το γεγονός αυτό ενδυναμώνει το αποτέλεσμα του ελέγχου της σημαντικότητας των συντελεστών όπου αποδείχθηκε ότι αλληλεπίδραση μεταξύ των ρυθμιστικών παραμέτρων είναι στατιστικά σημαντική.

Αυτό σημαίνει ότι ενώ η εξίσωση (προσθέτοντας και τον όρο της ενδοδράσης εφόσον βγήκε σημαντικός) μπορεί να δώσει μια ικανοποιητική πρόβλεψη της απόδοσης της εκχύλισης των ελαίων και των λιπών από διατροφικά απορρίμματα μέσα στα όρια των συνθηκών που μελετήθηκαν. Για να γίνει αριστοποίηση της μεθόδου θα ήταν προτιμότερο να σχεδιασθεί ένας σχεδιασμός δεύτερης τάξης που φυσικά αποτελεί πιο πολύπλοκη πειραματική διαδικασία και πιο δύσκολη αναλυτική επίλυση αλλά θα δώσει πιο ακριβή αποτέλεσμα στην αριστοποίηση της μεθόδου.

10.2 Αποτελέσματα οικιακών διατροφικών απορριμμάτων με μεθανόλη

Η επεξεργασία των πρωτογενών αποτελεσμάτων του πίνακα 9.5 οδηγεί στα δευτερογενή και πιο σημαντικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα (πίνακας 10.9):

Πίνακας 10.9 Δευτερογενή αποτελέσματα εκχύλισης λιπών και ελαίων από οικιακά διατροφικά απορρίμματα με τη χρήση μεθανόλης ως διαλύτη

A/A	Κύκλοι Soxhlet	Αναλογία μεθανόλης/πρώτης ύλης	Παραλαμβανόμενα λίπη και έλαια (%)	Απόδοση παραλαβής λιπών και ελαίων (%)
14	6	2	7.25	30.94
15	6	2	7.71	32.89
16	20	20	12.56	53.59
17	20	20	10.71	45.67
18	6	20	4.84	20.64
19	6	20	3.80	16.21
20	20	2	11.36	48.48
21	20	2	10.69	45.58
Κέντρο (επίπεδο 0)				
22	13	10	8.11	34.58

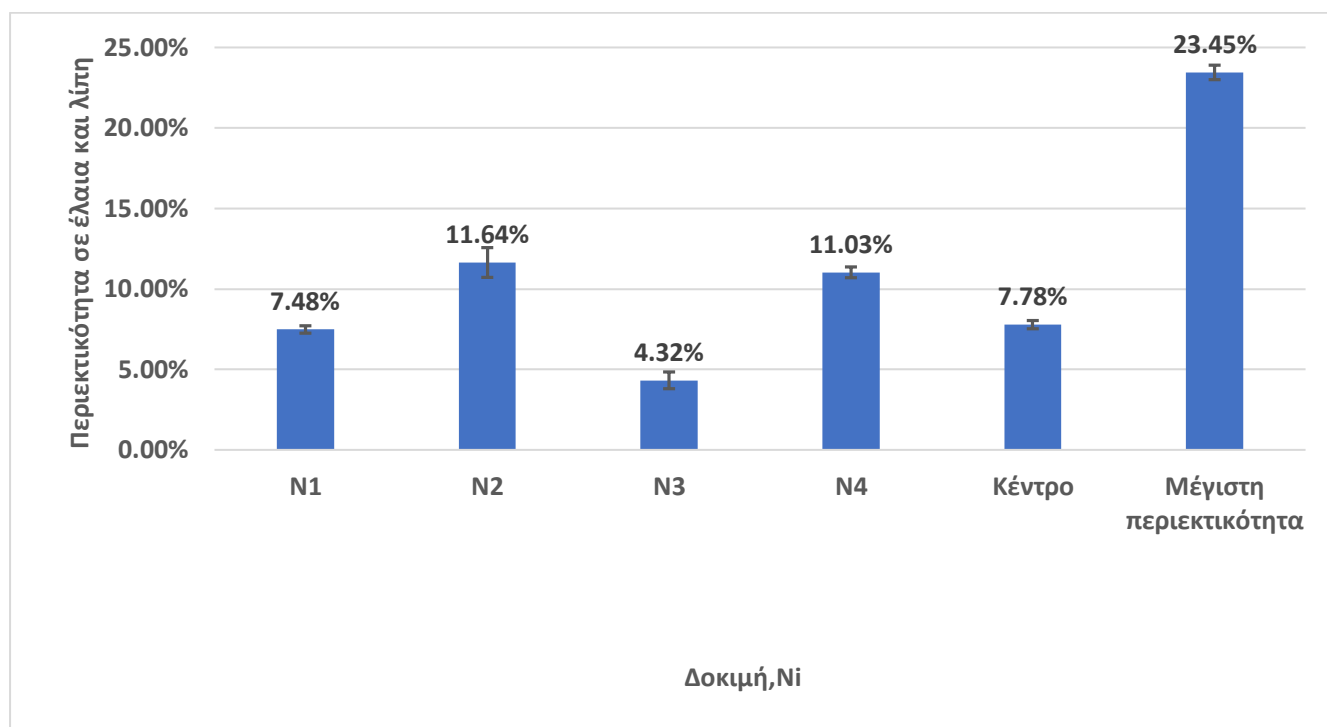
23	13	10	7.43	31.69
24	13	10	7.66	32.67
25	13	10	7.91	33.72
Μέγιστη Απόδοση				
26	Περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια με βάση την πρότυπη μέθοδο		23.45	100

Όπως διαπιστώνει κανείς η μέγιστη περιεκτικότητα σε έλαια και λίπη με τη χρήση μεθανόλης προέκυψε 23.45%. Το αποτέλεσμα αυτό πιθανόν να μην αντιπροσωπεύει τη πραγματική τιμή τους καθώς όπως διαπιστώθηκε κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας η μεθανόλη εκχυλίζει και άλλα συστατικά όπως για παράδειγμα σάκχαρα. Τα σάκχαρα γίνονται αισθητά καθώς κατά τη διάρκεια της ξήρανσης των ελαίων και των λιπών (αν και σε χαμηλή θερμοκρασία, 55°C) μέρος αυτών καίγεται δίνοντας στο έλαιο χαρακτηριστική μυρωδιά ενώ σχηματίζει στερεό υπόλειμμα. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι τα τριγλυκερίδια που αποτελούν τη πλειοψηφία των ελαίων και των λιπών δεν διαλύονται στη μεθανόλη. Αυτό σημαίνει ότι ακόμα και αν παρασύρετε μέρος αυτών κατά τη διάρκεια εκχύλισης άλλων συστατικών δεν θα μπορούσε το 23.45% να αντιπροσωπεύει τη πραγματική ποσότητα των λιπών και των ελαίων της πρώτης ύλης. Η περιεκτικότητα φυσικά ποικίλει ανάλογα με τα διατροφικά απόβλητα. Οι S Barik et al.(2018) [54] πραγματοποιώντας την ίδια πειραματική διαδικασία με χρήση μεθανόλης ως διαλύτη βρήκαν μέγιστη περιεκτικότητα σε έλαια και λίπη 37.3%.

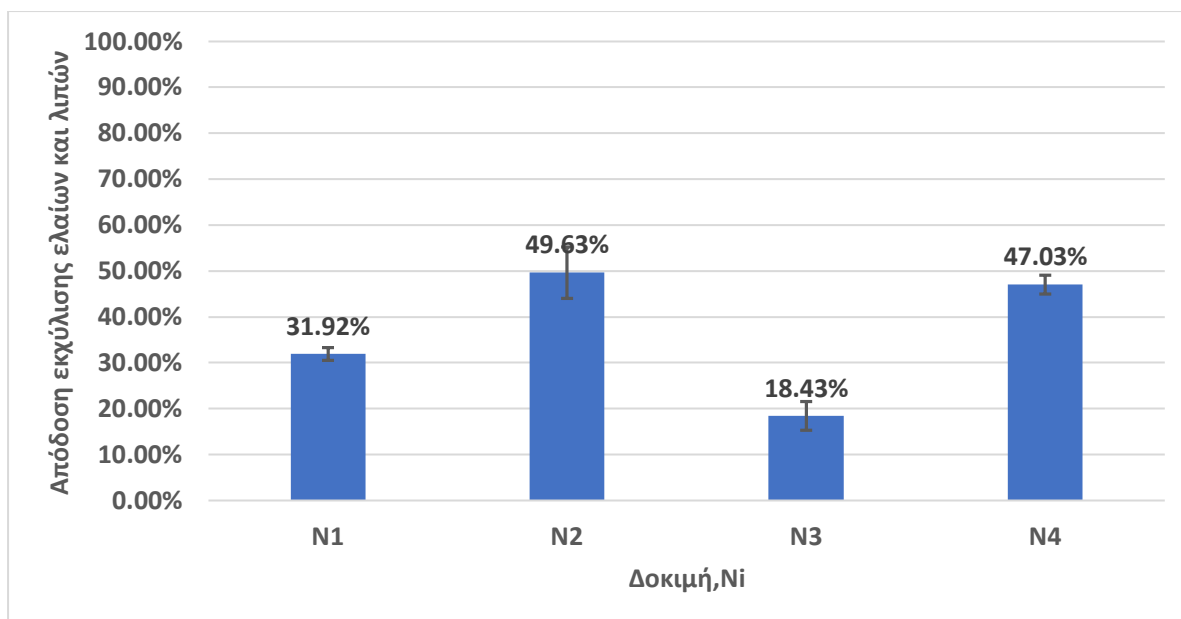
Όσον αφορά την απόδοση της πειραματικής διαδικασίας παρατηρώντας το διάγραμμα 10.4 διαπιστώνεται ότι η βέλτιστη απόδοση είναι 49.63% για τις συνθήκες: 20 κύκλοι Soxhlet και αναλογία μεθανόλης/διατροφικά απορρίμματα ίση με 20. Αξίζει να σημειωθεί ότι η απόδοση αυτή είναι πολύ κοντά με την αντίστοιχη της δοκιμής 4 που πραγματοποιείται για 20 κύκλους Soxhlet αλλά αναλογία μεθανόλης/πρώτης ύλης ίση με 2. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των πινάκων 10.1 και 10.3 διαπιστώνεται ότι ενώ σε κάθε δοκιμή η περιεκτικότητα των ελαίων και των λιπών με εξάνιο είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη με μεθανόλη, η μέγιστη περιεκτικότητα με μεθανόλη προκύπτει μεγαλύτερη. Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι στα όρια των συνθηκών που έγιναν τα πειράματα η μεθανόλη δεν προλαβαίνει να διαλύσει τις ανεπιθύμητες ουσίες και περιορίζεται στην εκχύλιση των ελαίων και των λιπών (των πολικών ελαίων και λιπών). Αυτό πιθανόν να σημαίνει ότι παρόλο

που η απόδοση είναι χαμηλή αντιπροσωπεύει κυρίως τα έλαια και τα λίπη και όχι τα υπόλοιπα συστατικά που εκχυλίζονται με τη μεθανόλη.

Στα διαγράμματα 10.3 και 10.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των περιεκτικοτήτων σε κάθε δοκιμή και οι αποδόσεις της εκχύλισης κάθε δοκιμής αντίστοιχα. Και στα δύο διαγράμματα απεικονίζονται τα αντίστοιχα σφάλματα.



Διάγραμμα 10.3. Μέση τιμή περιεκτικότητας σε έλαια και λίπη των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων για κάθε δοκιμή (συμπεριλαμβανόμενου του κέντρου και της μέγιστης περιεκτικότητας) με διαλύτη μεθανόλη.



Διάγραμμα 10.4. Ποσοστό σε έλαια και λίπη σε οικιακά διατροφικά απορρίμματα για κάθε δοκιμή με διαλύτη μεθανόλη

10.2.1 Υπολογισμός του στατιστικού σφάλματος

Προτού αρχίσει η διαδικασία εύρεσης του μοντέλου της πειραματικής διαδικασίας πρέπει πρώτα να εκτιμηθεί το τυπικό σφάλμα των μετρήσεων καθώς επίσης και η ομοιογένεια των διακυμάνσεων των πειραματικών μετρήσεων.

Για να υπολογιστεί το τυπικό σφάλμα (s) πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η διασπορά (s^2) των πειραματικών μας μετρήσεων. Η διασπορά υπολογίστηκε ποσοτικά βάση του πίνακα 10.10. Στον πίνακα 10.10 στη πρώτη στήλη απεικονίζεται ο αριθμός της κάθε επανάληψης. Στη δεύτερη στήλη απεικονίζονται οι μετρήσεις της απόδοσης για κάθε επανάληψη. Στη τρίτη στήλη παρουσιάζονται οι μέσες τιμές της απόδοσης κάθε δοκιμής ενώ στην τέταρτη στήλη απεικονίζονται οι διασπορές τριών αυτών δοκιμών. Στη πέμπτη στήλη αναγράφονται οι βαθμοί ελευθερίας για κάθε δοκιμή και τέλος, στη τελευταία γραμμή υπολογίζεται η συνολική διασπορά των πειραματικών μετρήσεων.

Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον πίνακα 10.13 και τον υπολογισμό της μέσης τιμής κάθε δοκιμής, της διασποράς κάθε δοκιμής και της ολικής διασποράς των αποτελεσμάτων είναι αντίστοιχα οι (10.1),(10.2) και (10.3).

Οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος υπολογίζονται από τον τύπο $f=N-(k+1)$ όπου N οι δοκιμές του παραγοντικού σχεδιασμού και k οι ρυθμιστικές παράμετροι. Άρα για το μοντέλο της παρούσας εργασίας, όπου $N=4$ και $k=2$ προκύπτει ότι οι βαθμοί ελευθερίας είναι $f=1$.

Πίνακας 10.10 Επεξεργασία αποτελεσμάτων για την εύρεση του σφάλματος.

N	Y _i	Y _{μέσο}	s _i ²	f _i
14	30.94	31.92	1.92	1
15	32.89			
16	53.59	49.63	31.40	1
17	45.67			
18	20.64	18.43	9.81	1
19	16.21			
20	48.48	47.03	4.22	1
21	45.58			
22	34.58	33.17	1.57	3
23	31.69			
24	32.67			
25	33.72			
$S_Y^2=7.44$				

Με τον υπολογισμό της διασποράς S_Y^2 υπολογίζεται εύκολα η τυπική απόκλιση ή τυπικό σφάλμα σύμφωνα με την εξίσωση (10.4):

Άρα τελικά $\rightarrow s=2.73$

Στη συνέχεια πρέπει να εξεταστεί η ομοιογένεια των διασπορών καθώς αν δεν είναι ομοιογενείς υπάρχει κίνδυνος να οδηγηθούμε σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε είναι κριτήριο Cochran.

\Rightarrow Στο κριτήριο Cochran, υπολογίζεται το πηλίκο της μεγαλύτερης διασποράς με το άθροισμα όλων των διασπορών (G_{exp}) σύμφωνα με τη σχέση (10.5). Στη περίπτωση αυτή λόγος αυτός είναι:

Άρα : $G_{exp}=31.40/(31.40+1.92+9.81+4.22+1.57)=0.64$

Για να υπάρχει ομοιογένεια πρέπει η τιμή αυτή να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη (G_{tab}) του πίνακα 1 (Παράρτημα). Για το G_{tab} λαμβάνουμε υπόψη τη τιμή του πίνακα για $N=4$ (δοκιμές) και $f=1$ (βαθμοί ελευθερίας).

Στο πίνακα 10.11 παρατίθενται τα αποτελέσματα από το κριτήριο Cochran. Όπως φυσικά μπορεί να δει κανείς, υπάρχει ομοιογένεια στις τιμές των διασπορών και συνεπώς η διαδικασία εύρεσης του μοντέλου μπορεί να συνεχιστεί.

Πίνακας 10.11 Έλεγχος ομοιογένειας διασπορών.

Κριτήριο Cochran	
Ομοιογένεια $\rightarrow G_{exp} < G_{tab}$	
G_{exp}	0.64
G_{tab}	0.907
Ομοιογένεια	ΝΑΙ

10.2.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων

Ο υπολογισμός των συντελεστών του μοντέλου 10.6 γίνεται με ανάλογο τρόπο όπως στο προηγούμενο πείραμα με τη χρήση εξανίου ως διαλύτη.

Με τη πραγματοποίηση των 8 πειραμάτων, δύο για κάθε δοκιμή, του 2² παραγοντικού πειράματος υπολογίζεται η μέση τιμή της παραμέτρου αριστοποίησης για κάθε δοκιμή ώστε να υπολογιστούν στη συνέχεια οι αντίστοιχοι συντελεστές b_1, b_2 αλλά και ο συντελεστής b_{12} . Ο συντελεστής b_{12} είναι ο συντελεστής της αλληλεπίδρασης των παραμέτρων $X_1 X_2$ ο οποίος υπολογίζεται καθώς δείχνει τη σημασία της ενδοδράσης. Οι συντελεστές προκύπτουν από τις εξισώσεις (10.7).

Στο πίνακα 10.12 φαίνονται οι κωδικοποιημένες τιμές των παραμέτρων σύμφωνα με τις οποίες δημιουργήθηκαν οι εξισώσεις 10.7 καθώς και οι τιμές Y (αποδόσεις) που χρειάστηκαν για τον υπολογισμό τους.

Πίνακας 10.12 Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b .

No	$Y_{μέσο}$	X_0	X_1	X_2	$X_1 X_2$
1	31.92	1	-1	-1	1
2	49.63	1	1	1	1
3	18.43	1	-1	1	-1
4	47.03	1	1	-1	-1

Στο πίνακα 10.13 καταγράφονται οι τιμές των συντελεστών b που προέκυψαν σύμφωνα με τις εξισώσεις (10.7) και το δεδομένα του πίνακα 10.12.

Πίνακας 10.13 Συντελεστές b της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης.

Συντελεστές b	
b ₀	36.75
b ₁	11.58
b ₂	-2.72
b ₁₂	4.02

Το γραμμικό μοντέλου που προκύπτει από την εύρεση των συντελεστών του πίνακα 10.13 και αντικαθιστώντας τους στην εξίσωση 10.6 είναι το εξής :

$$Y = 36.75 + 11.58X_1 - 2.72X_2 \quad (10.13)$$

Με μετατροπή των παραμέτρων X_1 και X_2 στη φυσική τους υπόσταση μέσω της εξίσωσης (5.2) έχουμε:

$$X_1 = \frac{X - 13}{7}$$

$$X_2 = \frac{Z - 11}{9}$$

Όπου, X: Κύκλοι Soxhlet

Z: Αναλογία εξανίου/οικ. διατροφικών απορριμμάτων

Τελικά με αντικατάσταση των εξισώσεων X_1 και X_2 στην 10.13 προκύπτει η τελική εξίσωση:

$$Y = 18.57 + 1.65X - 0.3Z, \quad 6 < X < 20 \text{ και } 2 < Z < 20$$

Το μέγεθος των συντελεστών δείχνουν πόση σημασία έχουν στο τελικό αποτέλεσμα της παραμέτρου αριστοποίησης, δηλαδή της απόδοσης. Το πρόσημο τους δείχνει πως θα μεταβληθεί η απόδοση σε πιθανή αύξηση ή μείωση κάποιας ρυθμιστικής παραμέτρου. Στη πείραμα αυτό η παράμετρος X_1 , οι κύκλοι της Soxhlet, όσο αυξάνεται οδηγούν σε αύξηση της απόδοσης ενώ η δεύτερη παράμετρος, η αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης όσο αυξάνεται μειώνει την απόδοση. Από την απόλυτη τιμή των συντελεστών προκύπτει κατά πόσο επηρεάζει κάθε παράμετρος το αποτέλεσμα.

Έτσι λοιπόν προκύπτει ότι ο χρόνος επηρεάζει πολύ πιο πολύ το αποτέλεσμα και φυσικά όσο αυξάνεται τόσο αυξάνεται και η απόδοση. Αντίθετα, η αναλογία δείχνει πολύ πιο μικρή επιρροή ενώ αξιοσημείωτο είναι ότι επηρεάζει αρνητικά την απόδοση. Από τα αποτελέσματα του πίνακα 10.10 παρατηρείται όντως ότι οι δοκιμές N2 και N4 με 20 κύκλους Soxhlet και αναλογία μεθανόλης/πρώτης ύλης 20 και 2 αντίστοιχα έχουν πολύ κοντινά αποτελέσματα στην απόδοση της

εκχύλισης , 49.63% και 47.03% αντίστοιχα. Έτσι αποδεικνύεται ότι η αναλογία επηρεάζει σε μικρό βαθμό την απόδοση. Όσον αφορά την αρνητική της επίδραση αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι η μια επανάληψη της δοκιμής N2 είχε μικρότερη απόδοση από την αντίστοιχη επανάληψη της N4.

10.2.3 Έλεγχος σημαντικότητας των συντελεστών

Μετά την εύρεση των συντελεστών των X_1 , X_2 και X_1X_2 ακολουθεί ο έλεγχος για το αν είναι σημαντικός καθένας από αυτούς τους συντελεστές. Η σημαντικότητα κάθε συντελεστή ελέγχεται χωριστά χρησιμοποιώντας το κριτήριο κατανομής student-t με τη παρακάτω μέθοδο.

Αρχικά υπολογίζεται από τη σχέση (10.8) η διασπορά των συντελεστών s_b^2 :

$$\rightarrow S_b^2 = 1.86$$

Έπειτα υπολογίζεται από τη σχέση (10.9) το διάστημα Δb :

$$\Delta b = t * S_b^{1/2}$$

Η τιμή του $t_{95,7}$ βρίσκεται από τον πίνακα 2 (Παράρτημα) με τις τιμές της κατανομής student-t και ισούται με:

$$\rightarrow t_{95,7} = 1.9, \text{ και συνεπώς:}$$

$$\rightarrow \Delta b = 1.79$$

Για να είναι ένας συντελεστής σημαντικός πρέπει η απόλυτη τιμή του να είναι μεγαλύτερη από το Δb . Στο πίνακα 10.14 φαίνονται τα αποτελέσματα του ελέγχου.

Πίνακας 10.14 Η σημαντικότητα των συντελεστών των παραγόντων

Συντελεστές		Δb	Αποτέλεσμα
b_0	36.75	Συνθήκη σημαντικότητας: $ b_i > 1.79$	Σημαντικός
b_1	11.58		Σημαντικός
b_2	-2.72		Σημαντικός
b_{12}	4.02		Σημαντικός

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 10.14 όλοι οι συντελεστές κρίνονται σημαντικοί. Αυτό πιθανόν να επηρεάσει την επάρκεια του μοντέλου που θα υπολογιστεί στη συνέχεια.

10.2.4 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου

Προκειμένου να εκτιμηθεί η επάρκεια του γραμμικού μοντέλου που προσδιορίστηκε, αρχικά πρέπει να υπολογιστεί διασπορά της επάρκειας S_{ad}^2 σύμφωνα με τη σχέση 10.11. Στον πίνακα 10.15 παρουσιάζονται τα δεδομένα από τα οποία υπολογίστηκε το S_{ad}^2 μέσω σχέσης (10.11)

Πίνακας 10.15 Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας

N_0	Y_i	$Y_{\theta\epsilon\omega\rho}$	$(Y_i - Y_{\theta\epsilon\omega\rho})^2$
1	31.92	22.45	89.59
2	49.63	51.05	2.02
3	18.43	27.89	89.59
4	47.03	45.61	2.02
Από την εξίσωση (10.11) προκύπτει ότι: $S_{ad}^2=366.46$			

Για τον έλεγχο της επάρκειας του γραμμικού μοντέλου (10.10) εφαρμόζεται το κριτήριο του Fisher κατά το οποίο υπολογίζεται ο λόγος του Fisher σύμφωνα με τη σχέση (10.12). Η τιμή που θα προκύψει από τη σχέση (10.12) πρέπει να ακολουθεί τη κατανομή-F με επίπεδο σημαντικότητας 95% που φαίνεται στο πίνακα 3 (Παράρτημα). Επισημαίνεται ότι το S_{ad}^2 έχει ένα βαθμό ελευθερίας ενώ για το s_Y^2 όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως οι βαθμοί ελευθερίας είναι τρεις. Στο πίνακα 10.16 απεικονίζονται τα αποτελέσματα του κριτηρίου Fisher.

Πίνακας 10.16 Αποτελέσματα ελέγχου επάρκειας του γραμμικού μοντέλου

Κριτήριο Fisher	
Επάρκεια γραμμικού μοντέλου $\rightarrow F < F_{tab}$	
F	49.27
F_{tab}	5.59
Επαρκές	ΟΧΙ

Όπως φαίνεται η τιμή του λόγου του Fisher είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του πίνακα 3 (Παράρτημα) και συνεπώς το γραμμικό μας μοντέλο είναι ανεπαρκές. Είναι κάτι που αναμενόταν από τον έλεγχο των συντελεστών όταν προέκυψε ότι ο συντελεστής b_{12} είναι σημαντικός. Αυτό σημαίνει ότι η εξίσωση αυτή δεν αρκεί για να πραγματοποιηθεί αριστοποίηση του μοντέλου και συνεπώς χρειάζεται να γίνει σχεδιασμός δεύτερης τάξης.

10.3 Αποτελέσματα εξαντλημένων κόκκων καφέ με εξάνιο

Η επεξεργασία των πρωτογενών αποτελεσμάτων του πίνακα 9.9 οδηγεί στα δευτερογενή και πιο σημαντικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα (πίνακας 10.17):

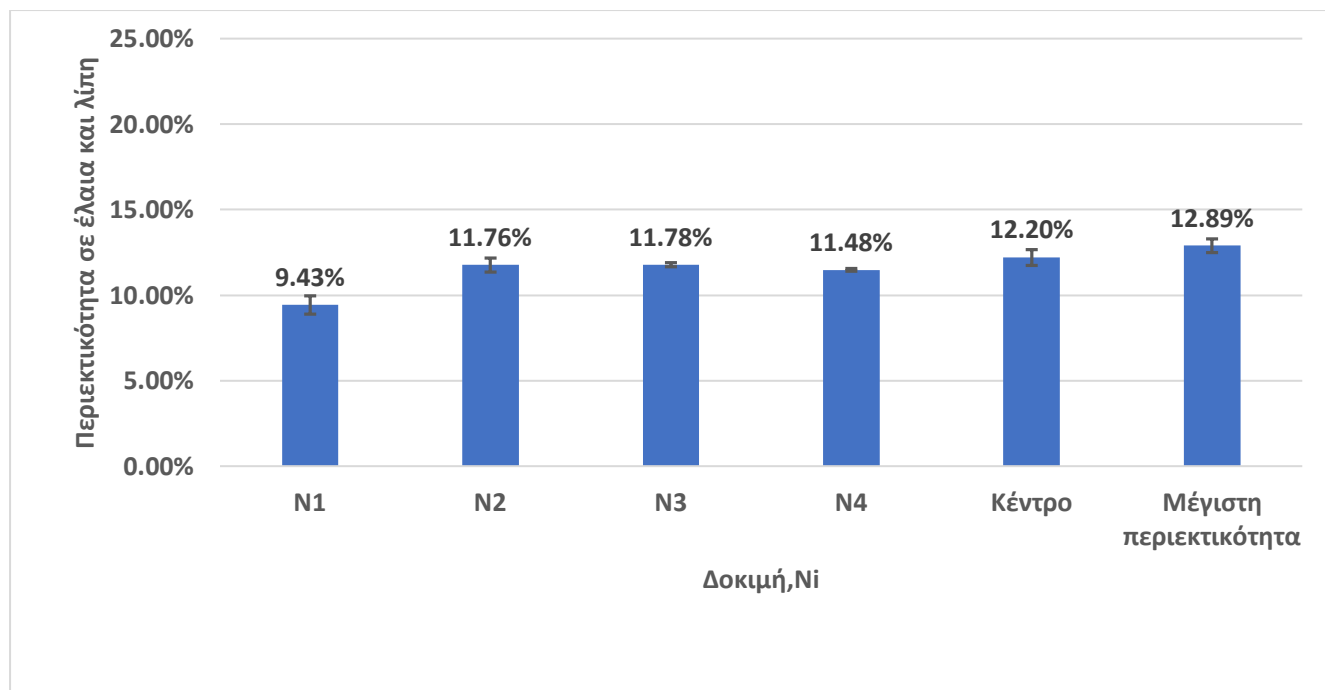
Πίνακας 10.17 Δευτερογενή αποτελέσματα παραγοντικού πειράματος για εξαντλημένους κόκκους καφέ με εξάνιο.

A/A	Κύκλοι Soxhlet	Αναλογία εξάνιο/πρώτης ύλης	Παραλαμβανόμενα λίπη και έλαια (%)	Απόδοση παραλαβής λιπών και ελαίων (%)
1	6	4	9.96	77.27
2	6	4	8.89	69.02
3	20	20	11.35	99.01
4	20	20	12.17	94.41
5	6	20	11.66	90.47
6	6	20	11.90	92.31
7	20	4	11.40	88.51
8	20	4	11.56	89.72
Κέντρο (επίπεδο 0)				
9	13	10	11.75	91.12
10	13	10	12.20	94.67
11	13	10	11,9	100
12	13	10	12.95	100
Μέγιστη Απόδοση				
13	Περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια με βάση την πρότυπη μέθοδο		12.89	100

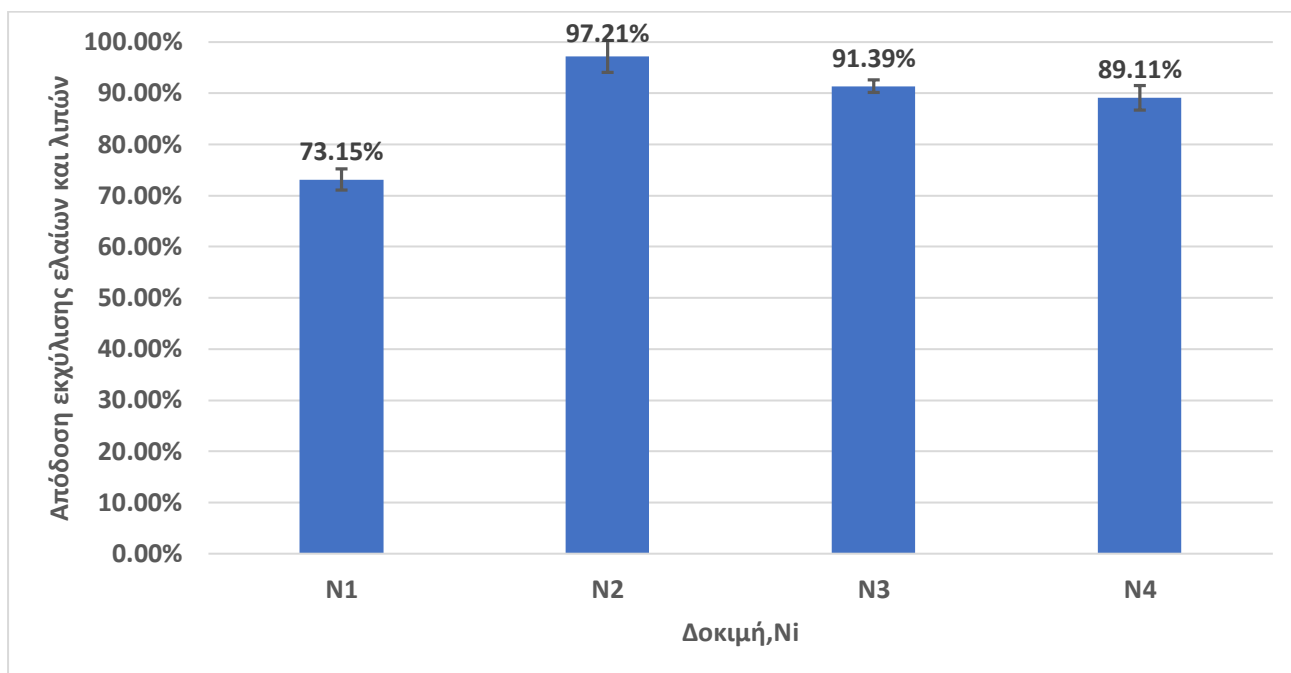
Από το διάγραμμα 10.17 παρατηρείται ότι η μέγιστη περιεκτικότητα ελαίων και λιπών των εξαντλημένων κόκκων καφέ με τη χρήση εξανίου ως διαλύτη είναι 12.89%. Η περιεκτικότητα αυτή βρίσκεται μέσα στο εύρος της βιβλιογραφίας όπου οι αποδόσεις κυμαίνονται από 11 έως 20% [59]. Η περιεκτικότητα σε έλαια και λίπη στους εξαντλημένους κόκκους καφέ διαφέρει ανάλογα με τη

προέλευση και τη ποικιλία του καφέ. Οι Mano Misra et al.(2008) [58] ξήραναν το καφέ στους 50 °C για ένα βράδυ, χρησιμοποίησαν 300mL εξανίου και 100g εξαντλημένων κόκκων καφέ και βρήκαν μέγιστη περιεκτικότητα σε έλαια 15 wt. % . Οι E.Pichai και S.Krit [59] βρήκαν μέγιστη περιεκτικότητα 14.75 wt.% με βέλτιστες συνθήκες: 1:22.5 g/g αναλογία μάζας εξαντλημένων κόκκων καφέ με εξάνιο και χρόνο πειράματος 30.4 λεπτά. Αντίστοιχα, οι Caetano et al.(2012) [60] με αναλογία εξανίου:καφέ (SCG) 20:1 βρήκαν μέγιστη περιεκτικότητα 16 wt. % και οι Al-Hamamre et al.(2012) [61] με αναλογία 4.2:1 και χρόνο 30 λεπτά βρήκαν περιεκτικότητα 15.28%.

Όσον αφορά την απόδοση των εκχυλίσεων που έγιναν βρέθηκε η μέγιστη απόδοση στη δοκιμή N2 ίση με 97.21% σε συνθήκες 20 κύκλους Soxhlet και αναλογία εξανίου/πρώτης ύλης ίση με 20. Πρόκειται για μια πολύ υψηλή απόδοση σε σχέση με το 81.76% που προέκυψε για τις αντίστοιχες συνθήκες και διαλύτη με πρώτη ύλη τα διατροφικά απορρίμματα. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι τα έλαια και τα λίπη του καφέ αποτελούνται σχεδόν εξολοκλήρου από τριγλυκερίδια (σε ποσοστό από 86.6 έως 98.5%)[68]. Αυτό καθιστά την εκχύλιση πιο εύκολη και πιο αποδοτική καθώς τα τριγλυκερίδια είναι αυτά που εκχυλίζονται εύκολα από το εξάνιο. Στα διαγράμματα 10.5 και 10.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των περιεκτικοτήτων σε κάθε δοκιμή και οι αποδόσεις της εκχύλισης κάθε δοκιμής αντίστοιχα. Και στα δύο διαγράμματα απεικονίζονται τα αντίστοιχα σφάλματα.



Διάγραμμα 10.5. Μέση τιμή περιεκτικότητας σε έλαια και λίπη των εξαντλημένων κόκκων καφέ για κάθε δοκιμή (συμπεριλαμβανομένου του κέντρου και της μέγιστης περιεκτικότητας) με διαλύτη εξάνιο.



Διάγραμμα 10.6. Ποσοστό σε έλαια και λίπη σε εξαντλημένους κόκκους καφέ για κάθε δοκιμή με διαλύτη εξάνιο

10.3.1 Υπολογισμός του στατιστικού σφάλματος

Προτού αρχίσει η διαδικασία εύρεσης του μοντέλου της πειραματικής διαδικασίας πρέπει πρώτα να εκτιμηθεί το τυπικό σφάλμα των μετρήσεων καθώς επίσης και η ομοιογένεια των διακυμάνσεων των πειραματικών μετρήσεων.

Για να υπολογιστεί το τυπικό σφάλμα (s) πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η διασπορά (s^2) των πειραματικών μας μετρήσεων. Η διασπορά υπολογίστηκε ποσοτικά βάση του πίνακα 10.18. Στον πίνακα 10.19 στη πρώτη στήλη απεικονίζονται οι επαναλήψεις του πειράματος. Στη δεύτερη στήλη παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απόδοσης κάθε επανάληψης ενώ στην τρίτη στήλη έχουμε τη μέση τιμή της απόδοσης όλων των δοκιμών. Στη τέταρτη στήλη υπολογίζεται η διασπορά κάθε δοκιμής. Στη τελευταία στήλη απεικονίζονται οι βαθμοί ελευθερίας κάθε δοκιμής.

Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον πίνακα 10.21 και τον υπολογισμό της μέσης τιμής κάθε δοκιμής, της διασποράς κάθε δοκιμής και της ολικής διασποράς των αποτελεσμάτων είναι αντίστοιχα οι (10.1),(10.2) και (10.3).

Οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος είναι ίδιοι με αυτούς των προηγούμενων πειραμάτων και υπολογίζονται από τον τύπο $f=N-(k+1)$ όπου N οι δοκιμές του παραγοντικού σχεδιασμού και k οι

ρυθμιστικές παράμετροι. Άρα για το πείραμα αυτό, όπου $N=4$ και $k=2$ προκύπτει ότι οι βαθμοί ελευθερίας είναι $f=1$.

Πίνακας 10.18 Επεξεργασία αποτελεσμάτων για την εύρεση του σφάλματος.

N	Y_i	$Y_{\text{μέσο}}$	s_i^2	f_i
1	77.27	73.15	34.04	1
2	69.02			
3	99.92	97.21	1.58	1
4	94.42			
5	90.47	91.39	1.70	1
6	92.31			
7	88.51	89.11	0.73	1
8	89.72			
9	91.21	96.45	18.92	3
10	94.67			
11	99.8			
12	99.9			
$S_Y^2=15.55$				

Με τον υπολογισμό της διασποράς S_Y^2 υπολογίζεται εύκολα η τυπική απόκλιση ή τυπικό σφάλμα σύμφωνα με την σχέση (10.4):

Άρα τελικά $\rightarrow s=3.94$

Στη συνέχεια πρέπει να εξεταστεί η ομοιογένεια των διασπορών μας καθώς αν δεν είναι ομοιογενείς υπάρχει κίνδυνος να οδηγηθούμε σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε είναι το κριτήριο Cochran.

\Rightarrow Στο κριτήριο Cochran, υπολογίζεται το πηλίκο της μεγαλύτερης διασποράς με το άθροισμα όλων των διασπορών (G_{exp}) σύμφωνα με τη σχέση (10.5). Στη περίπτωση που μελετάται ο λόγος αυτός είναι:

Άρα : $G_{\text{exp}}=34.04/(34.04+15.58+1.70+0.73+18.92)=0.480$

Για να υπάρχει ομοιογένεια πρέπει η τιμή αυτή να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη (G_{tab}) του πίνακα Cochran (πίνακας 1, Παράρτημα). Για το G_{tab} λαμβάνουμε υπόψη τη τιμή του πίνακα για $N=4$ (δοκιμές) και $f=1$ (βαθμοί ελευθερίας).

Στο πίνακα 10.19 παρατίθενται τα αποτελέσματα από το δύο κριτήριο Cochran. Όπως φυσικά μπορεί να δει κανείς, υπάρχει ομοιογένεια στις τιμές των διασπορών και συνεπώς η διαδικασία εύρεσης του μοντέλου μπορεί να συνεχιστεί.

Πίνακας 10.19 Έλεγχος ομοιογένειας διασπορών.

Κριτήριο Cochran	
Ομοιογένεια $\rightarrow G_{exp} < G_{tab}$	
G_{exp}	0.480
G_{tab}	0.907
Ομοιογένεια	ΝΑΙ

10.3.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων

Βασικός στόχος του παραγοντικού σχεδιασμού 2^2 είναι η προσέγγιση των συντελεστών του γραμμικού μοντέλου της σχέσης (10.6).

Στο δικό μας σχεδιασμό η παράμετρος αριστοποίησης είναι η απόδοση κάθε δοκιμής.

Με τη πραγματοποίηση των 8 πειραμάτων, δύο για κάθε δοκιμή, του 2^2 παραγοντικού πειράματος υπολογίζεται η μέση τιμή της παραμέτρου αριστοποίησης για κάθε δοκιμή ώστε να υπολογιστούν στη συνέχεια οι αντίστοιχοι συντελεστές b_1, b_2 αλλά και ο συντελεστής b_{12} . Ο συντελεστής b_{12} είναι ο συντελεστής της αλληλεπίδρασης των παραμέτρων $X_1 X_2$ ο οποίος υπολογίζεται καθώς δείχνει τη σημασία της ενδοδράσης. Οι συντελεστές προκύπτουν από τις παρακάτω εξισώσεις (10.7).

Στο πίνακα 10.0 φαίνονται οι κωδικοποιημένες τιμές των παραμέτρων σύμφωνα με τις οποίες δημιουργήθηκαν οι εξισώσεις (10.7) καθώς και οι τιμές Y (αποδόσεις) που χρειάστηκαν για τον υπολογισμό τους.

Πίνακας 10.20 Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b .

N_o	$Y_{μέσο}$	X_0	X_1	X_2	$X_1 X_2$
1	73.15	1	-1	-1	1
2	97.21	1	1	1	1

3	91.40	1	-1	1	-1
4	89.11	1	1	-1	-1

Στο πίνακα 10.21 καταγράφονται οι τιμές των συντελεστών b που προέκυψαν σύμφωνα με τις εξισώσεις 10.7 και το δεδομένα του πίνακα 10.20.

Πίνακας 10.21 Συντελεστές b της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης.

Συντελεστές b	
b_0	87.72
b_1	5.45
b_2	6.59
b_{12}	-2.54

Το γραμμικό μοντέλο που προκύπτει από την εύρεση των συντελεστών του πίνακα 10.7 και αντικαθιστώντας τους στην εξίσωση 10.6 είναι το εξής :

$$Y = 87.72 + 5.45X_1 + 6.59X_2 \quad (10.14)$$

Με μετατροπή των παραμέτρων X_1 και X_2 στη φυσική τους υπόσταση μέσω της εξίσωσης (5.2) έχουμε:

$$X_1 = \frac{X - 13}{7}$$

$$X_2 = \frac{Z - 12}{8}$$

Όπου, X : Κύκλοι Soxhlet

Z : Αναλογία εξανίου/οικ. διατροφικών απορριμμάτων

Τελικά με αντικατάσταση των εξισώσεων X_1 και X_2 στην 10.14 προκύπτει η τελική εξίσωση:

$$Y = 85.49 + 0.78X + 0.82Z, \quad 6 < X < 20 \text{ και } 4 < Z < 20$$

Από το μοντέλο αυτό προκύπτει ότι και οι δύο παράμετροι επηρεάζουν θετικά την απόδοση δηλαδή όσο αυξάνονται αυξάνει και η απόδοση. Εδώ προκύπτει ότι η αναλογία εξανίου/καφέ παίζει λίγο παραπάνω ρόλο στη διαμόρφωση του αποτελέσματος της απόδοσης σε αντίθεση με το χρόνο. Αυτό μπορεί να συμβαίνει καθώς όπως προαναφέρθηκε το εξάνιο διαλύει εύκολα τα λιπίδια του καφέ

που αποτελούνται κυρίως από τριγλυκερίδια. Αυτό δεν σημαίνει ότι ο χρόνος δεν επηρεάζει θετικά την εκχύλιση, απλά η εκχύλιση συμβαίνει γρήγορα σε ένα μικρό εύρος κύκλων Soxhlet.

10.3.3 Έλεγχος σημαντικότητας των συντελεστών

Μετά την εύρεση των συντελεστών των X_1 , X_2 και X_1X_2 ακολουθεί ο έλεγχος για το πόσο σημαντικός είναι καθένας από αυτούς τους συντελεστές. Η σημαντικότητα κάθε συντελεστή ελέγχεται χωριστά χρησιμοποιώντας το κριτήριο κατανομής student-t με τη παρακάτω μέθοδο.

Αρχικά υπολογίζεται από τη σχέση (10.8) η διασπορά των συντελεστών :

$$\rightarrow S_b^{1/2}=3.31$$

Έπειτα υπολογίζεται από τη σχέση (10.9) το διάστημα Δb :

Η τιμή του $t_{95,7}$ βρίσκεται από τον πίνακα 2 (Παράρτημα) με τις τιμές της κατανομής student-t και ισούται με:

$$\rightarrow t_{95,7}=1.9$$

$$\rightarrow \Delta b =3.46$$

Για να είναι ένας συντελεστής σημαντικός πρέπει η απόλυτη τιμή του να είναι μεγαλύτερη από το Δb . Στο πίνακα 10.22 φαίνονται τα αποτελέσματα του ελέγχου.

Πίνακας 10.22 Η σημαντικότητα των συντελεστών των παραγόντων

Συντελεστές		Δb	Αποτέλεσμα
b0	87.72	Συνθήκη σημαντικότητας: $ b_i >3.46$	Σημαντικός
b1	5.45		Σημαντικός
b2	6.59		Σημαντικός
b12	-2.54		Ασήμαντος

Όπως προκύπτει από τον πίνακα (10.22) η ενδοδράση X_1X_2 κρίνεται ασήμαντη. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι πιθανόν το μοντέλο που προέκυψε είναι ικανό να μας οδηγήσει πετυχημένα στην αριστοποίηση της μεθόδου.

10.3.4 Έλεγχος επάρκειας γραμμικού μοντέλου

Προκειμένου να εκτιμηθεί η επάρκεια του γραμμικού μοντέλου που προσδιορίστηκε, αρχικά πρέπει να υπολογιστεί διασπορά της επάρκειας S_{ad}^2 , σύμφωνα με τη σχέση 10.11. Στον πίνακα 10.23 παρουσιάζονται τα δεδομένα από τα οποία υπολογίστηκε το S_{ad}^2 μέσω σχέσης (10.11).

Πίνακας 10.23 Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας

No	Y_i	$Y_{\theta\epsilon\omega\rho}$	$(Y_i - Y_{\theta\epsilon\omega\rho})^2$
1	73.15	75.68	6.43
2	97.21	99.75	6.43
3	91.39	88.85	6.43
4	89.11	86.58	6.43
Από την εξίσωση (10.15) προκύπτει ότι: $S_{ad}^2=51.46$			

Για τον έλεγχο της επάρκειας του γραμμικού μοντέλου (10.14) εφαρμόζεται το κριτήριο του Fisher κατά το οποίο υπολογίζεται η εξής σχέση (10.12). Η τιμή που θα προκύψει από τη σχέση (10.16) πρέπει να ακολουθεί τη κατανομή-F με επίπεδο σημαντικότητας 95% που φαίνεται στο πίνακα 3 (Παράρτημα). Επισημαίνεται ότι το S_{ad}^2 έχει ένα βαθμό ελευθερίας ενώ για το $s\gamma^2$ όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως οι βαθμοί ελευθερίας είναι τρεις. Στο πίνακα 10.24 φαίνονται τα αποτελέσματα του κριτηρίου Fisher.

Πίνακας 10.24 Αποτελέσματα ελέγχου επάρκειας του γραμμικού μοντέλου

Κριτήριο Fisher	
Επάρκεια γραμμικού μοντέλου $\rightarrow F < F_{tab}$	
F	3.31
F_{tab}	5.59
Επαρκές	ΝΑΙ

Όπως φαίνεται η τιμή του λόγου του Fisher είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του πίνακα 3 (Παράρτημα) και συνεπώς το γραμμικό μας μοντέλο είναι επαρκές. Το αποτέλεσμα αυτό καθιστά το πειραματικό σχεδιασμό πρώτης τάξης που σχεδιάστηκε στη παρούσα εργασία επιτυχημένο. Αυτό σημαίνει ότι η παράμετρος αριστοποίησης, δηλαδή η απόδοση, περιγράφεται ικανοποιητικά από την εξίσωση (10.14) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας της μεθόδου εκχύλισης ελαίων και λιπών από εξαντλημένους κόκκους καφέ με διαλύτη εξάνιο.

10.4 Αποτελέσματα εξαντλημένων κόκκων καφέ με μεθανόλη

Ακολουθείται ανάλογη πορεία με αυτήν της χρήσης εξανίου. Η επεξεργασία των πρωτογενών αποτελεσμάτων του πίνακα 9.10 οδηγεί στα δευτερογενή και πιο σημαντικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα (πίνακας 10.25):

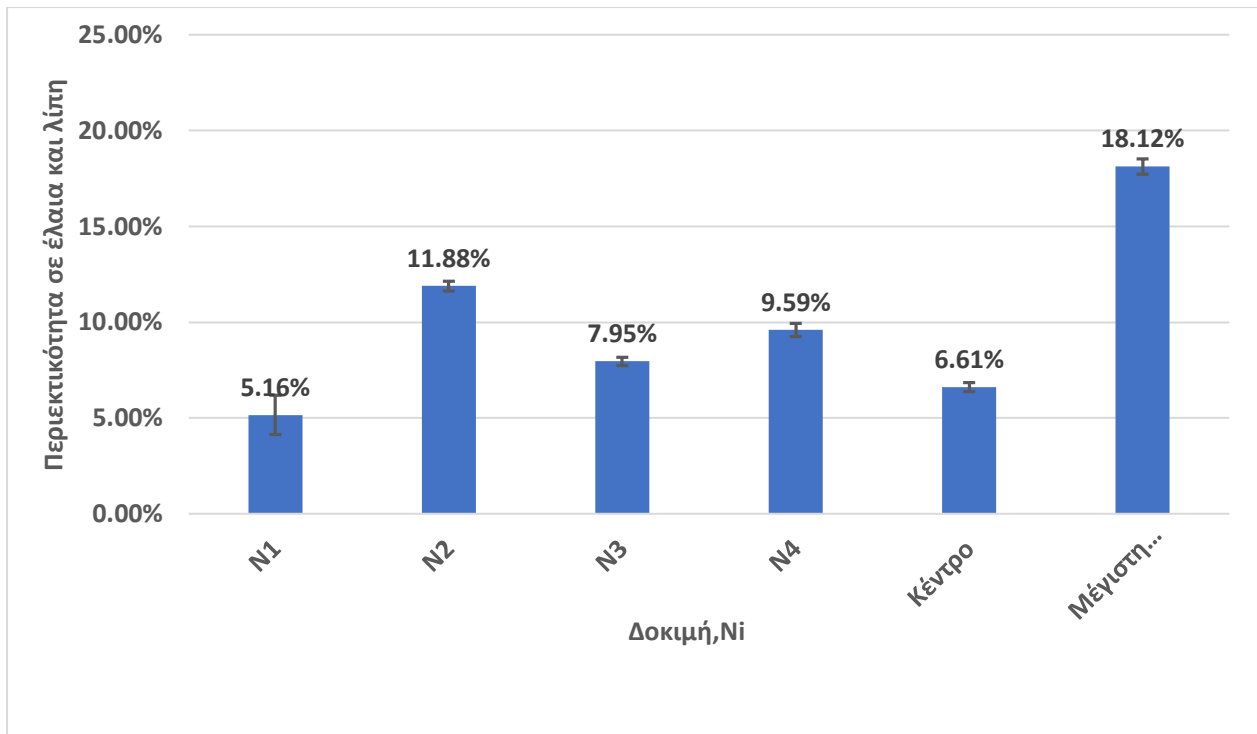
Πίνακας 10.25 Δευτερογενή αποτελέσματα παραγοντικού πειράματος για εξαντλημένους κόκκους καφέ με μεθανόλη.

A/A	Κύκλοι Soxhlet	Αναλογία μεθανόλη/πρώτης ύλης	Παραλαμβανόμενα λίπη και έλαια (%)	Απόδοση παραλαβής λιπών και ελαίων (%)
14	6	4	6.18	34.11
15	6	4	4.13	29.20
16	20	20	12.13	66.96
17	20	20	11.62	64.12
18	6	20	8.20	45.29
19	6	20	7.77	42.88
20	20	4	9.93	54.82
21	20	4	9.24	51.00
Κέντρο (επίπεδο 0)				
22	13	10	7.00	38.63
23	13	10	6.54	36.05
24	13	10	6.39	35.31
25	13	10	6.49	35.81
Μέγιστη Απόδοση				
26	Περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια με βάση την πρότυπη μέθοδο		18.12	100

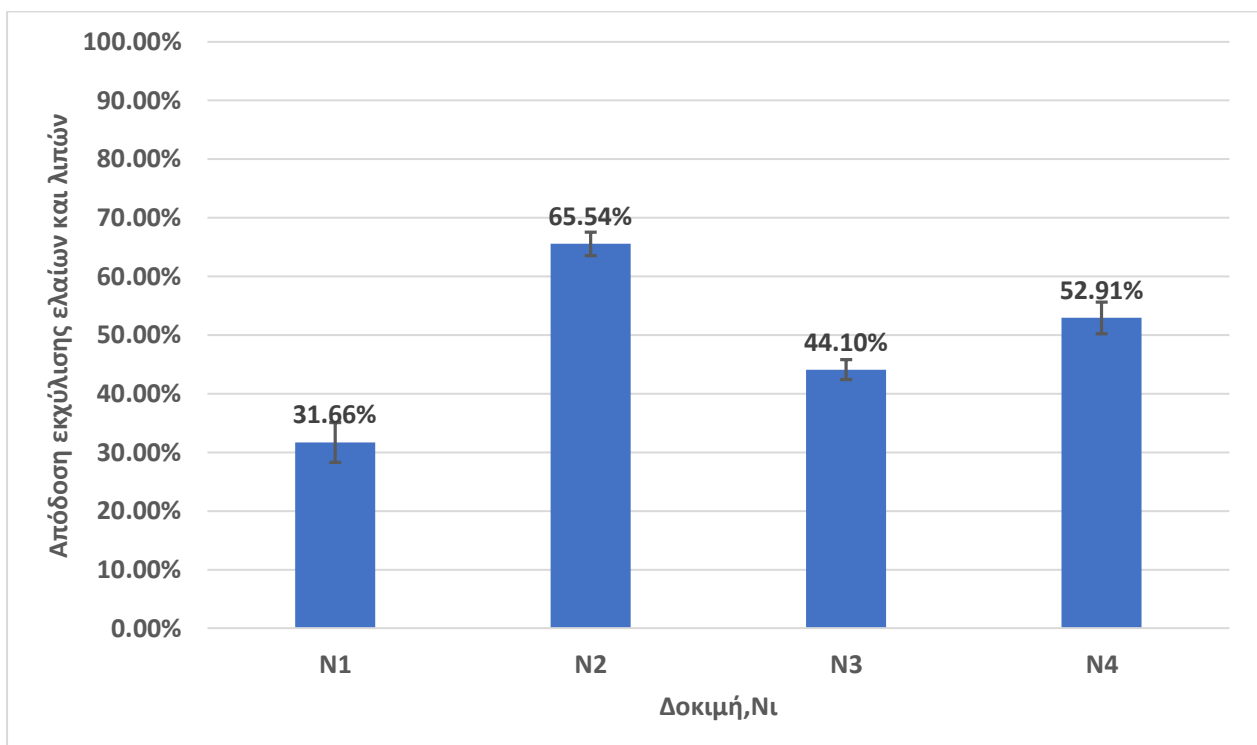
Η μέγιστη περιεκτικότητα σε έλαια και λίπη με τη χρήση μεθανόλης στους εξαντλημένους κόκκους καφέ είναι 18.12%. Πρόκειται για μια τιμή που δεν δείχνει πιθανόν τη πραγματική περιεκτικότητα των ελαίων και των λιπών. Ο λόγος είναι ότι η μεθανόλη δεν διαλύει τα τριγλυκερίδια που

αποτελούν το κύριο μέρος των λιπιδίων των εξαντλημένων κόκκων καφέ αλλά παρασύρει ένα μέρος τους μαζί για παράδειγμα με τα μονογλυκερίδια τα οποία διαλύει. Οι Krit Somnuk et al.(2017) [69] οι οποίοι ξήραν τους εξαντλημένου κόκκους καφέ στους 105 °C για μια μέρα και έκαναν εκχύλιση ελαίων και λιπών με μία μέθοδο γνωστή ως "prototype-scale extraction" με τη χρήση μεθανόλης βρήκαν περιεκτικότητα στις βέλτιστες συνθήκες τους σε έλαια και λίπη 7.2 wt.%. Ωστόσο το αξιοσημείωτο είναι ότι στη σύσταση του βρέθηκαν 8.044 wt.% τριγλυκερίδια και 90.148 wt.% μονογλυκερίδια ενώ με το εξάνιο τα ίδια συστατικά ήταν σε ποσοστά 81.156 wt.% και 11.428 % αντίστοιχα. Η αναφορά των αποτελεσμάτων αυτών γίνονται ώστε να γίνει κατανοητό ότι η μεθανόλη διαλύει κυρίως τα μονογλυκερίδια του καφέ και παρασύρει μέρος των τριγλυκεριδίων. Όπως παρατηρήθηκε και προηγουμένως για τα πειράματα με πρώτη ύλη διατροφικά απορρίμματα έτσι και εδώ ενώ σε όλες τις δοκιμές το εκχύλισμα με διαλύτη μεθανόλη είναι μικρότερο από το αντίστοιχο με εξάνιο, η μέγιστη δυναμικότητα προκύπτει μεγαλύτερη. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στο γεγονός ότι, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, με τη μεθανόλη διαλύονται και άλλες ενώσεις όπως είναι τα σάκχαρα. Προφανώς λόγω της μεγάλης χρονικής διάρκειας της εκχύλισης σε σχέση με τις υπόλοιπες δοκιμές (4h) διαλύθηκαν μεγάλες ποσότητες από άλλες ενώσεις πέρα της παράσυρσης των τριγλυκεριδίων.

Στα διαγράμματα 10.7 και 10.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των περιεκτικοτήτων σε κάθε δοκιμή και οι αποδόσεις της εκχύλισης κάθε δοκιμής αντίστοιχα. Και στα δύο διαγράμματα απεικονίζονται τα αντίστοιχα σφάλματα.



Διάγραμμα 10.7. Μέση τιμή περιεκτικότητας σε έλαια και λίπη των εξαντλημένων κόκκων καφέ για κάθε δοκιμή (συμπεριλαμβανόμενου του κέντρου και της μέγιστης περιεκτικότητας) με διαλύτη εξάνιο.



Διάγραμμα 10.8. Ποσοστό σε έλαια και λίπη σε εξαντλημένους κόκκους καφέ για κάθε δοκιμή με διαλύτη μεθανόλη

10.4.1 Υπολογισμός του στατιστικού σφάλματος

Προτού αρχίσει η διαδικασία εύρεσης του μοντέλου της πειραματικής διαδικασίας πρέπει πρώτα να εκτιμηθεί το τυπικό σφάλμα των μετρήσεων καθώς επίσης και η ομοιογένεια των διακυμάνσεων των πειραματικών μετρήσεων.

Για να υπολογιστεί το τυπικό σφάλμα (s) πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η διασπορά (s^2) των πειραματικών μας μετρήσεων. Η διασπορά υπολογίστηκε ποσοτικά βάση του πίνακα 10.26. Στον πίνακα 10.26 στη πρώτη στήλη απεικονίζεται ο αριθμός της κάθε επανάληψης. Στη δεύτερη στήλη απεικονίζονται οι μετρήσεις της απόδοσης για κάθε επανάληψη. Στη τρίτη στήλη παρουσιάζονται οι μέσες τιμές της απόδοσης κάθε δοκιμής ενώ στην τέταρτη στήλη απεικονίζονται οι διασπορές των τεσσάρων δοκιμών. Στη πέμπτη στήλη αναγράφονται οι βαθμοί ελευθερίας για κάθε δοκιμή και τέλος, στη τελευταία γραμμή υπολογίζεται η συνολική διασπορά των πειραματικών μετρήσεων.

Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον πίνακα 10.29 και τον υπολογισμό της μέσης τιμής κάθε δοκιμής, της διασποράς κάθε δοκιμής και της ολικής διασποράς των αποτελεσμάτων είναι αντίστοιχα οι (10.1),(10.2) και (10.3).

Οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος όπως και στα προηγούμενα πειράματα είναι $f=1$.

Πίνακας 10.26 Επεξεργασία αποτελεσμάτων για την εύρεση του σφάλματος.

Δοκιμή	Y_i	$Y_{\text{μέσο}}$	s_i^2	f_i
1	34.12	31.66	12.09	1
2	29.20			
3	66.96	65.54	4.02	1
4	64.13			
5	45.30	44.10	2.90	1
6	42.89			
7	54.82	52.91	7.31	1
8	51.00			
9	38.64	36.45	2.21	3
10	36.05			
11	35.32			
12	35.82			
$S_Y^2=4.71$				

Με τον υπολογισμό της διασποράς S_y^2 υπολογίζεται εύκολα η τυπική απόκλιση ή τυπικό σφάλμα σύμφωνα με την εξίσωση 10.4:

Άρα τελικά $\rightarrow s=2.17$

Στη συνέχεια πρέπει να εξεταστεί η ομοιογένεια των διασπορών μας καθώς αν δεν είναι ομοιογενείς υπάρχει κίνδυνος να οδηγηθούμε σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Το κριτήριο που χρησιμοποιήθηκε το κριτήριο Cochran.

\Rightarrow Στο κριτήριο Cochran, υπολογίζεται το πηλίκο της μεγαλύτερης διασποράς με το άθροισμα όλων των διασπορών (G_{exp}) σύμφωνα με τη σχέση (10.5). Στη περίπτωση αυτή λόγος αυτός είναι:

Άρα : $G_{exp}=34.04/(34.04+15.58+1.70+0.73+13.50)=0.52$

Για να υπάρχει ομοιογένεια πρέπει η τιμή αυτή να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη (G_{tab}) του πίνακα (Πίνακας 1, Παράρτημα) Cochran. Για το G_{tab} λαμβάνουμε υπόψη τη τιμή του πίνακα για $N=4$ (δοκιμές) και $f=1$ (βαθμοί ελευθερίας).

Στο πίνακα 10.27 παρατίθενται τα αποτελέσματα από το κριτήριο Cochran. Όπως φυσικά μπορεί να δει κανείς, υπάρχει ομοιογένεια στις τιμές των διασπορών και συνεπώς η διαδικασία εύρεσης του μοντέλου μπορεί να συνεχιστεί.

Πίνακας 10.27 Έλεγχος ομοιογένειας διασπορών

Κριτήριο Cochran	
Ομοιογένεια $\rightarrow G_{exp} < G_{tab}$	
G_{exp}	0.520
G_{tab}	0.907
Ομοιογένεια	ΝΑΙ

10.4.2 Υπολογισμός των συντελεστών των παραγόντων

Έπειτα υπολογίζονται οι συντελεστές του γραμμικού μοντέλου της σχέσης (10.6).

Με τη πραγματοποίηση των 8 πειραμάτων, δύο για κάθε δοκιμή, του 2^2 παραγοντικού πειράματος υπολογίζεται η μέση τιμή της παραμέτρου αριστοποίησης για κάθε δοκιμή ώστε να υπολογιστούν στη συνέχεια οι αντίστοιχοι συντελεστές b_1, b_2 αλλά και ο συντελεστής b_{12} . Ο συντελεστής b_{12} είναι

ο συντελεστής της αλληλεπίδρασης των παραμέτρων X_1X_2 ο οποίος υπολογίζεται καθώς δείχνει τη σημασία της ενδοδράσης. Οι συντελεστές b προκύπτουν από τις εξισώσεις 10.7.

Στο πίνακα 10.28 φαίνονται οι κωδικοποιημένες τιμές των παραμέτρων σύμφωνα με τις οποίες δημιουργήθηκαν οι εξισώσεις 10.7 καθώς και οι τιμές Y (αποδόσεις) που χρειάστηκαν για τον υπολογισμό τους.

Πίνακας 10.28 Δεδομένα υπολογισμού συντελεστών b .

N_o	$Y_{μέσο}$	X_0	X_1	X_2	X_1X_2
1	31.66	1	-1	-1	1
2	65.54	1	1	1	1
3	44.09	1	-1	1	-1
4	52.91	1	1	-1	-1

Στο πίνακα 10.2 καταγράφονται οι τιμές των συντελεστών b που προέκυψαν σύμφωνα με τις εξισώσεις 10.6 και τα δεδομένα του πίνακα 10.28.

Πίνακας 10.29 Συντελεστές b της εξίσωσης της παραμέτρου αριστοποίησης.

Συντελεστές b	
b_0	48.55
b_1	10.68
b_2	6.27
b_{12}	0.05

Το γραμμικό μοντέλο που προκύπτει από την εύρεση των συντελεστών του πίνακα 10.29 και αντικαθιστώντας τους στην εξίσωση 10.6 είναι το εξής :

$$Y = 48.55 + 10.68X_1 + 6.27X_2 \quad (10.15)$$

Με μετατροπή των παραμέτρων X_1 και X_2 στη φυσική τους υπόσταση μέσω της εξίσωσης (5.2) έχουμε:

$$X_1 = \frac{X - 13}{7}$$

$$X_2 = \frac{Z - 12}{8}$$

Όπου, X: Κύκλοι Soxhlet

Z: Αναλογία εξανίου/οικ. διατροφικών απορριμμάτων

Τελικά με αντικατάσταση των εξισώσεων X_1 και X_2 στην 10.15 προκύπτει η τελική εξίσωση:

$$Y = 38.13 + 1.53X + 0.78Z, \quad 6 < X < 20 \text{ και } 4 < Z < 20$$

Η εξίσωση αυτή δείχνει ότι και οι δύο παράγοντες επηρεάζουν θετικά την απόδοση. Σε αντίθεση με το εξάνιο στην εξίσωση αυτή φαίνεται ότι ο χρόνος παίζει πιο σημαντικό ρόλο από την αναλογία μεθανόλης/καφέ (SCG). Ο λόγος προαναφέρθηκε αναλυτικά παραπάνω και έχει να κάνει με τις ενώσεις που διαλύει η μεθανόλη όσο περνάει ο χρόνος.

10.4.3 Έλεγχος σημαντικότητας των συντελεστών

Μετά την εύρεση των συντελεστών των X_1, X_2 και X_1X_2 ακολουθεί ο έλεγχος για το πόσο σημαντικός είναι καθένας από αυτούς τους συντελεστές. Η σημαντικότητα κάθε συντελεστή ελέγχεται χωριστά χρησιμοποιώντας το κριτήριο κατανομής student-t με τη παρακάτω μέθοδο.

Αρχικά υπολογίζεται από τη σχέση (10.8) η διασπορά των συντελεστών s_b^2 :

$$\rightarrow S_b^{1/2} = 3.31$$

Έπειτα υπολογίζεται από τη σχέση (10.9) το διάστημα Δb :

$$\Delta b = t * S_b^{1/2}$$

Η τιμή του $t_{95,7}$ βρίσκεται από τον πίνακα 2 (Παράρτημα) με τις τιμές της κατανομής student-t και ισούται με:

$$\rightarrow t_{95,7} = 1.9$$

$$\rightarrow \Delta b = 2.06$$

Για να είναι ένας συντελεστής σημαντικός πρέπει η απόλυτη τιμή του να είναι μεγαλύτερη από το Δb . Στο πίνακα 10.30 φαίνονται τα αποτελέσματα του ελέγχου.

Πίνακας 10.30 Η σημαντικότητα των συντελεστών των παραγόντων

Συντελεστές		Δb	Αποτέλεσμα
b_0	48.55	Συνθήκη σημαντικότητας:	Σημαντικός
b_1	10.68		Σημαντικός
b_2	6.27		Σημαντικός

b_{12}	0.05	$ b_i > 2.06$	Ασήμαντος
----------	------	----------------	-----------

Όπως προκύπτει από τον πίνακα 10.30 η ενδοδράση X_1X_2 κρίνεται ασήμαντη. Όπως προαναφέρθηκε, αυτό δείχνει ότι το γραμμικό μοντέλο που προέκυψε είναι κατάλληλο για την αριστοποίηση της μεθόδου.

10.4.4 Έλεγχος επάρκειας μοντέλου

Προκειμένου να εκτιμηθεί η επάρκεια του γραμμικού μοντέλου που προσδιορίστηκε, αρχικά πρέπει να υπολογιστεί διασπορά της επάρκειας S_{ad}^2 , σύμφωνα με τη σχέση 10.11. Στον πίνακα 10.31 παρουσιάζονται τα δεδομένα από τα οποία υπολογίστηκε το S_{ad}^2 μέσω σχέσης (10.11).

Πίνακας 10.31 Υπολογισμός της διασποράς της επάρκειας

N_0	Y_i	$Y_{\theta_{εωρ}}$	$(Y_i - Y_{\theta_{εωρ}})^2$
1	31,66	31,61	0,0024
2	65,54	65,50	0,0024
3	44,09	44,14	0,0024
4	52,91	52,96	0,0024
Από την εξίσωση (10.11) προκύπτει ότι: $S_{ad}^2=0.02$			

Για τον έλεγχο της επάρκειας του γραμμικού μοντέλου (10.15) εφαρμόζεται το κριτήριο του Fisher κατά το οποίο υπολογίζεται ο λόγος του Fisher σύμφωνα με τη σχέση (10.12). Η τιμή που θα προκύψει από τη σχέση (10.13) πρέπει να ακολουθεί τη κατανομή-F με επίπεδο σημαντικότητας 95% που φαίνεται στο πίνακα 3 (Παράρτημα). Επισημαίνεται ότι το S_{ad}^2 έχει ένα βαθμό ελευθερίας ενώ για το s_Y^2 όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως οι βαθμοί ελευθερίας είναι τρεις. Στο πίνακα 10.35 απεικονίζονται τα αποτελέσματα του κριτηρίου Fisher.

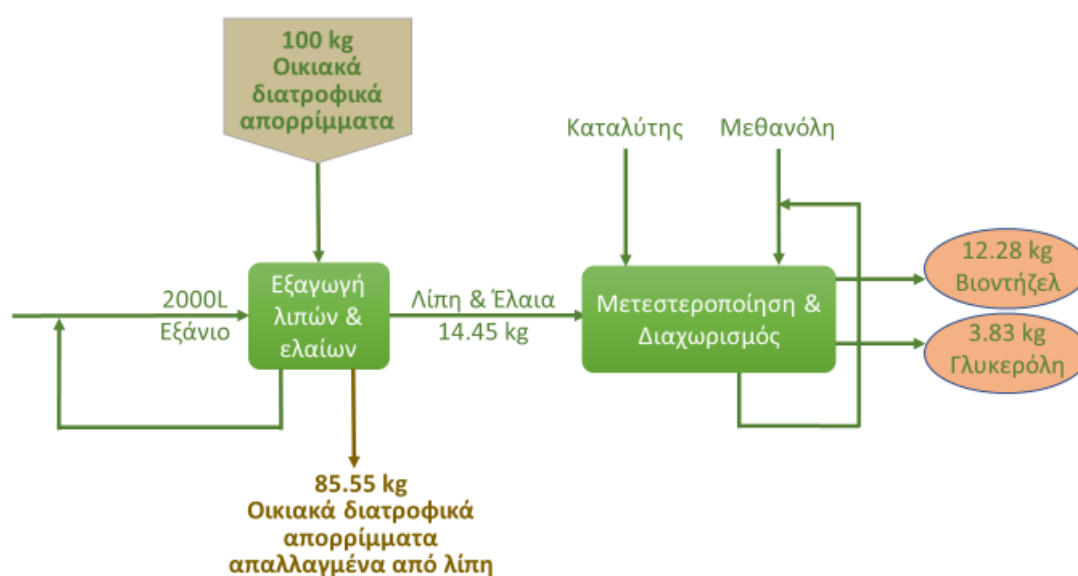
Πίνακας 10.32 Αποτελέσματα ελέγχου επάρκειας του γραμμικού μοντέλου

Κριτήριο Fisher	
Επάρκεια γραμμικού μοντέλου → $F < F_{tab}$	
F	0.004
F_{tab}	5.59
Επαρκές	ΝΑΙ

Όπως φαίνεται η τιμή του λόγου του Fisher είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη του πίνακα 3 (Παράρτημα) και συνεπώς το γραμμικό μας μοντέλο είναι επαρκές. Όπως επισημάνθηκε και στο πειραματικό σχεδιασμό με διαλύτη το εξάνιο, έτσι και εδώ το μοντέλο που προέκυψε είναι επαρκές και αυτό καθιστά το πειραματικό σχεδιασμό πετυχημένο. Αυτό σημαίνει ότι το μοντέλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση των βέλτιστων συνθήκων που μπορεί να χρειαστούν για τη παραγωγή ελαίων και λιπών από καφέ σε μεγάλη κλίμακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11: Αξιοποίηση δυναμικού παραγωγής βιοντήζελ

Αξιοποιώντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το σύνολο των πειραματικών δοκιμών, έγινε στη συνέχεια μια προσπάθεια προσομοίωσης της συνολικής διεργασίας για την παραγωγή βιοντήζελ τόσο για τα οικιακά διατροφικά απορρίμματα (Σχήμα 11.1), όσο και για τους εξαντλημένους κόκκους καφέ (Σχήμα 11.2).



Σχήμα 11.1: Προσομοίωση της συνολικής διεργασίας παραγωγής βιοντήζελ για τα οικιακά διατροφικά απορρίμματα

Θεωρήθηκε η σύσταση των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων του Πίνακα 9.1 όπου η περιεκτικότητά τους σε λίπη και έλαια ανέρχεται στα 17.72 ± 1.51 g ανά 100 g ξηρής πρώτης ύλης. Υιοθετώντας ως πειραματικές συνθήκες τις βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν από τον παραγοντικό σχεδιασμό, ήτοι διαλύτης εξάνιο, 20 κύκλοι Soxhlet και αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης 1: 20, τότε είναι δυνατό να παραληφθούν 14.45 ± 0.55 g λίπη και έλαια ανά 100 g ξηρής πρώτης ύλης. Δεδομένων των χαρακτηριστικών των λιπών που ανακτήθηκαν (Πίνακας 9.2), είναι δυνατή η μετεστεροποίησή τους προς παραγωγή προηγμένου βιοντήζελ. Παράλληλα παραλαμβάνεται και γλυκερόλη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [49], η μεθανόλη θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης μετεστεροποίησης με αναλογία 8:1 και η μετεστεροποίηση να λαμβάνει χώρα στους 65 °C για 2 h. Δεδομένου των ελεύθερων οξέων, καταλληλότερος καταλύτης κατά τη θεωρητική προσέγγιση αυτού του σεναρίου κρίνεται το H_2SO_4 (1% w/w), προκειμένου να αποφευχθούν φαινόμενα σαπωνοποίησης λόγω της χρήσης βάσης. Εναλλακτικά, θα μπορούσε να εφαρμοστεί

μετεστεροποίηση δύο σταδίων. Για την εκτίμηση των ισοζυγίων μάζας, θεωρούμε μια απόδοση μετατροπής των λιπών σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων ίση με 85% [49].

Βασιζόμενοι στις παραπάνω παραδοχές και με δεδομένο ότι ετησίως παράγονται:

- 430 εκατομμύρια τόνοι στον κόσμο
- 88 εκατομμύρια τόνοι στην Ευρώπη
- 484000 τόνοι στην Ελλάδα

οικιακά διατροφικά απορρίμματα, είναι δυνατό να παραχθούν ετησίως αντίστοιχα:

- 53 εκατομμύρια τόνοι στον κόσμο
- 11 εκατομμύρια τόνοι στην Ευρώπη
- 60000 τόνοι στην Ελλάδα

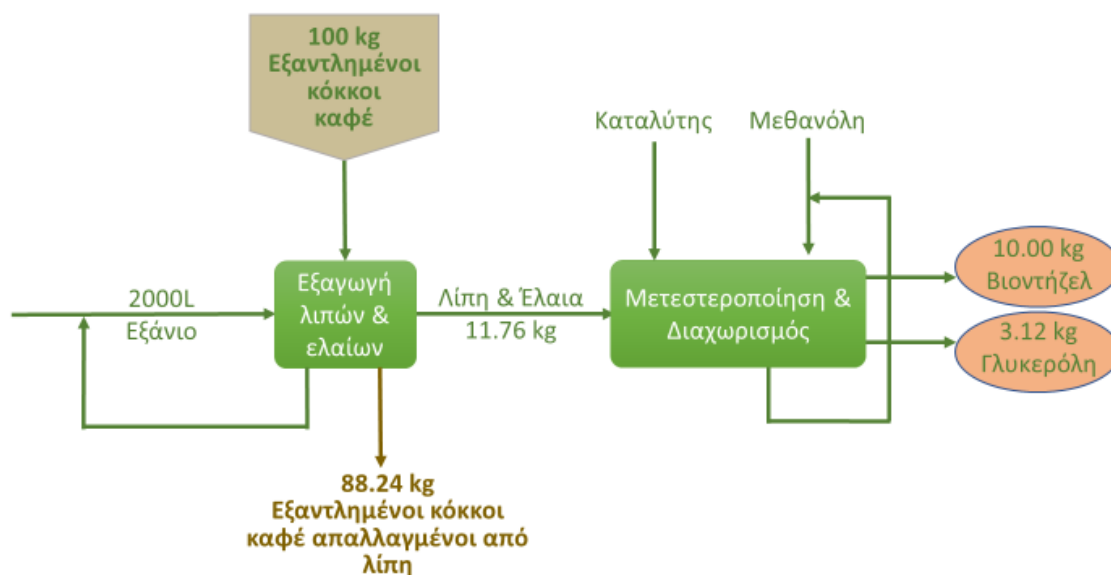
βιοντήζελ.

Αν αναλογιστεί κανείς ότι στην Ευρώπη σήμερα η παραγωγή βιοντήζελ αγγίζει τους 11.5 εκατομμύρια τόνους ετησίως [16] με πλήρη αξιοποίηση των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων θα μπορούσε η ποσότητα αυτή σχεδόν να διπλασιαστεί και επομένως να υποκατασταθούν σε μεγάλο βαθμό τα ορυκτά καύσιμα.

Αντίστοιχα, στην Ελλάδα, δεδομένου ότι ήδη η εγκατεστημένη παραγωγική δυναμικότητα των εγχώριων εγκαταστάσεων ανέρχεται στους 729.000 τόνους, ενώ ο ετήσιος όγκος παραγωγής σε περίπου 138.000 τόνους βιοντήζελ το χρόνο, καθίσταται σαφές πως είναι δυνατό να αξιοποιηθούν τα οικιακά διατροφικά απορρίμματα προς την κατεύθυνση της παραγωγής βιοντήζελ στην Ελλάδα.

Ανάλογα για την περίπτωση των εξαντλημένων κόκκων καφέ και αξιοποιώντας το βέλτιστο πειραματικό σενάριο (διαλύτης εξάνιο, 20 κύκλοι Soxhlet και αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης 20: 1), είναι δυνατό να παραλάβει κανείς από 100 g πρώτης ύλης $11.76 \pm 0,58$ g λιπών και ελαίων από τα 12.89 ± 0.45 g που συνολικά περιέχονται (Πίνακας 10.20). Με αντίστοιχες υποθέσεις, όπως και για τη περίπτωση των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων, είναι δυνατό από τους 6 εκατομμύρια τόνους περίπου εξαντλημένων κόκκων καφέ που παράγονται παγκοσμίως το χρόνο, να παραχθούν 605000 τόνοι βιοντήζελ ή εάν εστιάσουμε στην Ευρώπη από τα 2 εκατομμύρια τόνους αποβλήτου να παραχθούν περίπου 207000 τόνοι βιοντήζελ. Τα τελευταία διαθέσιμα στοιχεία για την Ελλάδα που αφορούν στην κατανάλωση καφέ έχουν έτος αναφοράς το 2007, με κατανάλωση 60876 tn/y [70].

Επομένως η αντίστοιχη παραγωγή εξαντλημένων κόκκων καφέ θα ανέρχεται στους 40000 τόνους ετησίως περίπου [71], από τους οποίους μπορούν να παραχθούν 4000 τόνοι βιοντήζελ. Καθίσταται λοιπόν σαφές ότι οι εξαντλημένοι κόκκοι καφέ μπορούν επίσης να αποτελέσουν ένα υπόστρωμα ικανό να σηματοδοτήσει αλλαγές στην παγκόσμια ενεργειακή οικονομία.



Σχήμα 11.2: Προσομοίωση της συνολικής διεργασίας παραγωγής βιοντήζελ για τους εξαντλημένους κόκκους καφέ

Συγκεντρωτικά, δεδομένης της κατανάλωσης ντήζελ σε παγκόσμιο (707 εκατομμύρια τόνοι το χρόνο (2011) [72], ευρωπαϊκό (286,4 εκατομμύρια τόνοι το χρόνο (2017) [73] και εθνικό (3,66 εκατομμύρια τόνοι το χρόνο (2018) (ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΡΧΗ) επίπεδο αξιοποιώντας πλήρως τα οικιακά διατροφικά απορρίμματα αλλά και τους εξαντλημένους κόκκους καφέ, είναι δυνατό να υποκατασταθούν οι ανάγκες σε ντήζελ κατά 7.6, 3.8 και 1.7% αντίστοιχα. Με τον τρόπο αυτό, δημιουργούνται καλές προοπτικές για την περαιτέρω διείσδυση και προοδευτική υποκατάσταση των ορυκτών καυσίμων.

Παρά τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω υπάρχουν αρκετές προκλήσεις για να επιτευχθεί η σωστή και πλήρης εκμετάλλευση των διαφορετικών ρευμάτων αποβλήτων προς την παραγωγή του βιοντήζελ. Μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις αποτελεί η συλλογή του οργανικού κλάσματος των στερεών αποβλήτων καθώς υστερεί πολύ σε οργάνωση και απαιτεί γρήγορη αντιμετώπιση. Επίσης ένα θέμα είναι η σύσταση των οργανικών αποβλήτων καθώς μεταβάλλεται ανάλογα με τη τοποθεσία και το χρόνο. Αυτή η παράμετρος πρέπει να ληφθεί υπόψη ώστε να υπάρχει συνεχώς κατάλληλη και συνεχόμενη τροφοδοσία. Ακόμα, σοβαρό ζήτημα αποτελεί η καθαρότητα των

τελικών προϊόντων. Οποσδήποτε τα βιοκαύσιμα πρέπει να είναι ανάλογα με τα ορυκτά καύσιμα καθώς επίσης και να τηρούν κάποιες προδιαγραφές ώστε να μπορούν να αναμιχθούν με αυτά. Φυσικά, για να επιτευχθεί μείωση του κόστους των βιοκατεργασιών χρειάζεται πλήρης εκμετάλλευση των παραπροϊόντων όπως είναι ο ηλεκτρισμός και η θερμότητα. Για να επιτευχθεί η πλήρης και πετυχημένη εμπορευματοποίηση της διεργασίας χρειάζεται σε κάθε στάδιο να παράγονται προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας ώστε να ευνοείται οικονομικά κάθε βήμα της διεργασίας.

Πλέον, τα αρμόδια κέντρα αποφάσεων μαζί με τους επιστήμονες έχουν επικεντρωθεί στη χρήση μη βρώσιμων πρώτων υλών και την εκμετάλλευση του μηδενικού κόστους αποβλήτων για τη παραγωγή ενέργειας και καυσίμων εξαλείφοντας έτσι το ζήτημα «καύσιμα έναντι τροφίμων». Οι εθνικές στρατηγικές πρέπει να προωθήσουν τη διαχείριση των αποβλήτων και τις πράσινες τεχνολογίες ώστε να αντιμετωπιστούν αποδοτικά αυτές οι προκλήσεις. Παράλληλα τα κράτη θα μπορούσαν να μειώσουν τους περιορισμούς στα βιοκαύσιμα καθώς και να μειώσουν τη φορολογία. Οι εταιρίες πετρελαίου με τη σειρά τους πρέπει να προχωρήσουν στην αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με βιοκαύσιμα ενώ θα διερευνούν νέους επιχειρηματικούς ορίζοντες. Τέλος, η εκπαίδευση και ενημέρωση των καταναλωτών είναι απαραίτητη ώστε να κατανοήσουν τα οφέλη των βιο-προϊόντων και να αποδεχθούν την μελλοντική αυτή αλλαγή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12: Συμπεράσματα

Διατροφικά Οικιακά Απορρίμματα

Για τα οικιακά διατροφικά απορρίμματα, στο εύρος των πειραματικών συνθηκών που μελετήθηκε (Κύκλοι Soxhlet: 6 έως 20, Αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης: 2 έως 20), η απόδοση παραλαβής λιπών και ελαίων σε σχέση με την ολική περιεκτικότητά τους κυμάνθηκε από 16.21 έως 53.59% με διαλύτη μεθανόλη και 59.6 έως 83.85% με διαλύτη εξάνιο. Οι βέλτιστες αποδόσεις επιτεύχθηκαν στις ακόλουθες πειραματικές συνθήκες:

- Διαλύτης εξάνιο: Μέγιστη απόδοση 83.85% για 20 κύκλους Soxhlet και αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης ίση με 20
- Διαλύτης μεθανόλη: Μέγιστη απόδοση 53.59% για 20 κύκλους Soxhlet και αναλογία μεθανόλης/πρώτης ύλης ίση με 20.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι ο μη πολικός διαλύτης (εξάνιο) εξασφαλίζει υψηλότερες αποδόσεις σε όλο το εύρος των πειραματικών συνθηκών και μάλιστα όπως αναμενόταν αύξηση του αριθμού των κύκλων Soxhlet και της αναλογίας διαλύτη/ πρώτης ύλης οδηγεί σε αποδοτικότερη εκχύλιση των ελαίων. Από τη στατιστική ανάλυση του παραγοντικού σχεδιασμού, προέκυψε μάλιστα ότι η αλληλεπίδραση των εξεταζόμενων ρυθμιστικών παραμέτρων είναι στατιστικά σημαντική και θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά το σχεδιασμό της διεργασίας της εκχύλισης. Πέραν από τις πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με αναλογία εξανίου/ πρώτης ύλης ίση με 2 και εφαρμογή 6 κύκλων Soxhlet και παρουσίασαν απόδοση μικρότερη από 60%, αξίζει να αναφερθεί ότι όλες οι υπόλοιπες πειραματικές δοκιμές είχαν εξίσου υψηλές αποδόσεις μέσα στο εύρος του στατιστικού σφάλματος της βέλτιστης δοκιμής.

Επομένως, για τον καθορισμό των αριστοποιημένων συνθηκών μέγιστης παραλαβής ελαίων, απαραίτητη κρίνεται η συνεκτίμηση τεχνο-οικονομικών παραμέτρων όπως ενεργειακό κόστος, κόστος διαλύτη κ.α.

Από τα αποτελέσματα του ελέγχου της ποιότητας των ελαίων των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων που ανακτήθηκαν με διαλύτη εξάνιο, κατέστη σαφές ότι μετεστεροποίηση δύο βημάτων θα ήταν απαραίτητη για την παραγωγή βιοντήζελ καθώς τα εκχυλισμένα έλαια παρουσιάζουν σχετικά υψηλή οξύτητα (μεγάλο ποσοστό ελεύθερων λιπαρών οξέων). Αντίθετα, η υγρασία τους είναι αρκετά χαμηλότερη από το ανώτερο όριο για τη παραγωγή βιοντήζελ, με αποτέλεσμα αυτή να μην αποτελεί περιοριστική παράμετρο. Επιπλέον σημαντικό πλεονέκτημα του υπό μελέτη υποστρώματος είναι η πολύ χαμηλή περιεκτικότητα θειούχων ενώσεων.

Εξαντλημένοι Κόκκοι Καφέ

Για τους εξαντλημένους κόκκους καφέ, στο εύρος των πειραματικών συνθηκών που μελετήθηκε (Κύκλοι Soxhlet: 6 έως 20, Αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης: 2 έως 20), η απόδοση παραλαβής λιπών και ελαίων σε σχέση με την ολική περιεκτικότητά τους κυμάνθηκε από 29.3 έως 66.96% με διαλύτη μεθανόλη και από 69.02 έως 94.41% με διαλύτη εξάνιο. Οι βέλτιστες αποδόσεις επιτεύχθηκαν στις ακόλουθες πειραματικές συνθήκες:

- Διαλύτης εξάνιο: Βέλτιστη απόδοση 97.21% για 20 κύκλους Soxhlet και αναλογία διαλύτη/πρώτης ύλης ίση με 20.
- Διαλύτης μεθανόλη: Βέλτιστη απόδοση 66.96% για 20 κύκλους Soxhlet και αναλογία μεθανόλης/πρώτης ύλης ίση με 20.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι το εξάνιο εξασφαλίζει και πάλι υψηλότερες αποδόσεις σε όλο το εύρος των πειραματικών συνθηκών. Από τη στατιστική ανάλυση του παραγοντικού σχεδιασμού, προέκυψαν στατιστικά επαρκή γραμμικά μαθηματικά μοντέλα και για τους δύο διαλύτες. Επιπλέον, προέκυψε ότι και οι δύο ρυθμιστικές παράμετροι είναι σημαντικές ενώ και επηρεάζουν θετικά και με την ίδια βαρύτητα τη συνολική απόδοση.

Πέραν από τις πειραματικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με αναλογία εξανίου/ πρώτης ύλης ίση με 2 και εφαρμογή 6 κύκλων Soxhlet και παρουσίασαν απόδοση μικρότερη από 80%, αξίζει να αναφερθεί ότι όλες οι υπόλοιπες πειραματικές δοκιμές είχαν αρκετά υψηλές αποδόσεις (μεγαλύτερες από 90%). Άρα, καλό θα ήταν να συνεκτιμηθούν και τεχνικο-οικονομικές παράμετροι προκειμένου να οριστούν οι κατάλληλες συνθήκες παραλαβής ελαίων και λιπών από εξαντλημένους κόκκους καφέ.

Από τον έλεγχο της ποιότητας των ελαίων που ανακτήθηκαν με διαλύτη εξάνιο, προέκυψε ότι τα εκχυλισμένα έλαια παρουσιάζουν σχετικά χαμηλή οξύτητα (1.65%) δίνοντας τη δυνατότητα εφαρμογής μετεστεροποίησης ενός σταδίου με βασικό καταλύτη. Ανάλογα και με τα διατροφικά υπολείμματα, η υγρασία των εκχυλισμένων ελαίων είναι αρκετά χαμηλότερη από το ανώτερο όριο για τη παραγωγή βιοντήζελ και η περιεκτικότητα σε θειούχες ενώσεις πολύ χαμηλή.

Σύγκριση των δύο διαλυτών (εξάνιο και μεθανόλη)

Από το σύνολο των πειραματικών δοκιμών προέκυψε ότι το εξάνιο προκρίνεται έναντι της μεθανόλης ως διαλύτης εκχύλισης καθώς επιτυγχάνει ταχύτερη και αποδοτικότερη εκχύλιση. Η μεθανόλη, βέβαια, δεν αποδείχθηκε απαγορευτική.

Σύγκριση των δύο πρώτων υλών

Από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι και τα δύο υποστρώματα που εξετάστηκαν μπορούν να αποτελέσουν δευτερογενείς πηγές λιπών και ελαίων καθώς η περιεκτικότητά τους σε ελαία και λίπη ανέρχεται σε 12.89% για τους εξαντλημένους κόκκους καφέ και 17.70% για τα διατροφικά οικιακά απορρίμματα. Ενώ τα έλαια των διατροφικών απορριμμάτων υπερέχουν ποσοτικά, υστερούν ποιοτικά έναντι αυτών που προέρχονται από τους εξαντλημένους κόκκους καφέ, μιας και εμφανίζουν υψηλότερη περιεκτικότητα ελεύθερων λιπαρών οξέων (7.14% έναντι 1.65%). Επιπλέον, δεν πρέπει όμως κανείς να παραγνωρίζει το γεγονός ότι η αρχική υγρασία των οικιακών διατροφικών απορριμμάτων η οποία πρέπει να απομακρυνθεί για την αποτελεσματική εκχύλιση των ελαίων είναι τάξης μεγέθους υψηλότερη από την αντίστοιχη των υπολειμμάτων καφέ.

Συνοψίζοντας, στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας αποδείχθηκε ότι είναι τεχνικά εφικτή η ανάκτηση και παραλαβή των περιεχόμενων λιπών και ελαίων τόσο από τα οικιακά διατροφικά απορρίμματα όσο και από τους εξαντλημένους κόκκους καφέ. Η εκτίμηση του δυναμικού αξιοποίησης των εν λόγω υποστρωμάτων προς την παραγωγή βιοντήζελ σε εθνικό, ευρωπαϊκό και παγκόσμιο επίπεδο μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στη ενεργειακή στρατηγική μέσω της προώθησης βιοκαυσίμων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Κορδούλης Χ. (2013). Μέθοδοι Αξιοποίησης Βιομάζας για Παραγωγή Βιοκαυσίμων, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα .
- [2] Le Feuvre, P. Transport Biofuels, <https://www.iea.org/tcep/transport/biofuels/>
- [3] Flach, B., Lieberz, S., Lappin J., Bolla, S. (2018) EU Biofuels Annual 2018, USDA Foreign Agricultural Service, Gain Report 7/3/2018, 2018.
- [4] Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources.
<https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2018/2001/oj>
- [5] Biofuels Digest. <https://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2018/01/01/biofuels-mandates-around-the-world-2018/18/>
- [6] Biodegradable Waste. <https://ec.europa.eu/environment/waste/compost/index.htm>
- [7] Gómez Palacios, J. M., Ruiz de Apodaca, A., Rebollo, C., & Azcárate, J. (2002). European policy on biodegradable waste: A management perspective. *Water Science and Technology*, 46(10), 311–318.
- [8] Hoogeveen, Y., & European Environment Agency (Eds.). (2013). *Natural resources and human well-being in a green economy*. Luxembourg: Publ. Off. of the Europ. Union.
- [9] Saveyn, H. & Eder, P. (2014) End-of-waste criteria for biodegradable waste subjected to biological treatment (compost & digestate): Technical proposals. JRC Scientific and Policy Reports, European Commission 2014
- [10] Environmental Indicator report 2016 In support to the monitoring of the 7th Environment Action Programme. (2016) No 30/2016, European Environmental Agency, Luxembourg: Publications Office of the European Union.
- [11] Barth J. (2009). Let's talk legislation, *Waste Management World*, Nov-Dec 2009
- [12] AgroEnergy. <http://www.agroenergy.gr/categories/βιοκαύσιμα>
- [13] Scarlat, N., Dallemand, J.-F., Monforti-Ferrario, F., & Nita, V. (2015). The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: Policies and facts. *Environmental Development*, 15, 3–34.
- [14] 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.
- [15] Υπουργείο Περιβάλλοντος & Ενέργειας. (2019) <http://www.ypeka.gr/>
- [16] European Biodiesel Board. (2019). Statistics. <http://www.ebb-eu.org/stats.php>

- [17] Wang T. (2019). Global biodiesel production by country 2018. Energy & Environmental Services <https://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/>
- [18] Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50(1), 14–34.
- [19] Singh, S. P., & Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 200–216.
- [20] U.S energy information administration. <https://www.eia.gov>
- [21] Garofalo, R. (2019). Meeting of the EU crop Markets Observatory April 3rd 2019. The European Biodiesel Sector. European Biodiesel Board https://ec.europa.eu/agriculture/sites/agriculture/files/market-observatory/crops/doc/2019-04-03-eu_biodiesel_sector.pdf
- [22] Yusuf, N. N. A. N., Kamarudin, S. K., & Yaakub, Z. (2011). Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 52(7), 2741–2751.
- [23] Karmee, S. K., & Lin, C. S. K. (2014). Valorisation of food waste to biofuel: Current trends and technological challenges. *Sustainable Chemical Processes*, 2(1), 22.
- [24] Gustavsson, J., Cederberg, C. Sonesson, U. (2011) *Global Food Losses and Food Waste*, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Dusseldorf, Germany.
- [25] Galanakis, C.M., Cvejic, J., Verardo, V., Segura-Carretero, A. (2016). Chapter 11 - Food Use for Social Innovation by Optimizing Food Waste Recovery Strategies, 211-236 in Galanakis, C.M. (Ed.). (2016). *Innovation Strategies in the Food Industry*, Academic Press.
- [26] Stenmarck, A., Jensen, C., Quested, T., Moates, G., Buksti, M., Cseh, B., Östergren, K. (2016). Estimates of European food waste levels. Retrieved from <http://edepot.wur.nl/378674>
- [27] Otlés, S., & Kartal, C., (2018). Food Waste Valorization. *Sustainable Food Systems from Agriculture to Industry*, 371-399 in Galanakis, C.M. (Ed.). (2018). *Sustainable food systems from agriculture to industry: Improving production and processing*. London; San Diego, CA: Academic Press, an imprint of Elsevier.
- [28] Davin Newman, Ricardo Cepeda-Marquez: *Global Food Waste Management: An implementation guide for cities*, 2018
- [29] Y.Zhang, R.Arnold, T.Paavola, F.Vaz, C.Neiva, Correia, C.Canivato, S.Kusch and S.Heaven. (2013). Compositional analysis of food waste entering the source segregation stream in four European regions and implications for valorization via anaerobic digestion, *Fourteenth International Waste*

Management and Landfill Symposium, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy

[30] Marchetti, J.M., Miguel, V.U., & Errazu, A.F (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6), 1300-1311.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.08.006>

[31] Kannahi, P.M, Arulmozhi, R. (2013) Production of biodiesel from edible and non-edible oils using *Rhizopus oryzae* and *Aspergillus niger*. *Asian Journal of Plant Science and Research*, 3(5), 60-64.

[32] Barnwal, B. K., & Sharma, M. P. (2005). Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(4), 363–378.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.05.007>

[33] Srivastava, A., & Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(2), 111–133. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00013-1](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00013-1)

[34] Nouredini, H., & Zhu, D. (1997). Kinetics of transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(11), 1457–1463.

[35] Freedman, B., Butterfield, R. O., & Pryde, E. H. (1986). Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63(10), 1375–1380.

[36] Mittelbach, M., & Trathnigg, B. (1990). Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Fett Wissenschaft Technologie/Fat Science Technology*, 92(4), 145–148.

<https://doi.org/10.1002/lipi.19900920405>

[37] Freedman, B., Pryde, E. H., & Mounts, T. L. (1984). Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61(10), 1638–1643

[38] Harrington, K. J., & D'Arcy-Evans, C. (1985). A comparison of conventional and in situ methods of transesterification of seed oil from a series of sunflower cultivars. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 62(6), 1009-1013.

[39] Perez, G. (2003). Analysis of enzymatic alcoholysis reaction with vegetables oils. Master thesis.

[40] Kusdiana, D., & Saka, S. (2001). Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, 80(5), 693-698. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00140-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00140-X)

[41] Szenthe, A. (2019). Top Coffee Producing Countries. *World Atlas*, May 29, <https://www.worldatlas.com/articles/top-coffee-producing-countries.html>

[42] International Coffee Organization. <http://www.ico.org>

[43] Ρήγας, Φ. (1988). Στατιστικός Σχεδιασμός Πειραμάτων Και Αριστοποίηση Βιομηχανικών Διαδικασιών, Ε.Μ.Π, Αθήνα.

[44] Βέκκος (2016). Recycling Solutions-Gaia Food Waste Dryers

<http://www.ecovrs.com/products/volume-reduction/food-waste-volume-reductio/gaia-food->

waste-dryers/

- [45] Kumar, K., Yadav, A. N., Kumar, V., Vyas, P., & Dhaliwal, H. S. (2017). Food waste: A potential bioresource for extraction of nutraceuticals and bioactive compounds. *Bioresources and Bioprocessing*, 4(1), 18.
- [46] 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.
- [47] 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)
- [48] 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. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.08.020>
- [49] Barampouti, E. M., Mai, S., Malamis, D., Moustakas, K., & Loizidou, M. (2019). Liquid biofuels from the organic fraction of municipal solid waste: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 110, 298–314. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.005>
- [50] Su, W., Ma, H., Gao, M., Zhang, W., Wang, Q. (2010). Research on biodiesel and ethanol production from food waste. 4th international conference on bioinformatics and biomedical engineering, iCBBE 2010; 5517875, 18-20 June 2010 Chengdu, China.
- [51] Li, Y., Jin, Y., & Li, J. (2016). Enhanced split-phase resource utilization of kitchen waste by thermal pre-treatment. *Energy*, 98, 155-167. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.01.013>
- [52] Carmona-Cabello, M., Leiva-Candia, D., Castro-Cantarero, J. L., Pinzi, S., & Dorado, M. P. (2018). Valorization of food waste from restaurants by transesterification of the lipid fraction. *Fuel*, 215, 492–498. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.096>
- [53] Yang, X., Lee, S. J., Yoo, H. Y., Choi, H. S., Park, C., & Kim, S. W. (2014). Biorefinery of instant noodle waste to biofuels. *Bioresource Technology*, 159, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.068>
- [54] Barik, S., Paul, K. K., & Priyadarshi, D. (2018). Utilization of kitchen food waste for biodiesel production. Paper presented at the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 167(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/167/1/012036>
- [55] Priyadarshi, D., & Paul, K. K. (2018). Single phase blend: An advanced microwave process for improved quality low-cost biodiesel production from kitchen food waste. *Biochemical Engineering Journal*, 137, 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.06.006>
- [56] Yang, X., Lee, J. H., Yoo, H. Y., Shin, H. Y., Thapa, L. P., Park, C., (2014). Production of bioethanol and biodiesel using instant noodle waste. *Bioprocess Biosystems Engineering*, 37(8), 1627–1635

- [57] Karmee, S. K., Linardi, D., Lee, J., Lin, C. S. K., (2015). Conversion of lipid from food waste to biodiesel. *Waste Management*, 41, 169–173. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.025>
- [58] MISRA, M., Kondamudi, N., Mohapatra, S. K., John S. E., (2008). High quality biodiesel from spent coffee grounds. *Clean Technology*, 39-42.
- [59] PICHAJ, E., KRIT, S., (2015). Optimization of solid-to-solvent ratio and time for oil extraction process from spent coffee grounds using response surface methodology. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 10(16), 7049–7052.
- [60] Caetano, N. S., Silva V. F. M., Mata, T.M., (2012). Valorization of Coffee Grounds for Biodiesel. *Chemical Engineering Transactions*, 26, 267-272. <https://doi.org/10.3303/CET1226045>
- [61] Vardon, D. R., Moser, B. R., Zheng, W., Witkin, K., Evangelista, R. L., Strathmann, T. J., Rajagopalan, K., Sharma, B. K., (2013). Complete utilization of spent coffee grounds to produce biodiesel, bio-oil, and biochar. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 1(10), 1286-1294. <https://doi.org/10.1021/sc400145w>
- [62] AHANGARI, B., SARGOLZAEI, J., (2013). Extraction of lipids from spent coffee grounds using organic solvents and supercritical carbon dioxide. *Journal of Food Processing and Preservation*, 37(5), 1014–1021. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2012.00757.x>
- [63] Rocha, M. V., de Matos, L.J., Lima, L.P., Figueiredo, P.M., Lucena, I.L., Fernandes, F.A., Gonçalves, L.R., (2014). Ultrasound -assisted production of biodiesel and ethanol from spent coffee grounds. *Bioresource Technology* 167, 343-348. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.032>
- [64] Couto, R. M., Fernandes, J., Gomes da Silva, M. D. R., Simoes, C., (2009). Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds. *Journal of Supercritical Fluids*, 51(2), 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.09.009>
- [65] De Melo, M. M. R., Barbosa, H. M. A., Passos, C. P., Silva, C. M., (2014). Supercritical fluid extraction of spent coffee grounds: Measurement of extraction curves, oil characterization and economic analysis. *Journal of Supercritical Fluids*, 86, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.12.016>
- [66] LE, P. T. K., Vu, Q. T. H., Nguyen, Q. T. V., Tran, K. A., Le. K. A., (2017). Extraction and Evaluation the Biological Activities of Oil from Spent Coffee Grounds. *Chemical Engineering Transactions*, 56, 1729–1734. <https://doi.org/10.3303/CET1756289>
- [67] Barik, S., Paul, K. K., (2016). Potential reuse of kitchen food waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1),196-204. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.026>
- [68] Ratnayake W.M., Hollywood, R., O’Grady, E., Stavric, B., (1993). Lipid content and composition of coffee brews prepared by different methods. *Food and Chemical Toxicology*, 31(4),263-269. [https://doi.org/10.1016/0278-6915\(93\)90076-B](https://doi.org/10.1016/0278-6915(93)90076-B)

- [69] Somnuk, K., Eawlex, P., Prateepchaikul, G., (2017). Optimization of coffee oil extraction from spent coffee grounds using four solvents and prototype-scale extraction using circulation process. *Agriculture and Natural Resources*, 51(3), 181-189. <https://doi.org/10.1016/j.anres.2017.01.003>
- [70] ChartsBin. <http://web.archive.org/web/20150315091312/http://chartsbin.com/view/581>
- [71] Kamil, M., Ramadan, K. M., Awad, O. I., Ibrahim, T. K., Inayat, A., Ma, X., (2019). Environmental Impacts of Biodiesel Production from Waste Spent Coffee Grounds and Its Implementation in a Compression Ignition Engine. *Science of The Total Environment*, 675, 13–30. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.156>
- [72] Sarker, M., Rashid M. M., Molla, M., (2012). First Waste Plastic Conversion into Liquid Fuel by Using Muffle Furnace through Reactor. *International Journal of Energy Engineering*, 2(6), 293–303. <https://doi.org/10.5923/j.ijee.20120206.04>
- [73] FuelsEurope: Refining products for our everyday life. Statistical Report 2018
- [74] Jenkins, R. W., Stageman, N. E., Fortune, C. M., Chuck, C. J., (2014). Effect of the type of bean, processing, and geographical location on the biodiesel produced from waste coffee grounds. *Energy Fuels* 28(2), 1166-1174. <https://doi.org/10.1021/ef4022976>
- [75] Al-Hamamre, Z., Foerster, S., Hartmann, F., Kröger, M., Kaltschmitt, M., (2012). Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing. *Fuel* 96(1), 70-76. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.023>
- [76] Najdanovic-Visak, V., Lee, F.Y., -L., Tavares, M.T., Armstrong, A., (2013). Kinetics of extraction and in situ transesterification of oils from spent coffee grounds, *J. Environ. Chem. Eng.* 5(1),2611-2616. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.04.041>
- [77] Calixto, F.,Fernandes, J., Couto, R., Hernandez, E. J., Najdanovic-Visak, V., Simoes, P. C. (2011). Synthesis of fatty acid methyl esters via direct transesterification with methanol/carbon dioxide mixtures from spent coffee grounds feedstock. *Green Chemistry* 13(5), 1196-1202. <https://doi.org/10.1039/C1GC15101K>
- [78] Tuntiwiwattanapun, N., Usapein, P., Tongcumpou, C., (2017). The energy usage and environmental impact assessment of spent coffee grounds from the instant coffee industry. *Energy Sustain*, 40, 50-58. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2017.07.002>
- [79] Burton, R., Fan, X., Austic, G., (2010). Evaluation of Two-Step Reaction and Enzyme Catalysis Approaches for Biodiesel Production from Spent Coffee Grounds. *International Journal of Green Energy*, 7(5), 530-536. <https://doi.org/10.1080/15435075.2010.51544>
- [80] Liu, Y., Tu, Q., Knothe, G., Lu, M., (2017). Direct transesterification of spent coffee grounds for biodiesel production. *Fuel*, 199, 157-161. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.094>

[81] Kwon, E. E., Yi, H., Jeon, Y. J., (2013). Bioresour. Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds. *Bioresource Technology*, 136, 475-480.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.052>

[82] HannuJaaskelainen.: *Biodiesel Standards* (2009).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 1.Τιμές Cochran G με 95% στατιστική σημαντικότητα

N	f=n _i -1							
	1	2	3	4	5	6	7	8
2	0.999	0.975	0.939	0.906	0.877	0.853	0.833	0.816
3	0.967	0.871	0.798	0.746	0.707	0.677	0.653	0.633
4	0.907	0.768	0.684	0.629	0.590	0.560	0.637	0.518
5	0.841	0.684	0.598	0.544	0.507	0.478	0.456	0.439

*N=δοκιμές του σχεδιασμού, f=βαθμοί ελευθερίας

Πίνακας 2.Τιμές πίνακα student-t

f	t.95	t.975	t.99	t.995
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.90	2.36	3.00	3.50

Πίνακας 3.Τιμές λόγου Fisher (95% στατιστικής σημαντικότητας)

f2	f1	1	2	3	4
1		161	200	216	225
2		18.5	19.0	19.2	19.2
3		10.1	9.55	9.28	9.12
4		7.71	6.59	5.59	6.339
5		6.61	5.79	5.41	5.19
6		5.99	5.14	4.76	4.53
7		5.59	4.74	4.35	3.12

*f1:βαθμοί ελευθερίας του αριθμητή, f2:βαθμοί ελευθερίας του παρονομαστή