



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΑΠΟΤΣΙΓΑΡΩΝ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

Ζαρκαλή Χριστίνα

Επιβλέπων
Γεράσιμος Λυμπεράτος, Καθηγητής, ΕΜΠ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η Παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας, Γεράσιμο Λυμπεράτο, για την ευκαιρία που μου χάρισε να καταπιαστώ με ένα τόσο ενδιαφέρον και καινοτόμο θέμα, καθώς επίσης και για τη διαρκή καθοδήγησή που μου προσέφερε. Επιθυμώ ακόμη να ευχαριστήσω, την Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου, μέλος ΕΔΙΠ, για την επίβλεψη και την πολύτιμη βοήθεια της κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας. Δε θα μπορούσα να παραλείψω να ευχαριστήσω θερμά, τον υποψήφιο διδάκτορα Χαράλαμπο Παυλόπουλο, του οποίου η συνεισφορά ήταν ανεκτίμητη, για τον χρόνο που αφιέρωσε και τις συμβουλές που μου έδωσε κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Τέλος θέλω να ευχαριστήσω, όλα τα μέλη του εργαστηρίου της Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας, τόσο για την έμπρακτη βοήθειά τους όσες φορές χρειάστηκε, όσο και για το αρμονικό εργασιακό περιβάλλον που έκανε την εμπειρία μου, πέρα από εποικοδομητική, και ιδιαίτερα ευχάριστη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η προστασία του φυσικού περιβάλλοντος από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, αποτελεί ενδεχομένως τη σπουδαιότερη πρόκληση της σύγχρονης εποχής. Δύο από τις πιο σημαντικές παραμέτρους επίλυσης του περιβαλλοντικού προβλήματος, αποτελούν η διαχείριση και αξιοποίηση των αποβλήτων και η ενεργειακή απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα με στροφή προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Καθώς η κυρίαρχη μορφή αποβλήτων που έχει άμεση κατάληξη στο φυσικό περιβάλλον, είναι τα αποτσίγαρα και παράλληλα η κοινωνία ξεκινά να στρέφεται στα βιοκαύσιμα για την κάλυψη των ενεργειακών της αναγκών, προκύπτει το ερώτημα αν θα ήταν εφικτό μέσω της αξιοποίησης του συγκεκριμένου αποβλήτου, να επιτευχθεί και η παραγωγή βιοκαυσίμου, όπως για παράδειγμα βιοαερίου.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι να διερευνήσει αν τα αποτσίγαρα αποτελούν ικανό υπόστρωμα για την παραγωγή βιομεθανίου, και κατά συνέπειας βιοαερίου.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν χαρακτηρισμοί των δειγμάτων: ολόκληρων ακατέργαστων αποτσιγαρών, χαρτιού/στάχτης καθώς και υγρού, μετά από υδροθερμική επεξεργασία. Συγκεκριμένα μετρήθηκε η περιεκτικότητα σε ολικά και πτητικά στερεά, το pH και το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε ανάμειξη καθορισμένης αναλογίας των υποστρωμάτων χαρτιού/στάχτης και υγρού με εμβολιασμό, αναερόβια λάσπη, και ξεκίνησε ο έλεγχος της προοπτικής βιοχημικής παραγωγής βιομεθανίου με αναερόβια χώνευση (BMP test). Μετά τη λήξη της δοκιμής, πραγματοποιήθηκαν εκ νέου χαρακτηρισμοί. Η αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε άλλες δύο φορές, με διαφοροποίηση των δειγμάτων. Κατά τη δεύτερη αλλά και την τρίτη δοκιμή, ως υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν τα ολόκληρα αποτσίγαρα και το υγρό & χαρτί/στάχτη. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε και η διαδικασία προσδιορισμού της περιεκτικότητας του αποβλήτου σε τοξικά μέταλλα, με χρήση ICP-OES.

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις τρεις δοκιμές, συμπεραίνεται πως τόσο το χαρτί/στάχτη, παρουσία και απουσία υγρού, όσο και τα αποτσίγαρα, αποτελούν ικανά υποστρώματα παραγωγής βιομεθανίου, ενώ το υγρό όταν χρησιμοποιηθεί μόνο του, αδυνατεί. Από την πρώτη δοκιμή, προέκυψε ότι το χαρτί/στάχτη φτάνει μέγιστη παραγωγή τα 239 NmI βιομεθανίου ανά g πτητικών στερεών, και εμφανίζει λόγο παραγωγής, ως προς την ουσία-αναφοράς, ίσο με 0,77. Από τη δεύτερη δοκιμή, προέκυψε ότι το υγρό & χαρτί/στάχτη φτάνει μέγιστη παραγωγή τα 283 NmI ανά g, και εμφανίζει λόγο ίσο με 0,79 ενώ τα αποτσίγαρα 154 NmI ανά g και 0,43 αντίστοιχα. Τέλος, από

την τρίτη δοκιμή, προέκυψε ότι το υγρό & χαρτί/στάχτη εμφανίζει μέγιστη παραγωγή στα 270 Nml ανά g και λόγο ίσο με 0,74, ενώ τα αποσίγαρα 126 Nml ανά g και 0,31 αντιστοίχως.

Συμπερασματικά, φαίνεται πως το καταλληλότερο υπόστρωμα αποτελούν τα δείγματα του υγρού & χαρτιού/στάχτης. Παρ'όλ'αυτά, ενθαρρυντικό είναι πως αν και εμφανίζουν μικρότερη παραγωγή, τα αποσίγαρα μπορούν επίσης να αποτελέσουν ικανά υποστρώματα για την παραγωγή βιομεθανίου, και κατά συνέπεια, κρίνεται σκόπιμη η περαιτέρω μελέτη.

ABSTRACT

The protection of the natural environment from the human activities, is probably the most profound challenge of modern times. Two of the most important parameters for facing the environmental crisis, are the management and utilization of waste and the ending of the energy dependence on fossil fuels, while shifting to renewable energy sources.

Since cigarette butts are the dominant form of litter, on global scale, while societies are developing biofuels to meet their energy needs, the question arises, whether it would be possible, through the valorisation of cigarette butts, to achieve the production of biofuels, such as biogas.

The purpose of thesis is to determine whether cigarette butts are a sufficient substrate to produce biomethane, therefor biogas.

Initially, the samples were characterized: whole cigarette butts, paper/ash and liquid, after hydrothermal treatment. Specifically, the content of total and volatile solids, as well as, the pH and chemically required oxygen were measured. Afterwards, defined ratios of paper/ash and liquid were mixed with inoculum, anaerobic sludge, and the biochemical methane potential test (BMP) began. At the end of the test, characterizations of the samples were performed once again. The corresponding procedure was followed two more times, with slightly different samples. During the second and the third test, the whole cigarette butts and the liquid & paper/ash were used as substrates. At the same time, the determination of the waste's content on toxic metals was carried out, using ICP-OES.

The results of the first BMP test, demonstrated that both the paper/ash, with or without the liquid, and the whole cigarette butts, are capable of producing biomethane, therefore biogas, while the liquid alone, is not. From the first BMP, it was found that the paper/ash reaches a maximum production of 239 Nml of biomethane per g of volatile solids, and has a production ratio, regarding the control-sample, of 0,77. From the second BMP, it was shown that the liquid & paper/ash reaches a maximum of 283 Nml per g, and has a ratio, of 0,79 while the corresponding number for the whole cigarette butts are 154 and 0,43. Finally, from the third BMP, it was indicated that the liquid & paper/ash reaches a maximum of 270 Nml per g and a ratio of 0,74, while the whole cigarette butts, 126 and 0,31 correspondingly.

In conclusion, it seems that the most suitable substrate for the production of biogas is the liquid & paper/ash. Nevertheless, the fact that the production of biomethane was possible from the whole cigarette butts, is highly encouraging, and as a result, further and extended research is necessary.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	10
1.1	Τσιγάρο	10
1.1.1	Βασική σύσταση τσιγάρου.....	10
1.1.2	Επιβλαβείς ουσίες.....	13
1.1.3	Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.....	15
1.1.4	Νομοθεσία	18
1.1.5	Κατανάλωση	19
1.1.6	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις	20
1.1.7	Αξιοποίηση αποτσιγαρών	22
1.2	ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΒΙΟΑΕΡΙΟ	30
1.2.1	Βιοκαύσιμα	30
1.2.2	Βιοαέριο	34
2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	41
2.1	Αρχική επεξεργασία δείγματος	41
2.2	Χαρακτηρισμός δείγματος.....	44
2.2.1	Προσδιορισμός pH, ολικών και πτητικών στερεών	44
2.2.2	Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου	45
2.3.1	Πρώτο BMP test (Biochemical Methane Potential).....	45
2.3.2	Δεύτερο BMP test	48
2.3.3	Τρίτο BMP test	49
2.4.1	Εκχύλιση TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)	50
3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	52
3.1	Αποτελέσματα χαρακτηρισμού πριν τα BMP test.....	52
3.2	Αποτελέσματα και σχολιασμός 1 ^{ου} BMP test	58
3.2.1	Ποσοτικά αποτελέσματα 1 ^{ου} BMP test.....	58

3.2.2	Χαρακτηρισμός δειγμάτων μετά το 1 ^ο BMP test.....	61
3.2.3	Σχολιασμός 1 ^{ου} BMP test	62
3.3	Αποτελέσματα και σχολιασμός 2 ^{ου} BMP test	63
3.3.1	Ποσοτικά αποτελέσματα 2 ^{ου} MP test.....	63
3.3.2	Χαρακτηρισμός δειγμάτων μετά το 2 ^ο BMP test.....	66
3.3.3	Σχολιασμός 2 ^{ου} BMP test	67
3.4	Αποτελέσματα 3 ^{ου} BMP test.....	68
3.4.1	Ποσοτικά αποτελέσματα 3 ^{ου} BMP test.....	68
3.4.2	Χαρακτηρισμός δειγμάτων μετά το 3 ^ο BMP test.....	71
3.4.3	Σχολιασμός 3 ^{ου} BMP test	72
3.5	Συγκεντρωτικά αποτελέσματα BMPs	73
4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	76
5	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	78
6	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	79

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για χαρτί/στάχτη και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 1 ^{ου} BMP.....	60
Διάγραμμα 2: Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για υγρό & χαρτί/στάχτη και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 2 ^{ου} BMP.....	64
Διάγραμμα 3: Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για υγρό & χαρτί/στάχτη και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 2ου BMP.....	65
Διάγραμμα 4: Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για αποτσίγαρο και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 3 ^{ου} BMP.....	69
Διάγραμμα 5: Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για υγρό & χαρτί/στάχτη και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 3 ^{ου} BMP.....	70

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ποσοτικά αποτελέσματα ξήρανσης, όπου η ποσοστιαία κατά βάρος περιεκτικότητα, % w/w, αναφέρεται στο ποσοστό της συνολικής ποσότητας δείγματος πριν την υδροθερμική επεξεργασία.....	52
Πίνακας 2: Αρχικός χαρακτηρισμός δειγμάτων πριν το 1ο και το 2ο BMP.....	53
Πίνακας 3: Επιπρόσθετος χαρακτηρισμός υγρού κλάσματος πριν το 1 ^ο BMP.....	54
Πίνακας 4: Χαρακτηρισμός αναερόβιας λάσπης 1ου BMP.....	55
Πίνακας 5: Χαρακτηρισμός αναερόβιας λάσπης 2ου BMP.....	56
Πίνακας 6: Αρχικός χαρακτηρισμός δειγμάτων πριν το 3ο BMP.....	56
Πίνακας 7: Χαρακτηρισμός αναερόβιας λάσπης 3ου BMP.....	56
Πίνακας 8: Συγκεντρώσεις μετάλλων μετά από TCLP.....	57
Πίνακας 9: Παραγωγή βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για χαρτί/στάχτη και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 1 ^{ου} BMP.....	59
Πίνακας 10: Συνολική παραγόμενη ποσότητα βιομεθανίου ανά g VS υποστρώματος για δείγμα και δείγμα-ελέγχου, και λόγος της παραγόμενης ποσότητας για 1 ^ο BMP.....	61
Πίνακας 11: Μετρήσεις pH δειγμάτων εμβολιασμού/υποστρώματος πριν και μετά το 1 ^ο BMP και ποσότητας VS δειγμάτων αντίστοιχα.....	61
Πίνακας 12: Χαρακτηρισμός δειγμάτων μετά το 1ο BMP test.....	62
Πίνακας 13: Παραγωγή βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για χαρτί/στάχτη και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 2 ^{ου} BMP.....	63
Πίνακας 14: Συνολική παραγόμενη ποσότητα βιομεθανίου ανά g VS υποστρώματος για δείγμα αποσίγαρων και δείγμα-ελέγχου, και λόγος της παραγόμενης ποσότητας για 2 ^ο BMP.....	65
Πίνακας 15: Συνολική παραγόμενη ποσότητα βιομεθανίου ανά g VS υποστρώματος για δείγμα υγρού & χαρτιού/στάχτης και δείγμα-ελέγχου, και λόγος της παραγόμενης ποσότητας για 2 ^ο BMP.....	66
Πίνακας 16: Μετρήσεις pH δειγμάτων εμβολιασμού/υποστρώματος πριν και μετά το 2 ^ο BMP και ποσότητας VS δειγμάτων αντίστοιχα.....	66
Πίνακας 17: Χαρακτηρισμός δειγμάτων μετά το 2ο BMP test.....	67
Πίνακας 18: Παραγωγή βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για χαρτί/στάχτη και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 3 ^{ου} BMP.....	68
Πίνακας 19: Συνολική παραγόμενη ποσότητα βιομεθανίου ανά g VS υποστρώματος για δείγμα αποσίγαρων και δείγμα-ελέγχου, και λόγος της παραγόμενης ποσότητας για 3 ^ο BMP.....	70
Πίνακας 20: Συνολική παραγόμενη ποσότητα βιομεθανίου ανά g VS υποστρώματος για δείγμα υγρού & χαρτιού/στάχτης και δείγμα-ελέγχου, και λόγος της παραγόμενης ποσότητας για 3 ^ο BMP.....	71
Πίνακας 21: Μετρήσεις pH δειγμάτων εμβολιασμού/υποστρώματος πριν και μετά το 3 ^ο BMP και ποσότητας VS δειγμάτων αντίστοιχα.....	71
Πίνακας 22: Χαρακτηρισμός δειγμάτων μετά το 3ο BMP test.....	72
Πίνακας 23: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα BMPs - συνολική παραγόμενη ποσότητα βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος και λόγος παραγόμενης ποσότητας, με ουσία αναφοράς την κυτταρίνη.....	73

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Τυπική σύσταση ενός τσιγάρου [1]	10
Εικόνα 2: Δομικός τύπος τη διοξικής κυτταρίνης [2]	12
Εικόνα 3: Παραγωγή οξικής κυτταρίνης [2]	12
Εικόνα 4: Επιβλαβείς χημικές ουσίες [3]	14
Εικόνα 5: Συνεισφορά καπνίσματος στις βασικές αιτίες θανάτου παγκοσμίως [4]	15
Εικόνα 6: Επίδραση καπνίσματος σε διαφορετικά όργανα [5]	16
Εικόνα 7: Είδη και γενιές των βιοκαυσίμων [6]	31
Εικόνα 8: Παραγωγή βιοκαυσίμων ανά περιοχή και έτος [6]	33
Εικόνα 9: Εργοστασιακή μονάδα παραγωγής βιοαερίου (biogas plant) [7]	37
Εικόνα 10: Η πορεία του βιοαερίου [8]	38
Εικόνα 11: Δείγματα προς θερμική επεξεργασία	41
Εικόνα 12: Υγρό κλάσμα	42
Εικόνα 13: Φίλτρα	42
Εικόνα 14: Χαρτί, στάχτη και υπολείμματα καπνού	43
Εικόνα 15: Φίλτρα μετά από ξήρανση	43
Εικόνα 16: Χαρτιά και στάχτη μετά από ξήρανση	44
Εικόνα 17: Βασικές μονάδες μίας συμβατικής διάταξης BMP, AMPTS II, α)υδατόλουτρο με φιάλες εμβολίου/υποστρώματος, β)παγίδες CO ₂ , γ)συσκευή μέτρησης όγκου (αριστερά προς τα δεξιά).....	47
Εικόνα 18: Rotax overhead mixer 6.8	51
Εικόνα 19: Τελικό διάλυμα χώνευσης ολόκληρων αποτσιγάρων όπου παρατηρούνται μη διασπασμένα φίλτρα	75
Εικόνα 20: Υπολείμματα φίλτρων οξικής κυτταρίνης μετά από αναερόβια χώνευση	75

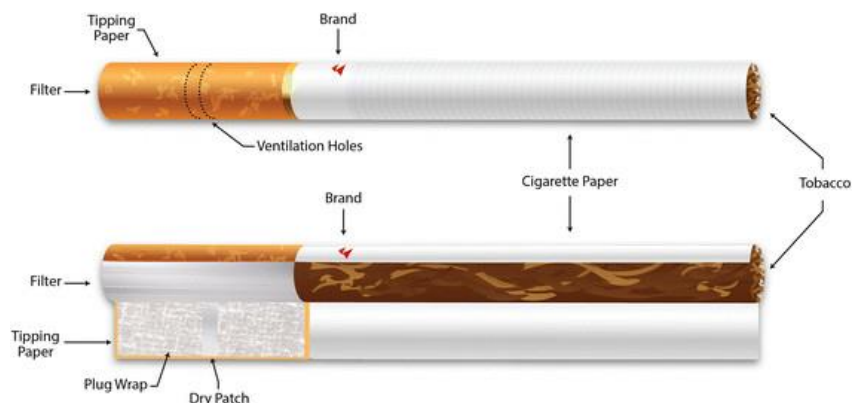
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Τσιγάρο

Ως τσιγάρο ορίζεται ο στενός κύλινδρος που περιέχει καύσιμο υλικό, συνήθως καπνό, τυλιγμένο σε λεπτό χαρτί. Το καύσιμο υλικό αποτελεί συνήθως ο επεξεργασμένος καπνός, που βρίσκεται εντός του χαρτιού σε μικρά κομμάτια, και σε πολλές περιπτώσεις στο ένα του άκρο τοποθετείται φίλτρο, ενώ το μήκος του δεν υπερβαίνει συνήθως τα 121 χιλιοστά και η διάμετρος του τα 8 αντίστοιχα [9]. Η χρήση του τσιγάρου πραγματοποιείται με τη διαδικασία του καπνίσματος, δηλαδή την καύση του ενός, άφιλτρου, άκρου του και την εισπνοή του παραγόμενου καπνού από το άλλο [10].

1.1.1 Βασική σύσταση τσιγάρου

Ένα τσιγάρο αποτελείται κατά βάση από τέσσερα κύρια μέρη, τον καπνό (*tobacco*), το χαρτί (*paper*), την κόλλα οξικού πολυβινυλίου (*PVA glue*) και το φίλτρο οξικής κυτταρίνης (*cellulose acetate filter*). Ακόμη, στις περισσότερες περιπτώσεις, στο τσιγάρο προστίθενται και προσθετικά (*additives*), τα οποία ποικίλουν σε σύσταση και δράση [11].



Εικόνα 1: Τυπική σύσταση ενός τσιγάρου

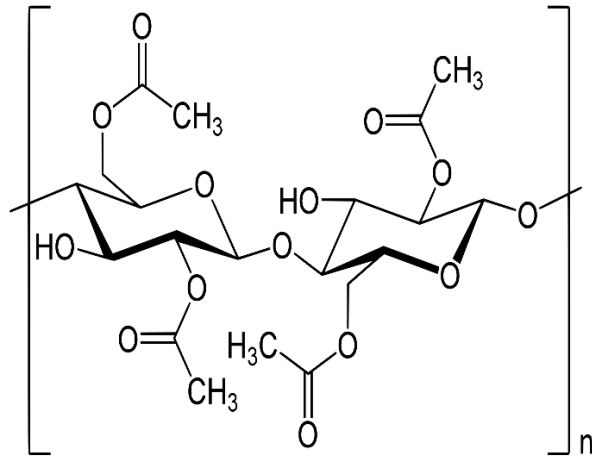
Ο καπνός αποτελεί το βασικό συστατικό ενός τσιγάρου. Σε γενικές γραμμές, ο όρος «καπνός» χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό ενός σημαντικού εύρους φυτών τα οποία ανήκουν στο γένος

Nicotiana της οικογένειας *Solanaceae* [12]. Παρά το γεγονός πως υπάρχουν περισσότερα από 70 γνωστά είδη καπνού, το πλέον αναγνωρισμένο είδος είναι το λεγόμενο *Nicotiana tabacum*, το οποίο και καλλιεργείται για τα φύλλα του, των οποίων η κατάλληλη επεξεργασία οδηγεί στη χρήση τους στο εμπόριο παραγωγής καπνιστικών προϊόντων και κατά συνέπεια τσιγάρων [13]. Η πιο χαρακτηριστική ουσία του καπνού είναι η νικοτίνη, ένα αλκαλοειδές της ομάδας των πυριδινών με εξαιρετικά εθιστική και διεγερτική δράση το οποίο και θεωρείται ναρκωτικό [14].

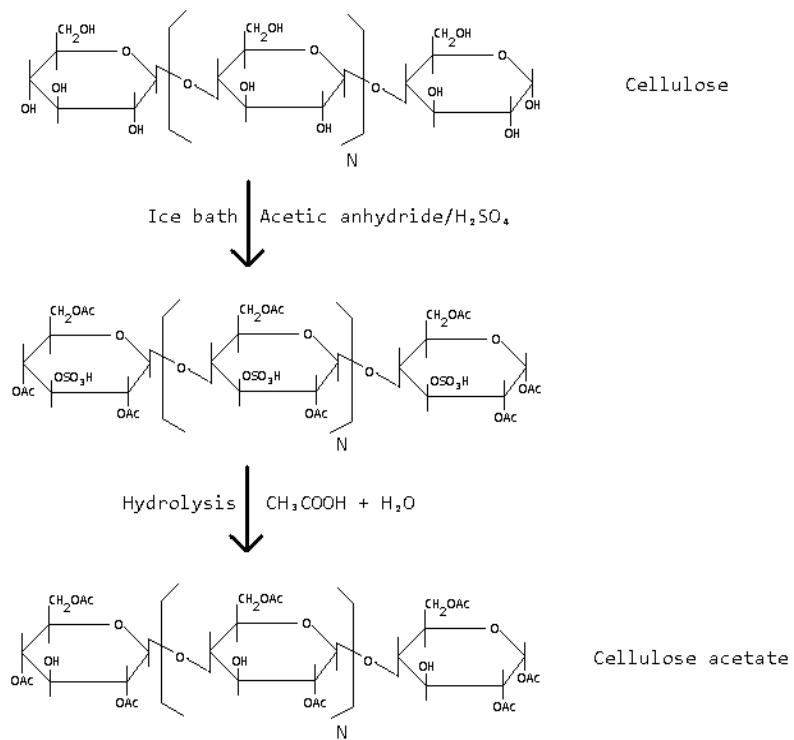
Τόσο ο καπνός όσο και τα υπόλοιπα μέρη ενός τσιγάρου βρίσκονται εντός του χαρτιού περιτυλίγματος, το οποίο ποικίλει σε πορώδες προκειμένου να επιτυγχάνεται ο κατάλληλος αερισμός καθώς και περιέχει υλικά που ελέγχουν τον ρυθμό καύσης του τσιγάρου και τη σταθερότητα της παραγόμενης στάχτης. Το χαρτί της κορυφής συγκεκριμένα (*tipping paper*), το οποίο και έρχεται σε άμεση επαφή με το στόμα του καπνιστή και περικλείει το φίλτρο, έχει τον επιπρόσθετο ρόλο να σταθεροποιεί το στόμιο προστατεύοντας το από τον σίελο καθώς και να περιορίζει την καύση του τσιγάρου και την παρουσία του καπνού. Η παρουσία του καπνού μειώνεται κυρίως λόγω ύπαρξης μίας ή δύο σειρών μικρών τρυπών αέρα που έχουν δημιουργηθεί με τη χρήση λέιζερ [15].

Για την συγκράτηση του εξωτερικού και του εσωτερικού στρώματος του χαρτιού, είναι υπεύθυνη η κόλλα οξικού πολυβινυλίου, ένα αλειφατικό ελαστικό συνθετικό πολυμερές ($[C_4H_6O_2]_n$) που ανήκει στην οικογένεια των πολυβινυλεστέρων και αποτελεί είδος θερμοπλαστικού [11][16].

Ένα τσιγάρο, μπορεί είτε να περιλαμβάνει είτε όχι, φίλτρο. Τα φίλτρα είναι στις περισσότερες περιπτώσεις κατασκευασμένα από ίνες οξικής κυτταρίνης, ένα βιοδιασπώμενο, συνθετικό πολυμερές που είναι εξέχον για τη θερμική αντοχή του, την απουσία τοξικότητας και πρόκλησης ερεθισμού, καθώς και τη σχετικά χαμηλή υγροσκοπικότητα του στο φυσικό περιβάλλον [17]. Παρά το γεγονός πως η οξική κυτταρίνη χαρακτηρίζεται ως βιοδιασπώμενη, η βιοαποικοδόμηση της στο φυσικό περιβάλλον, πραγματοποιείται με εξαιρετικά αργούς ρυθμούς και υπό συγκεκριμένες συνθήκες υγρασίας και φωτός. Ο αργός ρυθμός βιοδιάσπασης της οξικής κυτταρίνης οφείλεται στην περίπλοκη δομή της λόγω των επιπρόσθετων ομάδων ακετυλίου (*acetyl groups*). Για τη διάσπασή της, απαιτείται αρχικά να πραγματοποιηθεί μερική διάσπαση των ομάδων ακετυλίου, είτε μέσω της παρουσίας ενζύμων (*esterases*), είτε μέσω μερικής χημικής υδρόλυσης. Αφού το πρώτο στάδιο της βιοαποικοδόμησης επιτευχθεί, ο σκελετός του πολυμερούς βιοδιασπάται άμεσα, καθώς αποτελείται πλέον από κυτταρίνη [18].



Εικόνα 2: Δομικός τύπος τη διοξικής κυτταρίνης



Εικόνα 3: Παραγωγή οξικής κυτταρίνης

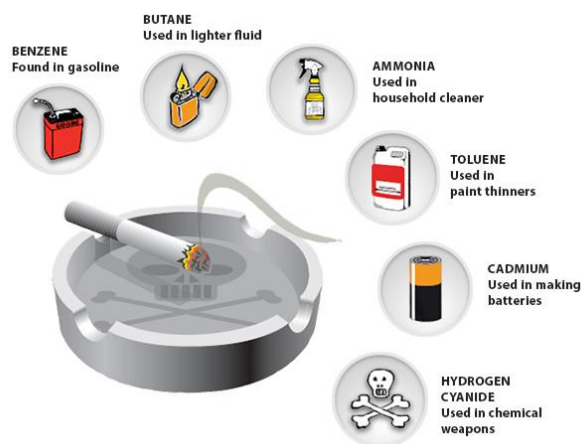
Τα τσιγάρα περιλαμβάνουν ακόμη πληθώρα προσθετικών ουσιών κυρίως με σκοπό τη λειτουργία τους ως υγραντικά και ως ενισχυτικά της γεύσης αλλά και της δράσης και της πτητικότητας της νικοτίνης κατά την καύση [11]. Συχνές προσθετικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στα τσιγάρα ως υγραντικά είναι προπυλενογλυκόλη (*propylene glycol*) καθώς και η γλυκερόλη (*glycerol*). Όσον αφορά τις ουσίες που δρουν ως βελτιωτικά γεύσης, συχνή είναι η χρήση σκόνης κακάο, γλυκόριζας, σακχάρων καθώς και διαφόρων εκχυλισμάτων καπνού [19] [20]. Γενικά, σε κάθε είδος και μάρκα τσιγάρου περιλαμβάνεται διαφορετικός συνδυασμός και αριθμός προσθετικών ουσιών ενώ υπάρχει διαθέσιμη λίστα με 599 προσθετικά που μπορεί να προστίθενται στον καπνό ενός τσιγάρου. Η λίστα αυτή έχει δημιουργηθεί από το Αμερικανικό Υπουργείο Υγείας και Ανθρωπίνων Υπηρεσιών τον Απρίλιο του 1994, και αναφέρεται στις πέντε κυρίαρχες καπνοβιομηχανίες που δρουν στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής (*American Tobacco Company, Brown and Williamson, Liggett Group, Philip Morris, R.J. Reynolds Tobacco Company*) [21] [22]. Αξιοσημείωτο είναι πως, ενώ όλες οι χημικές ενώσεις που περιλαμβάνονται στην παραπάνω λίστα, έχουν εγκριθεί ως προσθετικά τροφίμων, δεν έχει πραγματοποιηθεί μελέτη της συμπεριφορά τους κατά την καύση, η οποία μπορεί να μεταβάλλει σημαντικά τις ιδιότητες των χημικών δημιουργώντας επιπρόσθετες τοξικές ενώσεις και πιθανά καρκινογόνες [11] [23].

1.1.2 Επιβλαβείς ουσίες

Ένα βασικό χαρακτηριστικό των τσιγάρων, είναι η πληθώρα των διαφορετικών επιβλαβών και τοξικών ουσιών που είτε περιλαμβάνουν είτε δημιουργούνται σε αυτά κατά την καύση. Από έρευνες έχει βρεθεί πως από τις, προσεγγιστικά, 7000 χημικές ουσίες που περιέχει ένα τσιγάρο, τουλάχιστον οι 250 χαρακτηρίζονται ως επιβλαβείς [24]. Συγκεκριμένα, ορισμένα από τα πιο επιζήμια χημικά που βρίσκονται στα τσιγάρα είναι τα παρακάτω.

- Καρκινογόνα: έχει υπολογιστεί πως τουλάχιστον 69 ουσίες που περιλαμβάνονται σε ένα τσιγάρο έχουν την ικανότητα ή την τάση να προκαλούν καρκίνο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα καρκινογόνων ουσιών είναι το βενζόλιο (*benzene*) που δημιουργείται κατά την καύση στον καπνό και χρησιμοποιείται συνήθως ως βιομηχανικός διαλύτης παραγόμενος από αργό πετρέλαιο, η μεθανάλη, ή αλλιώς φορμαλδεΰδη (*formaldehyde*) που αξιοποιείται ως συντηρητική ουσία σε εργαστήρια και νεκροτομεία και το χλωραιθένιο (*vinyl chloride*), ένα συνθετικό χημικό που χρησιμοποιείται στην παρασκευή πλαστικών και κατά συνέπεια περιλαμβάνεται στα φίλτρα οξικής κυτταρίνης [24] [25] [26].

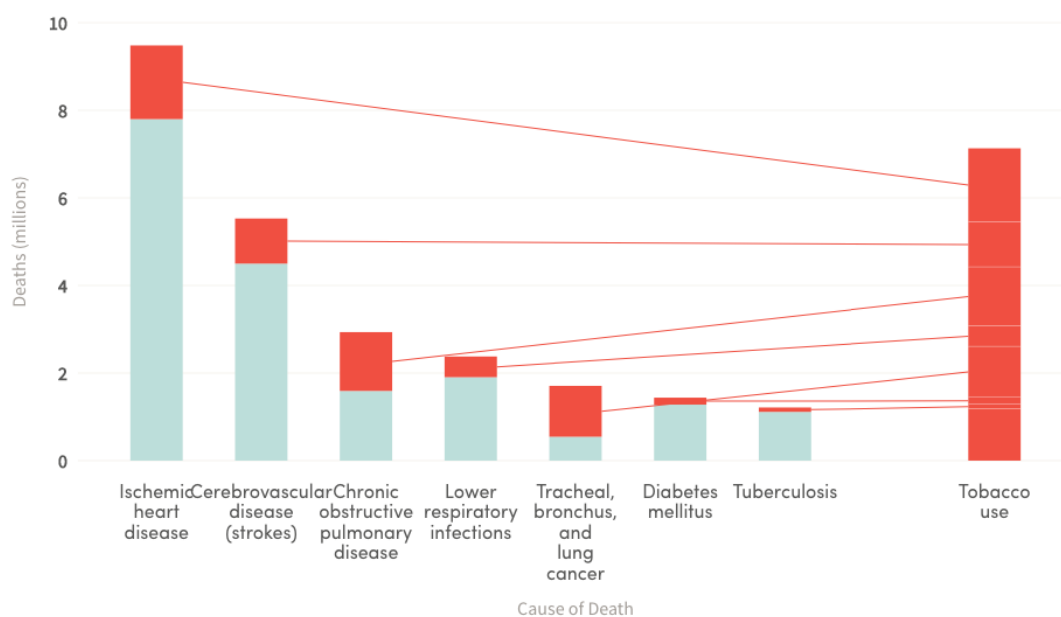
- Τοξικά μέταλλα: τα τσιγάρα περιλαμβάνουν αξιοσημείωτο πλήθος βαρέων μετάλλων, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να αποβούν επιζήμια για την ανθρώπινη υγεία κατά την απορρόφηση ή κατά την εισπνοή τους. Χαρακτηριστικά παραδείγματα βαρέων μετάλλων σε τσιγάρα είναι το αρσενικό (*As*), το κάδμιο (*Cd*), το χρώμιο (*Cr*), ο μόλυβδος (*Pb*) και το νικέλιο (*Ni*), ο υδράργυρος (*Hg*), ο ψευδάργυρος (*Zn*), το αργίλιο (*Al*) και ο χαλκός (*Cu*) [25] [26].
- Ραδιενεργά τοξικά μέταλλα: ορισμένα από τα μέταλλα που βρίσκονται στα τσιγάρα παρόντα στα τσιγάρα πέραν της τοξικότητας φέρουν και έναν επιπρόσθετο κίνδυνο κατά την εισπνοή τους καθώς είναι ραδιενεργά. Συγκεκριμένα, έρευνες έχουν δείξει πως παρόντα στον καπνό των τσιγάρων είναι δύο ραδιενεργά ισότοπα του μόλυβδου και του πολωνίου, το P-210 και το Po-210 αντίστοιχα. Ακόμη, περιέχεται και μικρή ποσότητα βηρυλλίου (*Be*), χημικού στοιχείου που χρησιμοποιείται σε πυρηνικούς αντιδραστήρες [25].
- Δηλητήρια: ως δηλητήρια ορίζονται οι ουσίες αυτές των οποίων η είσοδος σε ένα ζωντανό οργανισμό μπορεί να προκαλέσει σημαντική φυσική διαταραχή ή/και θάνατο. Στα προϊόντα καύσης των τσιγάρων βρίσκονται τουλάχιστον 250 δηλητηριώδη αέρια με βασικά των οποίων τις αμμωνιακές ενώσεις (που συχνά χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση της δράσης της νικοτίνης), το μονοξείδιο του άνθρακα, το υδροκυάνιο και την ίδια τη νικοτίνη [25] [26].



Εικόνα 4: Επιβλαβείς χημικές ουσίες

1.1.3 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

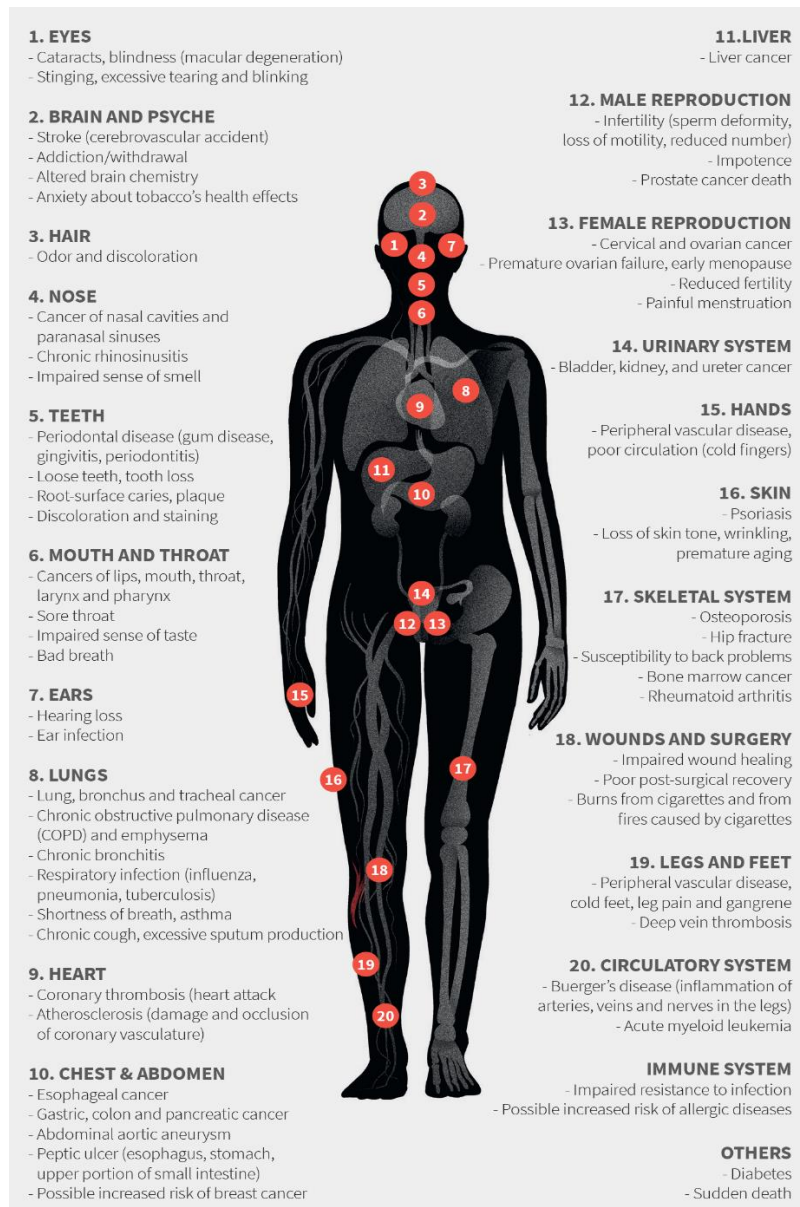
Εξαιτίας του πλήθους των επιβλαβών τοξικών ουσιών που περιέχονται τόσο στο ίδιο το τσιγάρο όσο και στον καπνό του κατά την καύση, η πράξη του καπνίσματος εμπεριέχει πληθώρα επιπτώσεων για την ανθρώπινη υγεία, ενώ έχει βρεθεί πως συμβάλει σημαντικά στην πλειονότητα των κυρίαρχων αιτιών θανάτου παγκοσμίως.



Εικόνα 5: Συνεισφορά καπνίσματος στις βασικές αιτίες θανάτου παγκοσμίως

Μελέτες έχουν δείξει πως περίπου το ήμισυ του αριθμού των καπνιστών πεθαίνουν από σχετικές με το κάπνισμα αιτίες, ενώ η διάρκεια ζωής τους μειώνεται κατά μέσο όρο κατά 10 με 11 έτη. Ακόμη και σε μικρές ποσότητες κατανάλωσης, το τσιγάρο ξεκινά να προκαλεί πολλαπλές βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό, ενώ όταν η χρήση του είναι μακροχρόνια, θεωρείται πως προκαλεί βλάβες και φθορά σε σχεδόν όλα τα όργανα του ανθρώπινου οργανισμού, και κυριότερα στην καρδιά, στο συκώτι και στους πνεύμονες. Ως λογικό επακόλουθο, οδηγεί συχνά σε καρδιακές προσβολές, εγκεφαλικά επεισόδια, χρόνια αποφρακτική πνευμονοπάθεια (*chronic obstructive pulmonary disease, COPD*), περιφερική αγγειακή νόσο (*peripheral vascular disease*) και υπέρταση. Ακόμη, νέες μελέτες συσχετίζουν το κάπνισμα με νεφρική ανεπάρκεια, εντερική ισχαιμία και υπερτασική

καρδιοπάθεια. Ακόμη, έχει βρεθεί, πως η γέννηση παιδιών από καπνίστριες αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης εκ γενετής νοσημάτων, καρκίνου, αναπνευστικών ασθενειών καθώς και σύνδρομο ξαφνικού θανάτου (*SIDS*) των βρεφών [23] [27].



Εικόνα 6: Επίδραση καπνίσματος σε διαφορετικά όργανα

Το κάπνισμα είναι επίσης άρρηκτα συνδεδεμένο με την εμφάνιση καρκίνου, καθώς συνεπάγεται έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού σε πολλαπλές γονιδοτοξικές καρκινογόνες ουσίες (*genotoxic carcinogens*), ουσίες δηλαδή που είναι ικανές να προκαλέσουν καρκίνο μέσω άμεσης τροποποίησης

του γενετικού υλικού των κυττάρων-στόχων [28] [29]. Ορισμένες γονιδιοτοξικές καρκινογόνες ουσίες είναι η προπενάλη, η φορμαλδεΐδη, το 1,3-βουταδιένιο, η αιθανάλη (ή αλλιώς ακεταλδεΐδη), το οξιράνιο και το ισοπρένιο [30] [31] [32] [33]. Συχνά είδη καρκίνου που συνδέονται με το κάπνισμα είναι εκείνα στους πνεύμονες, στο πάγκρεας, καθώς και στο στόμα και στον λάρυγγα [34].

Σημαντική είναι επίσης η συμβολή του καπνίσματος στην επιδείνωση της υγείας ατόμων με προϋπάρχουσες διαταραχές. Το κάπνισμα επιδεινώνει σημαντικά την υγεία ατόμων με φυματίωση (*tuberculosis*) και HIV αλλά και εκείνων που πάσχουν από ψυχικές διαταραχές και αλκοολισμό. Ειδικότερα έχει βρεθεί πως το κάπνισμα αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης φυματίωσης αλλά και μειώνει την αποτελεσματικότητα της θεραπευτικής αγωγής, τόσο ώστε να εκτιμάται πως θα ήταν εφικτή η έως και 20% μείωση των περιστατικών φυματίωσης με εξάλειψη του καπνίσματος. Όσον αφορά τα άτομα που πάσχουν από ψυχικές ασθένειες, αυτά είναι αρκετά πιο επιρρεπή σε εθιστικές ουσίες και συνήθειες και συνεπώς είναι κατά πολύ πιθανότερο τόσο το να γίνουν καπνιστές όσο και το να αντιμετωπίσουν σημαντικές δυσκολίες προκειμένου να απαλλαγούν από το κάπνισμα. Το κάπνισμα ακόμη τείνει να ενισχύει και να επιδεινώνει πλήθος των συμπτωμάτων τους, ειδικά σε άτομα που αντιμετωπίζουν αγχώδεις διαταραχές, σχιζοφρένια καθώς και διπολική διαταραχή. Εκτιμάται πως περίπου το 33% των ατόμων που υποφέρουν από κάποια ψυχική διαταραχή είναι καπνιστές, συγκριτικά με το αντίστοιχο 15% των ψυχικά υγιών ατόμων [35].

Η πρόκληση προβλημάτων υγείας, δεν περιορίζεται ωστόσο αποκλειστικά στους καπνιστές, αλλά αφορά και όσους εκτίθενται στον παραγόμενο καπνό και κατά συνέπεια εισπνέουν πλήθος των τοξικών και καρκινογόνων χημικών ουσιών. Το μίγμα το καπνού αυτού που παράγεται από το καιγόμενο άκρο του τσιγάρου σε συνδυασμό με τον καπνό που εκπνέεται από τους πνεύμονες των καπνιστών καλείται «*second-hand smoke*» και οδηγεί στην πράξη εκείνη του λεγόμενου «παθητικού καπνίσματος». Το συστηματικό παθητικό κάπνισμα δύναται να προκαλέσει καρκίνο, άσθμα και αναπνευστικά προβλήματα [36], ενώ αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα κατά 20-30% και καρδιακών παθήσεων κατά 25-30% αντίστοιχα. Στην περίπτωση έκθεσης βρεφών και παιδιών στον παθητικό καπνό, μπορεί να προκληθεί ακόμη σύνδρομο ξαφνικού θανάτου, μόλυνσεις των ώτων και του αναπνευστικού και κρίσεις άσθματος [37] [38] [39]. Εκτιμάται πως περίπου το ¼ του παγκόσμιου πληθυσμού βρίσκεται εκτεθειμένο στο παθητικό κάπνισμα ενώ σε ορισμένες χώρες, κυρίως της Ασίας, όπως είναι για παράδειγμα το Πακιστάν και η Ινδονησία το ποσοστό αυτό υπερβαίνει το 80% [36].

Επιστημονικά ευρήματα έχουν δείξει πως δεν υπάρχει ασφαλές επίπεδο τόσο ενεργητικού όσο και παθητικού καπνίσματος. Κάθε χρόνο, από το 2019 και έπειτα, εκτιμάται από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (*World Health Organization, WHO*) πως 8 εκατομμύρια θάνατοι προκαλούνται

από σχετικές με το κάπνισμα αιτίες, από τους οποίους, περίπου οι 1,2 εκατομμύρια είναι συσχετισμένοι με το παθητικό κάπνισμα [40]. Εκτιμάται συγκεκριμένα, πως για το έτος 2016, 884.000 θάνατοι συσχετίστηκαν άμεσα με το παθητικό κάπνισμα [36].

1.1.4 Νομοθεσία

Καθώς το κάπνισμα αναμφίβολα προκαλεί πλήθος διαταραχών υγείας αλλά και περιβαλλοντικών προβλημάτων, νομοθεσίες έχουν τεθεί σε εφαρμογή με σκοπό τη μείωση και καταπολέμηση του. Με κύριο επιχείρημα τους κινδύνους που ελλοχεύουν στο παθητικό κάπνισμα για τους μη καπνιστές, πολλές κυβερνήσεις επιβάλλουν περιορισμούς καπνίσματος σε εσωτερικούς αλλά και εξωτερικούς δημόσιους χώρους. Συγκεκριμένα, περισσότερες από 40 χώρες απαγορεύουν πλέον το κάπνισμα σε σχεδόν όλους τους κοινόχρηστους χώρους. Παράλληλα αρκετά κράτη, επιβάλλουν απαγορεύσεις και τροποποιήσεις σχετικά με την επιτρεπόμενη σύσταση, παραγωγή και διανομή των τσιγάρων καθώς και ηλικιακούς περιορισμούς με σκοπό την πρόληψη και τη μείωση της μελλοντικής κατανάλωσης. Για παράδειγμα, τον Μάρτιο του 2012 η Βραζιλία απαγόρευσε τη χρήση της πλειονότητας των προσθετικών ουσιών, επιτρέποντας μόλις 8 από τα περίπου 600 [41] ενώ στη Σιγκαπούρη έχει προταθεί νομοθεσία που θα απαγορεύει την κατανάλωση τσιγάρων από άτομα γεννημένα μετά το 2000, αποσκοπώντας σε ένα ολοκληρωτικά απαλλαγμένο από το κάπνισμα κράτος [42].

Παράλληλα, πληθώρα νόμων τίθεται σε εφαρμογή καθορίζοντας το επιτρεπτό ηλικιακό όριο για την αγορά τσιγάρων, με τις νομοθεσίες να διαφοροποιούνται ελαφρώς αναλόγως τη χώρα εφαρμογής τους. Για παράδειγμα, ενώ στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής το νόμιμο επιτρεπτό όριο είναι τα 21 έτη [43], ενώ στα περισσότερα σημεία του Καναδά είναι τα 18 [44]. Οι παραπάνω νομοθεσίες ωστόσο, αφορούν αποκλειστικά την αγορά και όχι την κατανάλωση τσιγάρων. Η εφαρμογή νόμων για την απαγόρευση κατοχής καπνιστικών προϊόντων σε άτομα συγκεκριμένης ηλικίας είναι κατά πολύ σπανιότερη, με χαρακτηριστικό παράδειγμα της Αλμπέρτας του Καναδά, στην οποία η οποιαδήποτε κατοχή τσιγάρων από άτομα ηλικίας κατώτερης των 18 ετών κρίνεται παράνομη και τιμωρείται με χρηματικό πρόστιμο των 100 δολαρίων [45].

Για την καταπολέμηση του καπνίσματος, εφαρμόζεται από πολλές χώρες παγκοσμίως, υψηλή φορολογία. Οι υψηλοί φόροι φαίνεται πως οδηγούν σε σημαντική μείωση του καπνίσματος, ειδικότερα μεταξύ των νέων, ενώ έχει υπολογιστεί πως κάθε 10% αύξηση της τιμής των τσιγάρων επιφέρει αντίστοιχη 7% μείωση του καπνίσματος μεταξύ των νέων, καθώς και 4% μείωση του καπνίσματος για τον συνολικό πληθυσμό [46]. Ωστόσο, οι υψηλοί φόροι, πέραν από αποτρεπτικό

μέσο, χρησιμοποιούνται και για την αύξηση και μεγιστοποίηση των κερδών, καθώς προσφέρουν μία καταλυτική πηγή εισοδήματος για πολλές τοπικές κοινότητες αλλά και κράτη. Το γεγονός αυτό, συνιστά σημαντικό εμπόδιο για την εφαρμογή νομοθεσιών που στοχεύουν στην εξάλειψη του καπνίσματος.

Ακόμη, περιορισμοί τίθενται στη διαφήμιση, στην επιχορήγηση και στο μάρκετινγκ των καπνιστικών προϊόντων ενώ σε πολλές χώρες έχει καθιερωθεί νομοθεσία που επιβάλλει την παρουσία προειδοποιητικών μηνυμάτων στις συσκευασίες. Τα μηνύματα αυτά βρίσκονται τόσο σε γραπτή μορφή, προειδοποιώντας για τις αρνητικές συνέπειες που επιφέρει το κάπνισμα, όσο και σε εικόνες, περιλαμβάνοντας γραφικές απεικονίσεις των επιπτώσεων του καπνίσματος στον ανθρώπινο οργανισμό. Περίπου 40 χώρες εφαρμόζουν έως τώρα τη συγκεκριμένη νομοθεσία, με μικρές διαφοροποιήσεις στα προειδοποιητικά μηνύματα, στα χρώματα, καθώς και στο ποσοστό της συσκευασίας που αυτά καλύπτουν [47]. Στην Αυστραλία συγκεκριμένα, από τον Δεκέμβριο του 2012, τα προειδοποιητικά μηνύματα αποτελούν το 90 και 70% της συσκευασίας, πίσω και μπροστά αντίστοιχα, ενώ ταυτόχρονα οι συσκευασίες είναι όμοιες (λιτές με ίδια χρώματα και γραμματοσειρές) ανεξαρτήτως της καπνοβιομηχανίας παραγωγής των προϊόντων- το μόνο που διαφοροποιείται είναι το όνομα της κάθε μάρκας το οποίο αναγράφεται στο πακέτο. Η παραπάνω ενέργεια καθιστά την Αυστραλία την πρώτη χώρα που υιοθετεί απαλλαγμένες από μάρκα και λιτές συσκευασίες τσιγάρων, *brand-free plain cigarette packaging* [48].

1.1.5 Κατανάλωση

Τα τελευταία χρόνια, έχει παρατηρηθεί σχετική πτώση του ποσοστού των καπνιστών σε παγκόσμιο επίπεδο. Συγκεκριμένα, το ποσοστό των καπνιστών παγκοσμίως έχει μειωθεί από το 41% (1980) στο 31% (2012) . [49] Παρ'όλ'αυτά, ο πραγματικός αριθμός των καπνιστών έχει αυξηθεί τις τελευταίες δεκαετίες εξαιτίας της παγκόσμιας πληθυσμιακής αύξησης. Το 2017 μόνο, υπολογίστηκε πως παρασκευάστηκαν περίπου 6 τρισεκατομμύρια τσιγάρα, τα οποία και χρησιμοποιήθηκαν, προσεγγιστικά, από 1 δισεκατομμύριο ανθρώπους [50].

Σε αρκετές ανεπτυγμένες χώρες του πλανήτη (πχ Ηνωμένο Βασίλειο, Αυστραλία) εξαιτίας της αφύπνισης σχετικά με τους κινδύνους του καπνίσματος καθώς λόγω της εφαρμογής αυστηρών νομοθεσιών για τον περιορισμό του, το ποσοστό των καπνιστών εμφανίζει σημαντική πτώση [51].

Η πτώση αυτή σχεδόν αντισταθμίζεται με την αύξηση των καπνιστών στις αναπτυσσόμενες και υποανάπτυκτες χώρες. Στοιχεία του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, δείχνουν ότι πάνω από το 80% των 1,3 δισεκατομμυρίων συνολικών καπνιστών είναι κάτοικοι κρατών με μέσα και χαμηλά εισοδήματα [40]. Εξαιτίας της δυναμικής οικονομικής ανάπτυξης των χωρών αυτών, που καθιστά πλέον το κάπνισμα οικονομικά βιώσιμο, συνδυαστικά με τη διαρκή πληθυσμιακή αύξηση και το επιθετικό μάρκετινγκ από τις καπνοβιομηχανίες, εκτιμάται πως μέσα στα επόμενα χρόνια, ο αριθμός των καπνιστών τους θα αυξηθεί περαιτέρω. Στη Νιγηρία για παράδειγμα, προβλέπεται πως οι καπνιστές θα έχουν αυξηθεί κατά 7 εκατομμύρια από το 2015 έως το 2025 [51].

Ωστόσο, για ορισμένα κράτη, είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί ακριβής πρόβλεψη, όπως για παράδειγμα για την Κίνα, η οποία είχε παρουσιάσει μικρή μείωση του αριθμού καπνιστών μολονότι περιλάμβανε παραπάνω από το 40% των καπνιστών παγκοσμίως, σύμφωνα με δεδομένα για το έτος 2016 [51].

1.1.6 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

Πέραν των πολλαπλών επιπτώσεων του καπνίσματος στην ανθρώπινη υγεία, σημαντικές είναι και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις που αυτό συνοδεύει.

Οι επιβαρύνσεις που επιφέρουν οι καπνοβιομηχανίες, ξεκινούν από την καλλιέργεια του απαιτούμενου για την παραγωγή των τσιγάρων καπνού. Η απαίτηση εκτενών εκτάσεων για την καλλιέργεια του καπνού, οδηγεί σε εντατικές αποψιλώσεις, οι οποίες συχνά επιτυγχάνονται με καύση των δέντρων. Η καύση αυτή, συνεπάγεται τόσο ατμοσφαιρική όσο και υδάτινη μόλυνση ενώ παράλληλα λόγω της ελάττωσης των φυτών μειώνεται και η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που απορροφάται και αυξάνεται η ποσότητά του στην ατμόσφαιρα, ενισχύοντας συνεπώς το φαινόμενο του θερμοκηπίου [52]. Ειδικότερα, το έτος 2014 εκτιμήθηκε ότι η παραγωγή των τσιγάρων οδήγησε σε απελευθέρωση έως και 84 Mt διοξειδίου του άνθρακα, περίπου του 0,2% της παγκόσμιας του ποσότητας. Αξιοσημείωτη επίσης επιβάρυνση, προκαλεί και η εκτενής χρήση του νερού κατά την παραγωγή, η οποία δύναται να φτάσει τους 22 δισεκατομμύρια τόνους νερού [53] [54].

Ακόμη, οι καπνοκαλλιέργειες απαιτούν και εκτεταμένη χρήση επιβλαβών χημικών ουσιών. Πλήθος ανόργανων χημικών χρησιμοποιείται για ενίσχυση της ανάπτυξης των σοδειών, ζιζανιοκτόνων για καταπολέμηση των συναγωνιστικών χόρτων καθώς και εντομοκτόνων. Επειδή οι καπνοκαλλιέργειες είναι άκρως επιρρεπείς σε παρασιτικές μολύνσεις, χρησιμοποιείται ένα διευρυμένο εύρος τοξικών εντομοκτόνων όπως είναι για παράδειγμα το καρβαρύλιο (*carbaryl*), το χλωροπυριφός (*chlorpyrifos*,

CPS) και το 1,3-διχλωροπροπένιο (*1,3-dichloropropene*). Εξαιτίας της επιβλαβούς δράσης τους, ορισμένα από τα χημικά που χρησιμοποιούνται στις καπνοκαλλιέργειες, όπως τα παραπάνω εντομοκτόνα, έχουν στην πραγματικότητα ήδη απαγορευτεί σε πολλές περιοχές με υψηλό δείκτη ανθρώπινης ανάπτυξης (*HDI*) όπως η Ευρωπαϊκή Ένωση και οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής. Παρ'όλ'αυτά, εκτιμάται πως χρήση τους από ορισμένους αγρότες, εξακολουθεί, επιβαρύνοντας το περιβάλλον αλλά και την ανθρώπινη υγεία [52].

Καταλυτική είναι επίσης, η συνεισφορά των τσιγάρων στις πυρκαγιές, καθώς αποτελούν την πρωταρχική αιτία έναρξης πυρκαγιάς σε οικείες και δασικές εκτάσεις, τόσο στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής όσο και στο Ηνωμένο Βασίλειο. Οι προκαλούμενες από τσιγάρα πυρκαγιές, συνιστούν το κυρίαρχο αίτιο των συσχετισμένων με φωτιά θανάτων [52].

Μολονότι η παραγωγή των τσιγάρων συνιστά μία καθόλου αμελητέα απειλή για το φυσικό περιβάλλον, σημαντικές επιπτώσεις φέρουν και τα αντίστοιχα απόβλητα. Κατά την παρασκευή των τσιγάρων, παράγεται ταυτόχρονα και σημαντικός όγκος αποβλήτων, με τα περισσότερα εκ των οποίων να είναι τοξικά. Ενδεχομένως τη σπουδαιότερη πρόκληση για το περιβάλλον, όσον αφορά τη δραστηριότητα των καπνοβιομηχανιών, αποτελεί η απόρριψη των συσκευασιών (συνδυασμός από χαρτί, μελάνι, σελοφάν, κόλλα και αλουμινόχαρτο) και των αποτσιγαρων. Συγκεκριμένα, υπολογίζεται πως ποσότητα αποβλήτων μεγαλύτερη των 2,5 εκατομμυρίων τόνων παράγεται ετησίως, μέρος της οποίας περιλαμβάνει νικοτίνη και άλλα επιβλαβή χημικά [52]. Τα απόβλητα αυτά καταλήγουν τόσο σε χωματερές όσο και απευθείας στο περιβάλλον. Ποσοτικά, τα φίλτρα μόνο των αποτσιγαρων, αποτελούν ετησίως περίπου τα 340-680 εκατομμύρια κιλά από τη συνολική ποσότητα αποβλήτων των καπνοβιομηχανιών [54].

Τα αποτσιγάρα, τα τμήματα δηλαδή των τσιγάρων που απορρίπτονται μετά τη χρήση τους, συνιστούν την κυρίαρχη παγκοσμίως μορφή απορριμμάτων που καταλήγει απευθείας στο περιβάλλον, και όχι σε κάδους (*litter*). Συγκεκριμένα, περίπου τα 2/3 των αποτσιγαρων παγκοσμίως, ποσότητα που φτάνει τους 4,5 τρισεκατομμύρια αποτσιγάρα ετησίως, καταλήγουν άμεσα στο περιβάλλον, κυρίως σε υδατικά συστήματα (όπως ποτάμια και ωκεανοί), καθώς η απόρριψη των αποτσιγαρων στο περιβάλλον θεωρείται από τις πιο κοινά αποδεκτές μορφές ρύπανσης [54]. Τα αποτσιγάρα, κρίνονται άκρως επιβλαβή για το φυσικό περιβάλλον, καθώς περιέχουν πλήθος τοξικών χημικών όπως τοξικά μέταλλα (αρσενικό, μόλυβδος, χαλκός, χρώμιο, κάδμιο), νικοτίνη, φορμαλδεΐδη καθώς και πληθώρα πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων [55].

Λόγω της δομής και της σύστασης τους, η παρουσία των αποτσιγαρων στα οικοσυστήματα έχει σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις, επηρεάζοντας τόσο την χλωρίδα όσο και την πανίδα τους. Το μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας των αποτσιγαρων αποτελείται από τα φίλτρα οξικής κυτταρίνης,

η οποία υπό τις περισσότερες συνθήκες είναι μη βιοδιασπώμενη. Ωστόσο, η οξική κυτταρίνη, δύναται υπό συγκεκριμένες συνθήκες ηλιακού φωτός και υγρασίας να διασπαστεί, είτε με βιοαποικοδόμηση είτε με φωτοαποικοδόμηση [56]. Με τη βιοδιάσπαση της οξικής κυτταρίνης, προκαλείται η δημιουργία μικρότερων πλαστικών τα οποία περιέχουν τις περίπου 7000 χημικές ενώσεις που βρίσκονται αρχικά στο τσιγάρο, καθώς και αυτές που παράγονται κατά την καύση. Τα χημικά αυτά που περιέχονται στα μικροπλαστικά, τελικά διαρρέουν στα οικοσυστήματα που έχουν απορριφθεί (*leaching*). Ορισμένα από τα χημικά που περιέχονται στα αποτσίγαρα και διαρρέουν, αποβαίνοντας άκρως επιζήμια για το φυσικό περιβάλλον, είναι η νικοτίνη, το αρσενικό, οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) καθώς και τα βαρέα μέταλλα. Όταν η απόρριψη των αποτσίγαρων πραγματοποιείται στο έδαφος, η χλωρίδα του εκάστοτε οικοσυστήματος επηρεάζεται σημαντικά καθώς τα φυτά τα οποία βρίσκονται εκτεθειμένα σε μολυσμένο από αποτσίγαρο έδαφος, εμφανίζουν ρίζες ελαττωμένου μεγέθους. Όσον αφορά την απόρριψη σε υδατικά οικοσυστήματα, οι επιπτώσεις στην πανίδα είναι εκτενείς. Συχνά οι έμβιοι οργανισμοί των οικοσυστημάτων θεωρούν πως τα αποτσίγαρα ή τα αντίστοιχα μικροπλαστικά αποτελούν υλικά βρώσιμα, και καταλήγουν να τρέφονται με αυτά λαμβάνοντας έτσι όλα τα επιβλαβή χημικά που περιέχονται. Στην αντίθετη περίπτωση, ο μολυσμένος όγκος του νερού εξακολουθεί να αποβαίνει επιζήμιος εξαιτίας τη διαρροής των χημικών. Εργαστηριακές μελέτες έχουν αποφανθεί πως κατά την απόρριψη αποτσίγαρων σε γλυκό ή θαλασσινό νερό και την παραμονή τους σε αυτό για διάστημα 96 ωρών, η συγκέντρωση των τοξικών συστατικών προκύπτει θανάσιμη για το ήμισυ των εκτεθειμένων δοκιμαστικών ψαριών [54].

1.1.7 Αξιοποίηση αποτσίγαρων

Η απόρριψη και η επεξεργασία των αποτσίγαρων, αποτελεί σημαντικό βιομηχανικό και περιβαλλοντικό ζήτημα. Συνήθης πρακτική για την επεξεργασία των αποτσίγαρων που απορρίπτονται σε κάδους και όχι στο περιβάλλον, είναι η εναπόθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) καθώς και η αποτέφρωσή τους. Ωστόσο, οι παραπάνω συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας εμπεριέχουν οικονομικές επιβαρύνσεις καθώς και επιπρόσθετους περιβαλλοντικούς κινδύνους εξαιτίας της απελευθέρωσης των επιβλαβών αερίων που τις συνοδεύουν. Κατά συνέπεια, αναζητούνται εναλλακτικές μέθοδοι επεξεργασίας των αποτσίγαρων, οικονομικά βιώσιμες και ταυτόχρονα περιβαλλοντικά φιλικές.

Η ανακύκλωση των αποτσίγαρων προς τη δημιουργία νέων προϊόντων, είναι μία αρκετά υποσχόμενη σύγχρονη μέθοδος, που μπορεί να ελαχιστοποιήσει τις περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις

επιτυγχάνοντας την αξιοποίηση των τοξικών αυτών αποβλήτων. Καθώς τα αποτσίγαρα αποτελούν σημαντική πηγή μόλυνσης του φυσικού περιβάλλοντος, και ενώ παράλληλα το φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής παρατηρείται πως εντείνεται, η ανακύκλωση των αποτσίγαρων δύναται να συμβάλει αποφασιστικά στη μετάβαση προς τη βιωσιμότητα. Πλήθος εταιριών αποσκοπεί στην ανακύκλωση των αποτσίγαρων, η οποία μπορεί να αφορά είτε ολόκληρο το απόβλητο είτε συστατικά του [57].

Συχνά, το απόβλητο διαχωρίζεται αρχικά στα συστατικά του, καθώς μπορεί να ακολουθηθεί διαφορετική πορεία αξιοποίησης και συνήθως είναι ο διαχωρισμός των φίλτρων από τα υπόλοιπα συστατικά, δηλαδή τα υπολείμματα καπνού και χαρτιού και την τέφρα [58]. Για τα τελευταία, μπορεί να πραγματοποιηθεί κομποστοποίηση με χρήση μικροοργανισμών και μετέπειτα χρήση τους σε λιπάσματα και αγροτικά προϊόντα. Συγκεκριμένα, η κομποστοποίηση των υπολειμμάτων πραγματοποιείται με βιοδιάσπαση της νικοτίνης από βακτηριακούς πληθυσμούς (πχ το μεσόφιλο βακτήριο *Pseudomonas aeruginosa*) η οποία παρατηρείται παράλληλα με την πτώση της θερμοκρασίας της προς κομποστοποίησης μάζας. Τα τελικά προϊόντα της διεργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως λιπάσματα λόγω της αφθονίας τους σε άζωτο [57] [59].

Όσον αφορά την αξιοποίηση των φίλτρων, κατόπιν της απομόνωσης τους από το απόβλητο, αρχικά αποστειρώνονται σε υψηλές θερμοκρασίες και ακολούθως κομματιάζονται. Τα κομματιασμένα φίλτρα οξικής κυτταρίνης, μπορούν ύστερα να συνδυαστούν με άλλα ανακυκλωμένα υλικά με σκοπό τη δημιουργία νέων πλαστικών, όπως είναι για παράδειγμα τα shipping pallets, ακόμα και τα παγκάκια [57] [60] [58]. Χρησιμοποιούνται ακόμη, και για την παραγωγή υλικών κατάλληλων για γέμισμα μαλακών παιχνιδιών και καθαριστικών αέρα (Code, Ινδία) [61]. Η ανακύκλωση των φίλτρων για τη δημιουργία νέων πλαστικών, είναι η σύγχρονη καθιερωμένη μέθοδος αξιοποίησης τους καθώς προκύπτουν νέα προϊόντα που σύμφωνα με μελέτες παρουσιάζουν μηδενική τοξικότητα και είναι ασφαλή [57].

Παρό'αυτά, η πρόκληση της επεξεργασίας και κυρίως της αξιοποίησης των αποτσίγαρων, δεν έχει ακόμη πλήρως και ικανοποιητικά αντιμετωπιστεί, εν μέρη και λόγω του σημαντικού όγκου των συγκεκριμένων αποβλήτων. Κρίνεται συνεπώς, υψίστης περιβαλλοντικής και οικονομικής σημασίας, η βελτιστοποίηση της διαχείρισης των αποτσίγαρων, διαδικασία που απαιτεί την μελέτη και αξιολόγηση νέων, εναλλακτικών μεθόδων αξιοποίησης. Αρκετές από τις σύγχρονες μελέτες για τους πιθανούς καινοτόμους τρόπους αξιοποίησης των αποτσίγαρων, φέρουν ικανοποιητικά αποτελέσματα, με κάποιες να επικεντρώνονται στην αξιοποίηση ολόκληρου του αποβλήτου, και κάποιες άλλες, στην αξιοποίηση αποκλειστικά συγκεκριμένων συστατικών του.

1.1.7.1 Προσθήκη σε ψημένα τούβλα αργίλου (*Mixing in fired clay bricks*)

Για την πραγματοποίηση της διαδικασίας, τα μείγματα των αποτσιγαρων και του αργίλου, προετοιμάζονται με μηχανική ανάδευση και συμπιέζονται χειροκίνητα σε καλούπια προκαθορισμένων μαζών. Κατόπιν ακολουθεί ξήρανση τους θερμοκρασίας 105°C για διάρκεια 24 ωρών και μεταφορά τους σε φούρνο θερμοκρασίας 1050°C.

Η προσθήκη των αποτσιγαρων στα τούβλα αργίλου επηρεάζει τις φυσικές και μηχανικές ιδιοτήτων τους. Συγκεκριμένα, η περιεκτικότητα σε αποτσιγαρο, επιδρά στη δύναμη συμπίεσης. Με αύξηση της περιεκτικότητας σε αποτσιγαρο, η δύναμη μειώνεται με αποτέλεσμα να απαιτείται περιεκτικότητα μικρότερη ή ίση με 5% έτσι ώστε να καθίσταται δυνατή η αξιοποίηση των τούβλων σε κατασκευές.

Ακόμη, η απαιτούμενη ενέργεια θέρμανσης και ψησίματος των τούβλων, μειώνεται σημαντικά, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται κατ' αυτόν τον τρόπο εξοικονόμηση έως και 50% της ενέργειας.

Όσον αφορά τις πιθανές διαρροές τοξικών συστατικών, όπως βαρέων μετάλλων, οι έως τώρα μελέτες δείχνουν πως είναι αμελητέες. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου, είναι πως αξιοποιεί ολόκληρο το αποτσιγαρο, χωρίς προαπαιτούμενο διαχωρισμό.

1.1.7.2 Προσθήκη σε ασφαλτικό σκυρόδεμα (*Mixing with asphalt concrete*)

Για την παρασκευή εμπλουτισμένου σε αποτσιγαρο ασφαλτικού σκυροδέματος, αρχικά, πραγματοποιείται ξήρανση των αποτσιγαρων σε φούρνο για ελαχιστοποίηση της υγρασίας και έπειτα περικλείονται σε κάψουλες με διάφορα κλάσματα θερμής πίσσας. Ακολούθως, εισέρχονται σε φούρνο 105°C για διάρκεια 24 ωρών και σε φούρνο 150 °C για διάρκεια μίας ώρας. Με το πέρας της μίας ώρας, η πίσσα αναμειγνύεται με τα πρόσθετα και θερμαίνεται στους 150 °C για ακόμη μία ώρα. Μετά την εξαγωγή τους από τον φούρνο, ακολουθεί συμπίεση με περιστρεφόμενο συμπιεστή.

Προκύπτει τελικό προϊόν, ανθεκτικό, με ικανοποιητικές ιδιότητες, αυξημένο πορώδες και μειωμένη θερμική αγωγιμότητα που συνεπάγεται μείωση του φαινομένου της αστικής θερμονησίδας (Urban Heat Island Effect). Επιπρόσθετο πλεονέκτημα της μεθόδου, είναι η αξιοποίηση ολόκληρου του αποτσιγαρου και αποφυγή διαχωρισμού στα συστατικά του. Ωστόσο, περεταίρω μελέτη κρίνεται αναγκαία όσον αφορά τον κίνδυνο πιθανών διαρροών.

1.1.7.3 Παραγωγή πολτού κυτταρίνης (*Production of cellulose pulp*)

Η συγκεκριμένη μέθοδος στοχεύει στην αξιοποίηση της κυτταρίνης των φίλτρων των αποτσίγαρων για τη δημιουργία πολτού κυτταρίνης και μετέπειτα χρήση του στη βιομηχανία χαρτιού ως πρώτη ύλη αντί των ξύλων.

Η διαδικασία περιλαμβάνει σε πρώτο στάδιο τον διαχωρισμό όλης της ποσότητας της κυτταρίνης από τα αποτσίγαρα, υδρολύοντας την οξική κυτταρίνη παρουσία ισχυρής βάσης, πχ καυστικό νάτριο (NaOH), προκαλώντας έτσι τη διάλυση όλων των χημικών καθώς, και της τέφρας που έχει απορροφηθεί από το φίλτρο, και τη διάσπαση της οξικής κυτταρίνης σε κυτταρίνη. Ακολουθεί η ελαχιστοποίηση της λιγνίνης από τα υπολείμματα του καπνού για μείωση της κυτταρίνης και τελικά, η αφαίρεση του εναπομείναντος χαρτιού.

Μέσω της παραπάνω διαδικασίας, επιτυγχάνεται η παραγωγή πολτού κυτταρίνης, αλλά ταυτόχρονα και σκουρόχρωμου παχύρευστου υγρού που περιέχει πλήθος τοξικών συστατικών και συνιστά σημαντικό μειονέκτημα. Η περαιτέρω επεξεργασία του παχύρευστου υγρού, κρίνεται αναγκαία, και αυξάνει κατά συνέπεια το κόστος αλλά και την περιπλοκότητα της διεργασίας.

1.1.7.4 Χρήση ως αντιδιαβρωτικό (*Utilization as corrosion inhibitor*)

Τα αποτσίγαρα μπορούν ακόμη, κατόπιν καθορισμένης επεξεργασίας να χρησιμοποιηθούν ως αντιδιαβρωτικά για N80 ατσάλι στις 90ο σε διαλύτη υδροχλωρικού οξέος.

Στην περίπτωση αυτή, εφαρμόζονται αναλυτικές τεχνικές (*LC, MS, IR*) προκειμένου να ανιχνευτεί η χημική σύσταση του εκχυλισμένου νερού με τα αποτσίγαρα, και να καθοριστεί ο βέλτιστος χρόνος γήρανσης. Μέσω των αναλύσεων, επιβεβαιώνεται πως η παρουσία των αποτσίγαρων αναστέλλει αποτελεσματικά τη γήρανση. Συγκεκριμένα παρατηρείται πως η μέγιστη παρεμπόδιση της διάβρωσης που μπορεί να επιτευχθεί, εμφανίζει αποτελεσματικότητα 94,6% σε διάλυμα υδροχλωρίου (HCl), συγκέντρωσης 10%, και με συγκέντρωση παρεμποδιστικής ουσίας 5%. Ακόμη, παρατηρείται πως η αύξηση της συγκέντρωσης του υδροχλωρίου συνεπάγεται αύξηση και της διαβρωτικής τάσης, και συνεπώς η συγκέντρωση του πρέπει να παραμένει σχετικά χαμηλή. Απεναντίας, η αύξηση της περιεκτικότητας του διαλύματος σε αποτσίγαρα (παρεμποδιστική ουσία) συνεπάγεται μείωση της διαβρωτικής τάσης και συνεπώς βελτίωση της αποτελεσματικότητας.

Ωστόσο, επιπλέον μελέτη κρίνεται απαραίτητη, για την διερεύνηση της πιθανότητας διαρροών στην επιφάνεια του μετάλλου.

1.1.7.5 Προετοιμασία πορώδους άνθρακα (Preparation of porous carbon)

Η παραγωγή πορώδους άνθρακα με αξιοποίηση των αποτσίγαρων, αποτελεί απλή και άμεση διαδικασία καθώς η οξική κυτταρίνη έχει τη δυνατότητα να παράγει πορώδες άνθρακα, με καλά καθορισμένες θέσεις σε ποικιλία κλιμάκων μήκους (από νανόμετρα έως και μικρόμετρα).

Τα αποτσίγαρα υπόκεινται αρχικά σε θερμική επεξεργασία, σε ατμόσφαιρα που περιέχει άζωτο, και προετοιμάζεται μεσοπορώδες και μικροπορώδες υλικό υβριδικού άνθρακα, εμπλουτισμένο με άζωτο (NCF), μέσω πυρόλυσης.

Το τελικό προϊόν που προκύπτει, εμφανίζει αυξημένο πορώδες και καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Συνεπώς, πιθανή είναι η χρήση του σε ηλεκτρικές εφαρμογές λόγω της ικανότητας του υλικού να αποθηκεύει ενέργεια (πχ συσσωρευτές, μπαταρίες).

Παρόλ'αυτά, μόνο μέρος του αποτσίγαρου αξιοποιείται, συγκεκριμένα τα φίλτρα, και υπάρχει ανάγκη περαιτέρω ερευνών για την αξιολόγηση πιθανής εφαρμογής της μεθόδου στη βιομηχανία.

1.1.7.6 Προετοιμασία ενεργού και ψημένου άνθρακα (Preparation of activated and charred carbon)

Η προετοιμασία του ενεργού άνθρακα από αποτσίγαρα, μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο με χρήση μικροκυμάτων και ενεργοποίηση υδροξειδίου του καλίου (KOH), όσο και με πυρόλυση των αποτσίγαρων και κατόπιν τροποποίηση του ψημένου άνθρακα με χρήση νιτρικού οξέος (HNO₃), η οποία οδηγεί σε μείωση της επιφάνειας και των μικροπόρων.

Ο παραγόμενος ενεργός άνθρακας βρίσκει εφαρμογή ως εναλλακτικό απορροφητικό υλικό στη διαδικασία διαχωρισμού πετρελαίου-νερού σε υπερπυκνωτές καθώς και στο κυανό μεθυλένιο. Ακόμη, πραγματοποιείται μελέτη όσον αφορά τη χρήση του συγκεκριμένου προϊόντος για την αφαίρεση μόλυβδου από υδατικά διαλύματα.

Ωστόσο, πέραν των οφελών της, η εφαρμογή της συγκεκριμένης μεθόδου, δεν είναι πρακτική σε βιομηχανική κλίμακα.

1.1.7.7 Χρήση ως ηχοαπορροφητικό υλικό (*Utilization as sound absorbing material*)

Λόγω της πορώδους φύσης τους, τα αποσίγαρα μπορούν να δράσουν ως ικανοποιητικό απορροφητικό υλικό, κατόπιν απαραίτητης επεξεργασίας.

Η κατάλληλη επεξεργασία του αποβλήτου, ξεκινά με την ξήρανση των αποσίγαρων στους 80°C και την ασφάλισή τους σε πλαστικές σακούλες με σκοπό της απολύμανση καθώς και την αφαίρεση της υγρασίας. Έπειτα ακολουθεί η μέτρηση ορισμένων φυσικών ιδιοτήτων, όπως διαμέτρου ίνας, πορώδες και σκελετικής πυκνότητας.

Από τις μετρήσεις προκύπτει υψηλός συντελεστής απορροφητικότητας από μέσο-συχνότητες (>2000Hz), υποδεικνύοντας πως το τελικό προϊόν εμφανίζει καλές ακουστικές ιδιότητες και πως τα αποσίγαρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατο για τεχνητά εμπορικά προϊόντα.

Μειονέκτημα της μεθόδου, αποτελεί η αναγκαιότητα έρευνας για πιθανές διαρροές, καθώς και η μερική αξιοποίηση του αποβλήτου, αξιοποίηση αποκλειστικά του φίλτρου και όχι των υπόλοιπων συστατικών.

1.1.7.8 Παραγωγή υπερυδροφοβικού ροφητή (*Production of superhydrophobic sorbent*)

Με υδρόλυση των ιών της οξικής κυτταρίνης των αποσίγαρων σε διάλυμα καυστικού νατρίου ($NaOH$) και ύστερα σε αιθανολικό διάλυμα, μπορούν να παραχθούν υπερυδρόφοβες/υπερυδρόφιλες ίνες (SFs).

Οι παραγόμενες SFs , λόγω της ικανότητας διαβροχής τους απέναντι στην κηροζίνη και στο νερό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθαρισμό διαρροών πετρελαίου και πετρελαιοκηλίδων. Μπορούν ακόμη, με κατάλληλη προετοιμασία των καλυμμένων πλεγμάτων φίλτρων ($CFCMs$), να αξιοποιηθούν για τον διαχωρισμό πετρελαίου και νερού, με εξαιρετικά ικανοποιητική τελική αποτελεσματικότητα.

1.1.7.9 Χρήση ως φορέας βιοφίλμ (*Use as a biofilm carrier*)

Η χρήση των ράβδων των φίλτρων, παρατηρείται πως είναι αποτελεσματική ως φορέας βιοφίλμ σε συστήματα IFAS (*Integrated Fixed Film Activated Sludge*) για την αφαίρεση οργανικών υλών και θρεπτικών από τα απόβλητα νερού.

Ειδικότερα, ως φορέας βιοφίλμ σε αναερόβιο, κινούμενης κλίνης αντιδραστήρα βιοφίλμ (AMBFR), τα φίλτρα των αποτσίγαρων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αφαίρεση φωσφορικών και οργανικών υλών από απόβλητα νερού. Παρατηρείται πως, με χρήση των αποτσίγαρων, προκύπτει μειωμένο κόστος του βιοφορέα, αντοχή και αύξηση της αποτελεσματικότητας σε αναερόβιες συνθήκες.

Πέρα από τα αναμφισβήτητα οφέλη, απαιτείται ακόμη αξιολόγηση του κύκλου ζωής, καθώς και ανάλυση πιθανών διαρροών τοξικών συστατικών.

1.1.7.10 Προετοιμασία νανοκρυστάλλων κυτταρίνης (*Preparation of cellulose nano-crystals*)

Τα αποτσίγαρα, συγκεκριμένα η κυτταρίνη που αποσπάται από αυτά, μπορούν να αξιοποιηθούν για την αφαίρεση δικλοφενάκης (*diclofenac*) από το νερό.

Για την ανάκτηση των φωσφορικών ιόντων που προέρχεται από το φωσφορικό οξύ, οι ακετυλομάδες, αποσπώνται με επεξεργασία σε αλκαλικό περιβάλλον. Ακολουθεί επεξεργασία με θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες, για την απόσπαση των φαινολικών ενώσεων. Τελικά ανακτώνται τα φωσφορικά ιόντα και οι κυτταρινικές νάνο-ίνες (CNFs).

Όπως συμβαίνει στην πλειονότητα των εξεταζόμενων μεθόδων, απαιτείται η επιπρόσθετη ανάλυση του κύκλου ζωής, καθώς και ο έλεγχος της πιθανότητας διαρροών.

1.1.7.11 Χρήση ως εργαλείο ελέγχου φορέα (*Use as vector control*)

Τα αποτσίγαρα περιλαμβάνουν πλήθος χημικών προϊόντων με γνωστές ιδιότητες ως φυτοφάρμακα, μυκητοκτόνα και εντομοκτόνα. Κατά συνέπεια, αποτελούν πιθανή λύση για τη διαχείριση των οφειλόμενων σε κουνούπια ασθενειών.

Μελέτη έχει διεξαχθεί, για την επίδραση των αποτσίγαρων στις ασθένειες που προκαλούνται από το κουνούπι τίγρης, *Aedes albopictus*. Παρατηρήθηκε ότι παρουσία διαλυμάτων των αποτσίγαρων, αυξάνεται η θνησιμότητα του *Aedes albopictus*, συγκεκριμένα, διακόπτεται η ανάπτυξη των προνυμφών του εντόμου. Ακόμη, έχει διεξαχθεί έρευνα, με σκοπό να μελετηθεί το ενδεχόμενο επίδρασης των αποτσίγαρων στη βιολογία των γονέων και των απογόνων.

Καθώς τα πειράματα των ερευνών έχουν πραγματοποιηθεί σε ελεγχόμενο περιβάλλον, αναγκαία κρίνεται η περαιτέρω έρευνα για την στοχευμένη αντιμετώπιση της επιδημίας του Δάγκειου πυρετού σε ανοιχτό περιβάλλον.

Συμπερασματικά, φαίνεται πως πλήθος ερευνών πραγματοποιείται με σκοπό την βέλτιστη αξιοποίηση των αποτσίγαρων [62]. Τόσο η συμβατική ανακύκλωση σε νέα πλαστικά όσο και ορισμένες από τις εναλλακτικές μεθόδους που αναλύθηκαν, φέρουν υποσχόμενα αποτελέσματα και χρίζουν περαιτέρω μελέτης. Παρ'όλ'αυτά, λίγες αναφορές έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με την πιθανή αξιοποίηση των αποτσίγαρων, και κυρίως των φίλτρων, μέσω βιολογικών διεργασιών και ειδικότερα όσον αφορά την ενδεχόμενη ενεργειακή αξιοποίησή τους με παραγωγή βιοκαυσίμων. Συγκεκριμένα όσον αφορά την αξιοποίηση των αποτσίγαρων για την παραγωγή βιοαερίου, παρατηρείται πως υπάρχει πρόσφατη βιβλιογραφική αναφορά, στην οποία πραγματοποιείται δοκιμή προοπτικής της παραγωγής βιοχημικού μεθανίου μέσω αναερόβιας χώνευσης, και φέρει ενθαρρυντικά αποτελέσματα [63].

Η παραγωγή βιοκαυσίμων από τα αποτσίγαρα, εφόσον καταστεί εφικτή και οικονομικά βιώσιμη, αποτελεί έναν αποτελεσματικό τρόπο αξιοποίησης, καθώς στοχεύει παράλληλα στην διαχείριση του αποβλήτου και στην παραγωγή καυσίμων, μειώνοντας έτσι σημαντικά τις περιβαλλοντικές επιβαρύνσεις.

1.2 ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΒΙΟΑΕΡΙΟ

1.2.1 Βιοκαύσιμα

1.2.1.1 Βιοκαύσιμα και κατηγορίες

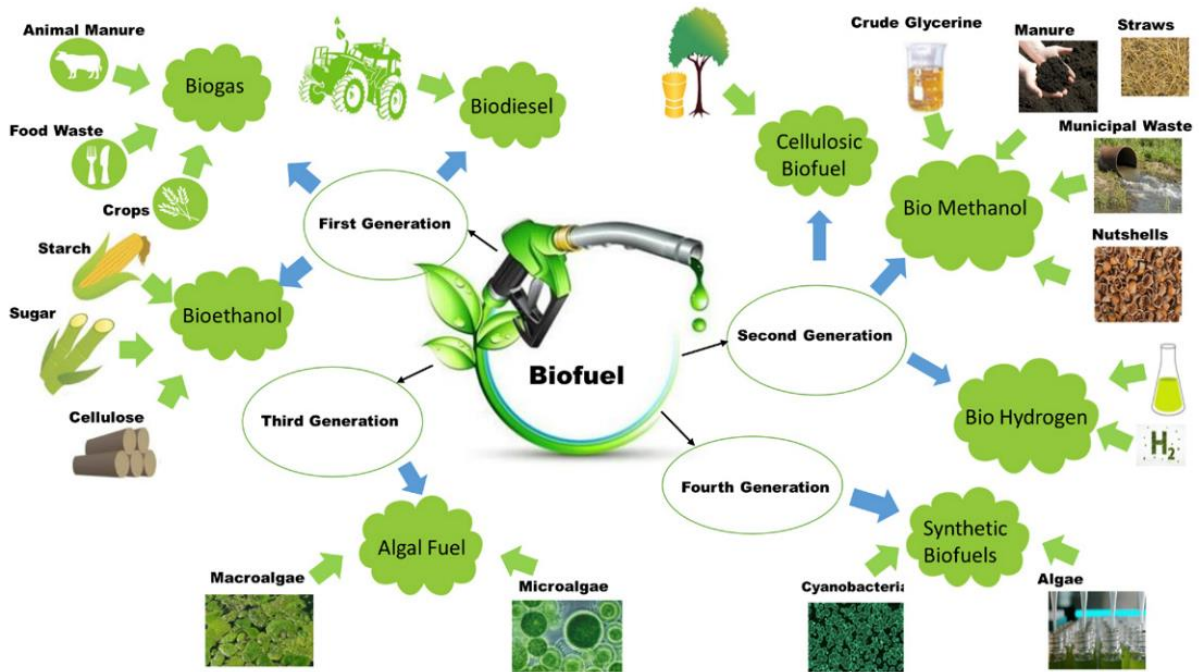
Ως βιοκαύσιμα (*biofuels*) ορίζονται τα καύσιμα των οποίων η ενέργεια προέρχεται από τη διάσπαση της οργανικής ύλης, βιομάζας (*biomass*) [64]. Το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα μπορεί να προέρχεται από ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς ενώ ουσιαστικά οποιοδήποτε μορφή βιολογικής ύλης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Συγκεκριμένα, συνήθεις πηγές βιομάζας και βιοκαυσίμων είναι το ζωικό λίπος, το ζαχαρότευτλο, το ρύζι, τα θρύμματα ξύλου καθώς και αρκετά είδη ελαίων, όπως το φοινικέλαιο και το κραμβέλαιο. Ως πηγές βιομάζας, μπορούν ακόμη να χαρακτηριστούν και ορισμένα οικιακά, γεωργικά και βιομηχανικά απόβλητα, εφόσον εμφανίζουν βιολογική προέλευση. Τα βιοκαύσιμα, χαρακτηρίζονται ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, ενώ η σημασία τους έγκειται στα περιβαλλοντικά οφέλη που συχνά εμφανίζουν [65].

Κατατάσσονται σε βιοκαύσιμα πρώτης, δεύτερης, τρίτης και τέταρτης γενιάς, ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής και την προέλευση τους. Ωστόσο, τα περισσότερα βιοκαύσιμα είναι εφικτό να παραχθούν με διεργασίες 2 ή 3 γενιών.

Συγκεκριμένα, τα βιοκαύσιμα μπορούν να καταταχθούν σε:

- Πρώτης γενιάς: ως πηγή βιομάζας χρησιμοποιούνται σοδειές τροφίμων σε καλλιεργήσιμη γη, όπως για παράδειγμα σοδειές σακχάρων κι ελαίων για την παραγωγή βιοντίζελ (*biodiesel*) και βιοαιθανόλης (*bioethanol*), τα οποία και αποτελούν τα πιο συνήθη βιοκαύσιμα.
- Δεύτερης γενιάς: παράγονται από λιγνοκυτταρινική βιομάζα (*lignocellulosic biomass*), ξύλο ή αγροτικά υπολείμματα και απόβλητα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν το άχυρο, το ζαχαρότευτλο καθώς και τα αστικά στερεά απόβλητα (*municipal solid waste*).
- Τρίτης γενιάς: την πηγή βιομάζας αποτελούν οι άλγες (φύκη), παραγωγή των οποίων μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο σε μικρού μεγέθους λίμνες και δεξαμενές στη στεριά, όσο και στη θάλασσα. Παρά τα υψηλά ποσοστά απόδοσης των παραγόμενων βιοκαυσίμων, η χρήση των αλγών για παραγωγή βιοκαυσίμων έχει σημαντικά μειωθεί λόγω οικονομικών επιβαρύνσεων.

- Τέταρτης γενιάς: σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν τα ηλεκτροκαύσιμα και τα ηλιακά καύσιμα. Η δράση των ηλεκτροκαυσίμων έγκειται στην αποθηκευμένη ηλεκτρική ενέργεια των χημικών δεσμών ενώ τα ηλιακά καύσιμα, αποτελούν συνθετικά καύσιμα μετατροπής της ηλιακής ενέργεια σε χημική. Χαρακτηριστικοί στόχοι καυσίμων τέταρτης γενιάς είναι η βουτανόλη, το βιοντίζελ καθώς και το υδρογόνο [66].



Εικόνα 7: Είδη και γενιές των βιοκαυσίμων

Τα βιοκαύσιμα, κατατάσσονται ακόμη σε αέρια (*gaseous*) και υγρά (*liquid*). Αέρια βιοκαύσιμα αποτελούν το βιοαέριο (*biogas*), μείγμα αερίων με κύρια το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο μπορεί και να αναβαθμιστεί σε βιομεθάνιο (*biomethane*) καθώς και το συνθετικό αέριο (*syngas*) το οποίο αποτελεί μείγμα υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα και συχνά και διοξειδίου του άνθρακα. Υγρά βιοκαύσιμα, αποτελούν η βιοαιθανόλη (*bioethanol*), το βιοντίζελ (*biodiesel*), άλλες βιοαλκοόλες, το πράσινο ντίζελ (*green diesel*) καθώς και οι βιοαιθέρες (*bioethers*) [67].

1.2.1.2 Χρήση βιοκαυσίμων και περιβαλλοντικά οφέλη

Η στροφή από τα ορυκτά καύσιμα προς τα βιοκαύσιμα είναι άμεσα συνυφασμένη με τα περιβαλλοντολογικά οφέλη που προκύπτουν από τη χρήση τους καθώς και την ευρύ πεδίο εφαρμογών τους. Μπορούν να αξιοποιηθούν τόσο για την παραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας όσο και για την αντικατάσταση συμβατικών ορυκτών καυσίμων στον τομέα των μεταφορών. Ειδικότερα, πολλά βιοκαύσιμα μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν σε οχήματα, αντί του πετρελαίου, καθώς δεν απαιτείται τροποποίηση της μηχανής των οχημάτων [67] [68].

Το κύριο περιβαλλοντικό πλεονέκτημα που σχετίζεται με τη χρήση των βιοκαυσίμων, που περιλαμβάνουν την καλλιέργεια σοδειάς για την εξασφάλιση της πηγής βιομάζας, είναι η ουδετερότητα τους ως προς το διοξείδιο του άνθρακα. Μελετάται ο κύκλος ζωής του συγκεκριμένου αερίου του θερμοκηπίου (*Greenhouse Gas* ή *GHG*) έτσι ώστε να χαρακτηριστεί το παραγόμενο βιοκαύσιμο θετικό, ουδέτερο ή αρνητικό ως προς το διοξείδιο του άνθρακα [69] [67].

Συγκεκριμένα, υπολογίζεται η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που απορροφάται από τη σοδειά της πρώτης ύλης και συγκρίνεται με την ποσότητα που εκπέμπεται κατά τον κύκλο ζωής του καυσίμου. Προκειμένου να χαρακτηριστεί ένα βιοκαύσιμο ως ουδέτερο, πρέπει η ποσότητα του διοξειδίου που απορροφάται από τις σοδειές, να ισούται με αυτήν που εκπέμπεται από την παραγωγή, επεξεργασία, μεταφορά και καύση του καυσίμου. Αν η ποσότητα απορρόφησης είναι μικρότερη, τότε το καύσιμο χαρακτηρίζεται ως θετικό, ενώ στην περίπτωση που είναι μεγαλύτερη ως αρνητικό [67].

Καθώς το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί το σημαντικότερο αέριο του θερμοκηπίου, η ικανότητα πλήθους βιοκαυσίμων να εμφανίζουν ουδέτερο ως προς το διοξείδιο του άνθρακα ισοζύγιο κατά τον κύκλο ζωής τους, τα καθιστά φιλικά προς το περιβάλλον και προτιμότερη επιλογή συγκριτικά με τα ορυκτά καύσιμα. Παρ'όλα αυτά, αξίζει να αναφερθεί πως δεν εμφανίζουν σε όλες τις περιπτώσεις, και όλα τα βιοκαύσιμα, ουδέτερο ή αρνητικό ισοζύγιο, καθώς συμβαίνει να παρουσιάσουν ακόμα και θετικό. Κυρίως βιοκαύσιμα πρώτη γενιάς, συμβαίνει να εμφανίζουν θετικά ισοζύγια και αυξημένες ποσότητες του εκπεμπόμενου αερίου, μερικές φορές ακόμα υψηλότερες από αυτές που οφείλονται στον κύκλο ζωής αντίστοιχων ορυκτών καυσίμων.

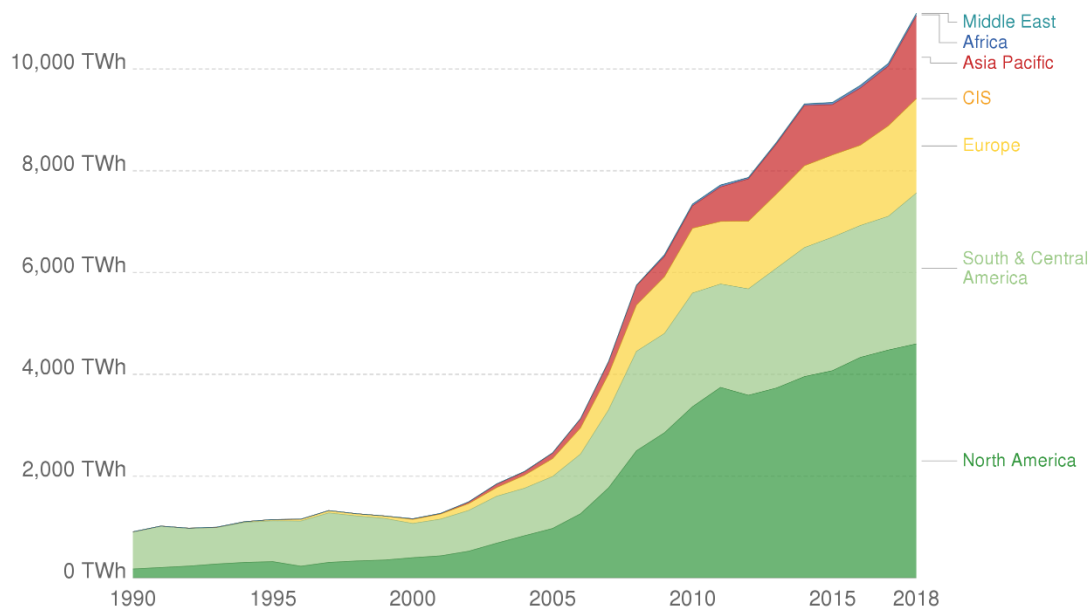
Εκτός του διοξειδίου του άνθρακα, και σύμφωνα με τη Διακυβερνητική Επιτροπή για την Αλλαγή του Κλίματος (*Intergovernmental Panel on Climate Change* ή *IPCC*), η χρήση των βιοκαυσίμων και η στροφή προς τη βιοενέργεια, επιφέρει σημαντικό και θετικό αντίκτυπο στην ποιότητα του αέρα, συμβάλλοντας κατ' αυτόν τον τρόπο στην καταπολέμηση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης [70].

Λόγω των παραπάνω, η παραγωγή και χρήση των βιοκαυσίμων, εμφανίζει σημαντική αύξηση τα τελευταία χρόνια. Συγκεκριμένα, το 2019, η παγκόσμια παραγωγή βιοκαυσίμων έφτασε τα 161 δισεκατομμύρια λίτρα, σημειώνοντας 6% αύξηση από το 2018, ενώ παράλληλα τα βιοκαύσιμα βρέθηκαν υπεύθυνα για το 3% των καυσίμων στον τομέα των μεταφορών [71].

Ακόμη, η Διεθνής Οργάνωση Ενέργειας (International Energy Agency), έθεσε ως στόχο την αύξηση της παγκόσμιας χρήσης των βιοκαυσίμων στον τομέα των μεταφορών σε ποσοστό 25% της συνολικής, έως το 2050. Ωστόσο, ο παραπάνω στόχος θεωρείται δύσκολα υλοποιήσιμος, καθώς η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων από τα βιοκαύσιμα δεν πραγματοποιείται με τόσο αυξημένους ρυθμούς, αφήνοντας σημαντικό περιθώριο βελτιστοποίησης των μεθόδων παραγωγής των βιοκαυσίμων [71].

Biofuel production by region

Biofuel production is measured in terawatt-hours (TWh) per year, and includes both bioethanol and biodiesel.



Source: BP Statistical Review of Global Energy (2019)

Note: CIS (Commonwealth of Independent States) is an organization of ten post-Soviet republics in Eurasia following break-up of the Soviet Union.

Εικόνα 8: Παραγωγή βιοκαυσίμων ανά περιοχή και έτος

1.2.2 Βιοαέριο

1.2.2.1 Σύσταση βιοαερίου

Στα πλέον αναγνωρισμένα βιοκαύσιμα, με αρκετά διαδεδομένη χρήση, εντάσσεται και το λεγόμενο βιοαέριο (*biogas*). Το βιοαέριο είναι ένα μείγμα αερίων, με κύρια το μεθάνιο (CH_4) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), και αποτελεί προϊόν αναερόβιας χώνευσης της οργανικής ύλης. Συνήθως, η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο κυμαίνεται από 40 έως 80% και του διοξειδίου του άνθρακα από 20 έως 60% αντίστοιχα [72].

Πέρα από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, το βιοαέριο περιλαμβάνει και ακαθαρσίες, ενώ η σύσταση του ποικίλει και εξαρτάται από τη σύσταση του υποστρώματος και τις συνθήκες παραγωγής του (θερμοκρασία, pH, συγκέντρωση υποστρώματος). Για παράδειγμα, το βιοαέριο που προέρχεται από χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (ΧΥΤΑ), εμφανίζει περιεκτικότητα μεθανίου ίση με 50%, ενώ μέσω ανεπτυγμένων τεχνικών επεξεργασίας αποβλήτων, η περιεκτικότητα σε μεθάνιο κυμαίνεται από 55 έως 75%. Περεταίρω αύξηση της περιεκτικότητας σε μεθάνιο καθίσταται εφικτή, μέσω *in situ* τεχνολογιών καθαρισμού του αερίου, επιτυγχάνοντας ποσοστά 80 έως και 90% [73].

Από τις πιο συνηθισμένες ακαθαρσίες που συναντώνται στο βιοαέριο είναι το υδρόθειο (H_2S), η αμμωνία (NH_3) και το σιλοξάνιο (siloxanes). Το υδρόθειο, μία δύσοσμη και τοξική χημική ένωση, αποτελεί τη συνηθέστερη ακαθαρσία του βιοαερίου καθώς και τη πιο επικρατούσα πηγή θείου του καυσίμου. Θείο μπορεί ακόμη να εντοπίζεται στο βιοαέριο και με τη μορφή θειόλης (*R-S-H*). Σε όποια μορφή και να εντοπίζεται, το θείο είναι απαραίτητο να αφαιρείται από το βιοαέριο, καθώς είναι διαβρωτικό και κατά την καύση του οδηγεί σε απελευθέρωση διοξειδίου του θείου (SO_2) και θειικού οξέος (H_2SO_4). Τα προαναφερθέντα προϊόντα της καύσης, εξακολουθούν να εμφανίζουν διαβρωτική συμπεριφορά, ενώ ταυτόχρονα είναι άκρως επιβλαβή για το περιβάλλον αέρια. Παράλληλα, η παρουσία της αέριας αμμωνίας στο βιοαέριο, οδηγεί μέσω της καύσης της στην απελευθέρωση εκπομπών οξειδίων του αζώτου (NO_x), δηλαδή μονοξειδίου του αζώτου (NO) και διοξειδίου του αζώτου, αέρια που αποτελούν από τους σημαντικότερους αέριους ρύπους. Όσον αφορά το σιλοξάνιο που μπορεί να περιέχεται στο παραγόμενο βιοαέριο, κατά την καύση οδηγεί στον σχηματισμό πυριτίου ενώ με προσθήκη επιπρόσθετου οξυγόνου παράγονται ως τελικά προϊόντα το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) καθώς και άλλα πυριτικά οξείδια (Si_xO_y). Οι πυριτικές ενώσεις που δημιουργούνται, περιέχουν ποσότητες ασβεστίου (*Ca*), πυριτίου (*S*), ψευδάργυρου (*Zn*) και φωσφόρου (*P*), οι οποίες προκαλούν λευκές ανόργανες εναποθέσεις [74].

Για την παραλαβή βιοαερίου αυξημένης ποιότητας, αλλά και για την αποφυγή διάβρωση, λειτουργικών προβλημάτων και περιβαλλοντικών επιβαρύνσεων, κρίνεται απαραίτητη η αφαίρεση των παραπάνω ακαθαρσιών από το μείγμα του αερίου. Οι σύγχρονες τεχνολογίες, παρέχουν πρακτικά και οικονομικά μέσα για την επίτευξη της απομάκρυνσης των ακαθαρσιών και τον καθαρισμό του παραγόμενου βιοαερίου.

Ακόμη, για περαιτέρω αναβάθμιση του βιοαερίου, και την απόκτηση των χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων φυσικού αερίου, μπορεί να πραγματοποιηθεί αφαίρεση του διοξειδίου του άνθρακα. Κατά συνέπεια, το τελικό αέριο προϊόν, μετά την απομάκρυνση του διοξειδίου και περιεκτικότητας σε μεθάνιο 97 έως 98%, καλείται βιομεθάνιο και μπορεί να αξιοποιηθεί με επιπλέον τρόπους [72].

1.2.2.2 Παραγωγή βιοαερίου

Το βιοαέριο είναι το τελικό προϊόν της διάσπασης της οργανικής ύλης κατά την αναερόβια χώνευση, η οποία καταλύεται από διάφορους τύπους βακτηριδίων που καλούνται μεθανογόνα (*methanogens*) και δρουν συμβιωτικά. Τα μεθανογόνα πραγματοποιούν αναερόβια αναπνοή και παράγουν το μεθάνιο ως το μεταβολικό υποπροϊόν τους.

Συγκεκριμένα, η διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, πραγματοποιείται μέσω τεσσάρων σταδίων: υδρόλυση, οξεογένεση, οξικογένεση και μεθανογένεση. Αρχικά, κατά την υδρόλυση, τα μακρομόρια της οργανικής ύλης μετατρέπονται σε οργανικά οξέα. Τα σχηματιζόμενα οργανικά οξέα, διαθέτουν ανθρακική αλυσίδα, μεγαλύτερη από εκείνη του οξικού οξέος, γεγονός που επιτυγχάνεται μέσω της οξεογένεσης, λόγω των οξεογόνων βακτηριδίων, η συνοδεύεται με την παραγωγή αμμωνίας, υδρόθειου και διοξειδίου του άνθρακα. Ακολουθεί το στάδιο της οξικογένεσης, κατά το οποίο, τα οξυκογόνα βακτηρίδια μετατρέπουν τα μόρια του προηγούμενου σταδίου σε οξικό οξύ καθώς και μικρές ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου. Τέλος, πραγματοποιείται η μεθανογένεση, κατά την οποία, μεθανογόνα βακτήρια μετατρέπουν το οξικό οξύ και διάφορα άλλα προϊόντα, σε μεθάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Τα κύρια προϊόντα που προκύπτουν τελικά από τη διεργασία της αναερόβιας χώνευσης, είναι το βιοαέριο καθώς και ένα υδατικό αιώρημα. Το τελευταίο είναι πλούσιο σε θρεπτικά υλικά (άζωτο, φώσφορο, κάλιο) και κατά συνέπεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία λιπασμάτων και βελτιωτικών εδαφών [72].

Η παραγωγή του βιοαερίου μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε φυσικά είτε βιομηχανικά. Στο φυσικό περιβάλλον, μολονότι βιοαέριο μπορεί να παραχθεί με υπόστρωμα το έδαφος, όπου επιτυγχάνονται αναερόβιες συνθήκες, η ποσότητα του παραγόμενου βιοαερίου προκύπτει περιορισμένη καθώς το

περισσότερο μεθάνιο καταναλώνεται. Κύρια φυσική πηγή βιοαερίου αποτελούν οι υγρότοποι, εκτάσεις που καλύπτονται μόνιμα ή εποχικά από ρηγά νερά ή έχουν υγρό υπόστρωμα για μεγάλο χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια του έτους. Ακόμη, βιοαέριο παράγεται στο φυσικό περιβάλλον στους ωκεανούς και στα δασικά εδάφη καθώς και από τερμίτες και μηρυκαστικά ζώα [72].

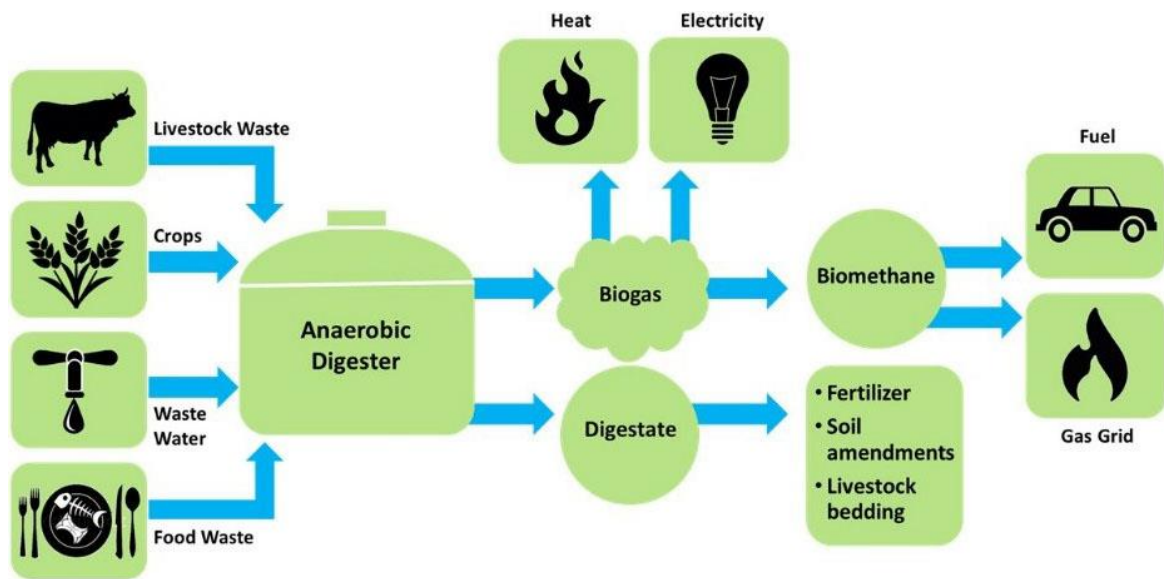
Η βιομηχανική παραγωγή του βιοαερίου, μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε χώρους υγειονομικής ταφής είτε σε εργοστασιακές μονάδες. Στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, ΧΥΤΑ, το βιοαέριο σχηματίζεται από τη διάσπαση του οργανικού, βιοδιασπώμενου κλάσματος των απορριμμάτων μέσω της άσκησης πίεσης και συνακόλουθα μηχανικής συμπίεσης που οφείλεται στο βάρος των άνωθεν απορριμμάτων. Η παρουσία των άνωθεν αποβλήτων, παρεμποδίζει την επαφή με το αέριο οξυγόνο και συνεπώς δημιουργεί τις απαιτούμενες αναερόβιες συνθήκες. Το συγκεκριμένο είδος βιοαερίου καλείται αέριο υγειονομικής ταφής (*landfill gas*), και όπως αναφέρθηκε έχει περιεκτικότητα σε μεθάνιο περίπου 50% και η παραγωγή του μπορεί να αποβεί επιζήμια. Καθώς οι χώροι υγειονομικής ταφής συχνά δεν περιλαμβάνουν τον κατάλληλο σχεδιασμό για την παγίδευση και τη συλλογή του εκπεμπόμενου αερίου, αυτό μπορεί να απελευθερωθεί τελικά στην ατμόσφαιρα [74]. Σε αυτή την περίπτωση, το αέριο έρχεται σε άμεση επαφή με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και ελλοχεύει ο κίνδυνος έκρηξης. Ακόμη, εντείνεται σημαντικά το φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς το μεθάνιο του βιοαερίου έχει έως και 28 φορές ισχυρότερη δράση ως αέριο του θερμοκηπίου σε σχέση με το διοξείδιο του άνθρακα [75].

Η καταλληλότερη και πλέον ελεγχόμενη μέθοδος παραγωγής βιοαερίου είναι η παραγωγή του σε εργοστασιακή μονάδα (*biogas plant*). Συγκεκριμένα, το βιοαέριο παράγεται με χρήση αναερόβιου χωνευτή (*anaerobic digester*), τεράστιου δηλαδή δοχείου στο οποίο λαμβάνουν χώρα χημικές ή βιολογικές αντιδράσεις. Σημαντικό πλεονέκτημα, αποτελεί η δράση των μικροοργανισμών ως καταλύτες και κατά συνέπεια η αποφυγή χρήσης βιομηχανικών καταλυτών και η μείωση του κόστους της διεργασίας [72]. Ως υπόστρωμα της αναερόβιας χώνευσης, χρησιμοποιούνται συχνά ενεργειακές καλλιέργειες (σοδειές που καλλιεργούνται αποκλειστικά για την παραγωγή ενέργειας με καύση) ή βιοαποικοδομήσιμα απόβλητα όπως υγρά απόβλητα, λάσπη (*sludge*) και υπολείμματα τροφών και η διεργασία πραγματοποιείται σε μεσόφιλες ή θερμόφιλες συνθήκες θερμοκρασίας. Ακόμη, έχει παρατηρηθεί πως η απόδοση του παραγόμενου βιοαερίου προκύπτει υψηλότερη όταν πραγματοποιείται παράλληλη χώνευση του υγρού των αποβλήτων με άλλα υπολείμματα, όπως για παράδειγμα υπολείμματα γαλακτοκομικής βιομηχανίας, βιομηχανίας ζάχαρης καθώς και ζυθοποιείου [76].



Εικόνα 9: Εργοστασιακή μονάδα παραγωγής βιοαερίου (biogas plant)

Η παραγωγή βιοαερίου, όταν πραγματοποιείται βιομηχανικά, περιλαμβάνει πάντα ορισμένους κινδύνους που πρέπει να ληφθούν υπόψιν έτσι ώστε να παρθούν όλα τα κατάλληλα προληπτικά μέτρα ασφάλειας. Συγκεκριμένα, υπάρχει πάντοτε το ενδεχόμενο διαρροής του αερίου στην ατμόσφαιρα, και κατά συνέπεια πρόκληση σημαντικής ατμοσφαιρικής ρύπανσης αλλά και η πιθανότητα πρόκλησης έκρηξης λόγω επαφής του μεθανίου με το οξυγόνο. Ακόμη, η παρουσία ακαθαρσιών υδρόθειου, έχει χαρακτηριστεί υπεύθυνη για ορισμένα σοβαρά ατυχήματα [77]. Υψίστης σημασίας για την διατήρηση της ασφάλειας στις εργοστασιακές μονάδες παραγωγής βιοαερίου, είναι η αποφυγή αρνητικής πίεσης στα δοχεία χώνευσης, η οποία μπορεί να προκληθεί εξαιτίας απότομης αύξησης μεγάλης ποσότητας αερίου ή διαρροής. Όταν το αέριο βρεθεί υπό συνθήκες αρνητικής πίεσης, δύναται να προκληθεί έκρηξη [78].



Εικόνα 10: Η πορεία του βιοαερίου

1.2.2.3 Εφαρμογές και χρήση βιοαερίου

Το βιοαέριο εμφανίζει ευρύ πεδίο εφαρμογών, γεγονός που αυξάνει περαιτέρω την σημαντικότητα της παραγωγής του.

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο ως καύσιμο για θέρμανση όσο και για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή/και μηχανικής ισχύος. Με χρήση του βιοαερίου μπορεί να επιτευχθεί η θέρμανση χώρων, νερού ακόμα και διεργασιών. Συχνή είναι και η αξιοποίηση του βιοαερίου για την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Ακόμη, είναι εφικτή και η χρήση του βιοαερίου ως καύσιμο οχημάτων. Προκειμένου ωστόσο, να καθίσταται δυνατή η χρήση του βιοαερίου ως καύσιμο οχημάτων, απαιτείται η απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα και η αναβάθμιση του σε βιομεθάνιο, το οποίο συμπιεσμένο, έχει τις ιδιότητες συμπιεσμένου φυσικού αερίου [72]. Η χρήση του βιομεθανίου στον τομέα των μεταφορών, είναι ευρέως διαδεδομένη σε αρκετές ανεπτυγμένες χώρες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η Σουηδία, η Ελβετία και η Γερμανία, στις οποίες το βιομεθάνιο χρησιμοποιείται συχνά ως καύσιμη ύλη σε τρένα και αυτοκίνητα.

Αξίζει να αναφερθεί πως το στερεό κλάσμα που προκύπτει ως παραπροϊόν κατά την παραγωγή του βιοαερίου με αναερόβια χώνευση, μπορεί συχνά να αξιοποιηθεί ως βιοκαύσιμο ή ως λίπασμα.

1.2.2.4 Πλεονεκτήματα και εξέλιξη

Καθώς το βιοαέριο αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και ακόμη εμφανίζει ουδέτερο ισοζύγιο κύκλου ζωής ως προς το διοξείδιο του άνθρακα, κρίνεται σκόπιμη η περαιτέρω επένδυση έρευνας και πόρων για τη βελτιστοποίηση της παραγωγικής του διαδικασίας καθώς και των ιδιοτήτων του [72]. Ένα ακόμη σημαντικό συγκριτικό πλεονέκτημα που φέρει η παραγωγή του βιοαερίου σε σχέση με άλλες πηγές ανανεώσιμης ενέργειας, είναι η δυνατότητα διαρκούς παραγωγής του, χωρίς διακοπή του κύκλου ζωής του. Λόγω της άμεσης διαθεσιμότητας του, καθίσταται εφικτή η εξίσωση της παραγωγής και της ζήτησης του βιοαερίου. Συνεπώς, από τα παραπάνω προκύπτει, πως η αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων με το βιοαέριο, δύναται να συμβάλει σημαντικά στη αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου και συνακόλουθα της υπερθέρμανσης του πλανήτη.

Ήδη, πολλές είναι οι περιοχές, κυρίως του ανεπτυγμένου κόσμου όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, το Ηνωμένο Βασίλειο αλλά και η Ευρωπαϊκή Ένωση, που καταβάλουν σημαντικές προσπάθειες αύξησης και βελτίωσης της παραγωγής του βιοαερίου καθώς και κάλυψης των ενεργειακών τους αναγκών ολοένα και περισσότερο βασιζόμενες στην αξιοποίηση του βιοαερίου. Αναπτυσσόμενες και υποανάπτυκτες περιοχές, καθώς και πλήθος χωρών της Ανατολικής Ευρώπης, καταβάλουν προς το παρόν περιορισμένες προσπάθειες, έχοντας ακόμη σημαντικές προοπτικές βελτίωσης ενεργειακής αξιοποίησης.

Παρόλ'αυτά, η χρήση του βιοαερίου όπως είναι αναμενόμενο, συνοδεύεται και με ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία χρίζουν μελέτης και αντιμετώπισης. Βασικό μειονέκτημα του βιοαερίου αποτελεί η αυξημένη τάση του για οξίνιση και ευτροφισμό, περίπου 25 και 12 φορές αντίστοιχα υψηλότερη από εκείνη των ορυκτών καυσίμων [79]. Τα παραπάνω ζητήματα, μπορούν ωστόσο να αντιμετωπιστούν με την επιλογή του κατάλληλου συνδυασμού υποστρωμάτων, την κάλυψη κατά την παραμονή και αποθήκευση στους χωνευτές καθώς και τις βελτιωμένες τεχνολογίες ανάκτησης.

1.2.2.5 Έρευνα και αξιολόγηση πιθανών υποστρωμάτων

Με σκοπό τη βελτιστοποίηση της ποιότητας και του κύκλου ζωής του βιοαερίου αλλά και την αξιοποίηση των κατάλληλων πρώτων υλών, συνεχώς πραγματοποιούνται έρευνες για την αξιολόγηση πιθανών νέων υποστρωμάτων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον, παρουσιάζει η προοπτική της αξιοποίησης αποβλήτων ως πιθανά υποστρώματα για την παραγωγή βιοαερίου, καθώς κατ' αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η ταυτόχρονη διαχείριση του αποβλήτου και η παραγωγή ανανεώσιμης

ενέργειας. Η αξιολόγηση των υποψήφιων υποστρωμάτων, υλοποιείται με έλεγχο της δυνατότητας του να παράγει μέσω αναερόβιας χώνευσης, βιομεθάνιο, σε εργαστηριακό περιβάλλον. Επειδή η παραγωγή του βιοαερίου σε βιομηχανική κλίμακα, απαιτεί σημαντικό κόστος, μεγάλη κατανάλωση πρώτων υλών καθώς και παρουσία του κατάλληλου εξοπλισμού, κρίνεται σκόπιμο να ελέγχεται και να αξιολογείται σε πρωταρχικό στάδιο η δυνατότητα παραγωγής βιομεθανίου. Μέσω αυτής της διαδικασίας αξιολόγησης, αποκτάται μία ικανοποιητική πρώτη εικόνα αφενός της βιοαποικοδομησιμότητας της οργανικής ύλης και αφετέρου της προοπτικής αναβάθμισης του παραγόμενου βιοαερίου σε βιομεθάνιο και διεύρυνση της χρήσης του. Συνήθως, ο έλεγχος αυτός, που πραγματοποιείται σε περιβάλλον εργαστηρίου, ονομάζεται Προοπτική Βιοχημικού Μεθανίου (*Biochemical Methane Potential* ή *BMP test*). Για τη διαδικασία μίας συμβατικής δοκιμής BMP, πραγματοποιείται ο εμβολιασμός ορισμένου αριθμού φιαλών (χωρητικότητας 500ml), συγκεκριμένης ποσότητας του πιθανού υποστρώματος, με εμβόλιο (συχνά λάσπη) σε αναερόβιες συνθήκες και επώαση σε ελεγχόμενη σταθερή θερμοκρασία (35°C). Η διατήρηση της θερμοκρασίας εξασφαλίζεται μέσω υδατόλουτρου και η διαδικασία πραγματοποιείται υπό ανάδευση. Ακόμη, το εκπεμπόμενο αέριο οδηγείται σε παγίδες διοξειδίου του άνθρακα, όπου και φιλτράρεται. Το φιλτραρισμένο πλέον αέριο, εισέρχεται σε κλικογράφο, ο οποίος βρίσκεται συνδεδεμένος με λογισμικό ηλεκτρονικού υπολογιστή που καταγράφει αυτόματα τις μετρήσεις, και υπολογίζει τελικά τον όγκο του παραγόμενου βιομεθανίου, θεωρώντας πως η περιεκτικότητα του στο βιοαέριο είναι 60% [80] [81].

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Αρχική επεξεργασία δείγματος

Αρχική ποσότητα δείγματος αποσίγαρων ίση με 80g (αντιστοιχία σε περίπου 323 αποσίγαρα) τοποθετήθηκε σε 8 φιάλες Duran. Προστέθηκε απιονισμένο νερό έως την κάλυψη του δείγματος, και οι φιάλες υπέστησαν υδροθερμική επεξεργασία σε συνθήκες θερμοκρασίας 121°C και πίεσης 1,02 atm για 30 λεπτά.



Εικόνα 11: Δείγματα προς θερμική επεξεργασία

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε 4 φορές για συλλογή ικανής ποσότητας δείγματος, ενώ εξετάστηκε και η επίδραση της επέκτασης του χρόνου της υδροθερμικής διεργασίας σε 1 ώρα, χωρίς ωστόσο να παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις.

Μετά την εξαγωγή των δειγμάτων από τη χύτρα, ακολούθησε ο διαχωρισμός και η συλλογή του υγρού (Εικόνα 12) και του στερεού κλάσματος καθώς και ο χειρωνακτικός διαχωρισμός φίλτρων (Εικόνα 14) και χαρτιού/στάχτης.



Εικόνα 12: Υγρό κλάσμα



Εικόνα 13: Φίλτρα



Εικόνα 14: Χαρτί, στάχτη και υπολείμματα καπνού

Το υγρό κλάσμα αποθηκεύτηκε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία, ενώ τα διαχωρισμένα στερεά δείγματα ξηράνθηκαν στους 105 °C για μία μέρα και κατόπιν ζυγίστηκαν.



Εικόνα 15: Φίλτρα μετά από ξήρανση



Εικόνα 16: Χαρτιά και στάχτη μετά από ξήρανση

Από τη ζύγιση των δειγμάτων προέκυψε η κατά βάρος περιεκτικότητα των αποσιγαρών σε φίλτρα και χαρτί/στάχτη για συνολική μάζα αρχικού δείγματος ίση με 320g.

2.2 Χαρακτηρισμός δείγματος

Μετά την αρχική επεξεργασία του δείγματος, ακολούθησαν διεργασίες για τον χαρακτηρισμό του. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός ολικών και πτητικών στερεών (Total Solids Volatile Solids, TSVS), προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand, COD) και μέτρηση pH.

2.2.1 Προσδιορισμός pH, ολικών και πτητικών στερεών

Κάψες τοποθετήθηκαν σε φούρνο θερμοκρασίας 550 °C για 15-20min με σκοπό την εξασφάλιση της απουσίας υγρασίας. Οι κάψες ύστερα ζυγίστηκαν, και προστέθηκαν σε αυτές τα δείγματα. Φίλτρα, χαρτί/στάχτη και υγρό τοποθετήθηκαν σε κάψες και ακολούθησε εκ νέου ζύγιση και καταγραφή της μάζας. Κατόπιν εισήχθησαν σε φούρνο θερμοκρασίας 105 °C για 1 μέρα και ζυγίστηκαν ξανά. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκαν σε φούρνο θερμοκρασίας 550 °C για 2 ώρες, και ζυγίστηκαν. Για τη

διασφάλιση της αξιοπιστίας των μετρήσεων των πτητικών στερεών, τα δείγματα τοποθετήθηκαν ξανά στον φούρνο των 550 °C για 30 λεπτά και ακολούθησε η τελευταία ζύγιση.

Το pH του υγρού κλάσματος μετρήθηκε με χρήση ηλεκτροδίων.

2.2.2 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενου οξυγόνου

Αρχικά πραγματοποιήθηκε αραίωση 1:80 του υγρού κλάσματος με προσθήκη απιονισμένου νερού σε τρεις κωνικές φιάλες των 100mL. Για την πραγματοποίηση τριπλής επανάληψης, 2 mL από κάθε φιάλη αναμείχθηκαν με 2,8 mL θειικού οξέος και 1,2 mL διχρωμικού καλίου και ακολούθησε η εισαγωγή σε φουρνάκι των 150 °C για 2 ώρες. Μετά την έξοδο από τον φούρνο, μετρήθηκε η απορρόφηση σε μήκος κύματος 600 nm με χρήση φασματοφωτόμετρου, και καταγράφηκε η μαθηματική σχέση της απορρόφησης και της συγκέντρωσης.

2.3.1 Πρώτο BMP test (Biochemical Methane Potential)

Αναερόβια λάσπη από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων συλλέχθηκε, κοσκινίστηκε και διαχωρίστηκε σε στερεή και υγρή. Σε τρεις κάψες προστέθηκε στερεή λάσπη και σε τρεις υγρή και ακολούθησε η διαδικασία προσδιορισμού ολικών και πτητικών στερεών, TSVS, που όπως παραπάνω. Μετά τον χαρακτηρισμό της λάσπης ακολούθησε η προετοιμασία της διάταξης καθώς και των απαραίτητων αντιδραστηρίων για τη διεξαγωγή του BMP test.

Συγκεκριμένα, για τη διεξαγωγή των BMP test χρησιμοποιήθηκε η διάταξη “Bioprocess Control, Automatic Methane Potential Test System II” (AMPTS II) . [81] Η διάταξη AMPTS II αποτελείται από τρεις βασικές μονάδες, το θερμοστατικό υδατόλουτρο (μονάδα A), τις παγίδες απορρόφησης διοξειδίου του άνθρακα (μονάδα B) και τη συσκευή μέτρησης όγκου αερίου (μονάδα C).

Ειδικότερα, οι τρεις μονάδες απαρτίζονται από τα παρακάτω:

- Μονάδα Α
 - 15 μπουκάλια (500ml) ως αντιδραστήρες
 - 15 πλαστικά καπάκια με υποκινητές/μοτέρ
 - 15 ελικοειδή συζευκτήρες
 - 14 μικρά κινητήρια καλώδια
 - 1 μακρύ κινητήριο καλώδιο
 - 1 μοναδικό καλώδιο (από τη συσκευή μέτρησης όγκου αερίου στον ελεγκτήρα κινητήρα)
 - 15 πλαστικά πώματα με 2 θύρες για σωλήνες και περιστρεφόμενο άξονα για ανάμειξη
 - 1 θερμοστατικό υδατόλουτρο (18 L)
 - 1 πλαστικό καπάκι (plastic glass lid) για το υδατόλουτρο με 15 κυκλικά ανοίγματα για τους αντιδραστήρες και 15 δακτυλίους ελαχιστοποίησης εξάτμισης (evaporation minimizing rings)
 - 15 πλαστικούς σφιγκτήρες σωλήνων

- Μονάδα Β
 - 1 στήριγμα ποτηριών για 15 γυάλινα ποτήρια
 - 15 γυάλινα ποτήρια, 100ml
 - 15 πλαστικά βιδωτά καπάκια με τρύπα
 - 15 πλαστικά πώματα με 2 θύρες σωλήνων

- Μονάδα C
 - 1 συσκευασία υδατόλουτρου (water bath package) (δεξαμενή νερού, κελί κράτησης ροής(flow cell holder), 15 κελιά ροής (injection mould flow cells) που περιλαμβάνουν μαγνητικά μεταλλικά κομμάτια, βάση και προστατευτική πλάκα)
 - 1 πλαστικό καπάκι (plastic glass lid) για τη δεξαμενή νερού
 - 1 χειροκίνητη πλαστική αντλία νερού
 - 1 προσαρμογέας ρεύματος (είσοδος 100-240V ~ 50/60 Hz, έξοδος 12V DC/5 A)



Εικόνα 17: Βασικές μονάδες μίας συμβατικής διάταξης BMP, AMPTS II, α)υδατόλουτρο με φιάλες εμβολίου/υποστρώματος, β)παγίδες CO₂, γ)συσκευή μέτρησης όγκου (αριστερά προς τα δεξιά)

Για τη δημιουργία των παγίδων διοξειδίου του άνθρακα, σφαιρική φιάλη των 2L γεμίστηκε στα $\frac{3}{4}$ με απιονισμένο νερό και ύστερα προστέθηκε ποσότητα καυστικού νατρίου, NaOH, ίση με 138g. Κατόπιν προστέθηκε απιονισμένο νερό έως τη χαραγή καθώς και θυμολοφθαλεΐνη (*thymolphthalein*) ποσότητας 40,2g.

Έχοντας εξασφαλίσει το απαραίτητο διάλυμα για την παγίδευση του διοξειδίου του άνθρακα, CO₂, κατά τη διάρκεια της διεργασίας, πραγματοποιήθηκε η προετοιμασία των προς εξέταση δειγμάτων με τις κατάλληλες αναμίξεις εμβολιασμού (αναερόβιας λάσπη) και υποστρώματος, εκάστοτε δείγμα. Οι ποσότητες και οι αναλογίες των δειγμάτων εμβολιασμού/υποστρώματος που επιλέχθηκαν, υπολογίστηκαν βάσει της επιθυμητής αναλογίας πτητικών στερεών εμβολιασμού και υποστρώματος, όπως υποδεικνύει και το εγχειρίδιο χρήσης του AMPTS II. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκαν για αναλογία πτητικών στερεών, $VS_{ratio}=2$, όπου VS_{ratio} ο λόγος της μάζας των πτητικών στερεών του εμβολιασμού προς τη μάζα των πτητικών στερεών του υποστρώματος.

Τα γυάλινα μπουκάλια της διάταξης γεμίστηκαν ως εξής:

- Ένα αποκλειστικά με λάσπη με όγκο 400g και ένα με 150g στερεή λάσπη και 250g νερό προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως τυφλά
- Δύο με 4,2g κυτταρίνη και 395,8g λάσπη το κάθε ένα προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως δείγματα ελέγχου
- Δύο με 5,1g χαρτί και 394,9g στερεή λάσπη το κάθε ένα
- Δύο με 220g υγρό και 180g υγρή λάσπη το κάθε ένα

Αναφέρεται ότι, η πυκνότητα τόσο της αναερόβιας λάσπης όσο και του υγρού κλάσματος που προέκυψε από τη θερμική επεξεργασία των αποτσίγαρων θεωρείται ίση με 1kg/L.

Μόλις ολοκληρώθηκε η προετοιμασία των δειγμάτων, μετρήθηκε το pH τους με χρήση ηλεκτροδίου και ύστερα τοποθετήθηκαν στο υδατόλουτρο της διάταξης και συνδέθηκαν με τα γυάλινα μπουκάλια παγίδων διοξειδίου του άνθρακα μέσω πλαστικών σωλήνων, αφού εξασφαλίστηκαν οι αναερόβιες συνθήκες με ψεκασμό (*sparging*) αζώτου στις σφραγισμένες φιάλες.

Η διάταξη τέθηκε σε λειτουργία και η διεργασία διήρκησε 28 ημέρες, έως ότου η ημερήσια παραγωγή των δειγμάτων ήταν κάτω από 10ml βιομεθανίου, όπως και θεωρήθηκε η λήξη του πειράματος.

Μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας, η διάταξη αποσυναρμολογήθηκε και ικανή ποσότητα των όλων των δειγμάτων συλλέχθηκε για να πραγματοποιηθεί εκ νέου χαρακτηρισμός ολικών και πτητικών στερεών και μέτρηση του pH. Ακόμη, πραγματοποιήθηκε στο υγρό κλάσμα αραιώση 1:50 και μέτρηση του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου, COD, μέσω της διαδικασίας που παρουσιάστηκε αναλυτικά σε προηγούμενη ενότητα προσδιορισμός του του τελικού pH.

2.3.2 Δεύτερο BMP test

Για την πραγματοποίηση του δεύτερου BMP test, τα προς εξέταση δείγματα αποτέλεσαν το τα ολόκληρα, ακατέργαστα, αποτσίγαρα και το χαρτί/στάχτη κατόπιν προσθήκης καθορισμένης ποσότητας του υγρού κλάσματος. Συγκεκριμένα, αφού υπολογίστηκε η αρχική αναλογία χαρτιού/στάχτης και υγρού, και εξετάστηκε η συνολική περιεκτικότητα διαφορετικών αναλογιών σε πτητικά στερεά, επιλέχθηκε το υγρό να αναμειχθεί με το χαρτί/στάχτη σε αναλογία 13ml ανά 1g στερεού.

Καθώς συλλέχθηκε εκ νέου αναερόβια λάσπη για την υλοποίηση του test, πραγματοποιήθηκε και ο χαρακτηρισμός της μέσω της γνωστής διαδικασίας για τον προσδιορισμό TSVS. Κατόπιν συναρμολογήθηκε ξανά η διάταξη, και ακολούθησε προσθήκη των δειγμάτων.

Τα γυάλινα μπουκάλια της διάταξης γεμίστηκαν ως εξής:

- Δύο αποκλειστικά με λάσπη με όγκο 400g προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως τυφλά
- Ένα με 3,3g κυτταρίνη και 396,7g λάσπη προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως δείγμα ελέγχου
- Τρία με 40g χαρτί/στάχτη (2,9g) και υγρό (37,1) και 360g λάσπη το κάθε ένα
- Δύο με 3,6g ακατέργαστα αποτσίγαρα και 396,4g λάσπη το κάθε ένα

Μετά την προσθήκη των δειγμάτων η διάταξη τέθηκε σε λειτουργία και η διεργασία διήρκησε 24 ημέρες και κατόπιν ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία για εκ νέου χαρακτηρισμό των δειγμάτων.

2.3.3 Τρίτο BMP test

Τα προς εξέταση δείγματα για το τρίτο BMP test αποτέλεσαν για ακόμη μία φορά τα ολόκληρα, ακατέργαστα, αποτσίγαρα και το χαρτί/στάχτη κατόπιν προσθήκης ποσότητας του υγρού κλάσματος στην ίδια αναλογία με αυτή που χρησιμοποιήθηκε στο δεύτερο BMP test.

Ο χαρακτηρισμός τόσο των αρχικών δειγμάτων όσο και της αναερόβιας λάσπης πραγματοποιήθηκε εκ νέου πειραματικά μέσω μετρήσεων ολικών και πτητικών στερεών, TS-VS, καθώς είχε μεσολαβήσει μεγάλο χρονικό διάστημα από τον πρώτο προσδιορισμό των στερεών.

Η ίδια διάταξη συναρμολογήθηκε ξανά, και ακολούθησε προσθήκη των δειγμάτων.

Τα γυάλινα μπουκάλια της διάταξης γεμίστηκαν ως εξής:

- Δύο αποκλειστικά με λάσπη με όγκο 400g προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως τυφλά
- Δύο με κυτταρίνη και λάσπη με συνολικό όγκο 400g προκειμένου να χρησιμοποιηθούν ως δείγματα ελέγχου
- Δύο με 74g χαρτί/στάχτη (5,3g) και υγρό (68,7) και 326g λάσπη το κάθε ένα
- Δύο με 7,4g ακατέργαστα αποτσίγαρα και 392,6g λάσπη το κάθε ένα

Η διάταξη τέθηκε σε λειτουργία και η διεργασία διήρκησε 31 ημέρες, έως ότου η ημερήσια παραγωγή των δειγμάτων ήταν κάτω από 10ml βιομεθανίου, όπως και θεωρήθηκε η λήξη του πειράματος. Κατόπιν ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία για εκ νέου χαρακτηρισμό των δειγμάτων.

2.4.1 Εκχύλιση TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)

Η ανάλυση TCLP είναι μια διαδικασία χημικής ανάλυσης που χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί εάν υπάρχουν επικίνδυνα στοιχεία σε απόβλητα. Η δοκιμή περιλαμβάνει προσομοίωση συνθηκών απόρριψης και μπορεί να παρέχει δεδομένα δείχνουν εάν τα απόβλητα είναι επικίνδυνα για το περιβάλλον. Έτσι, συμβάλλει στην διερεύνηση των πιθανών επιλογών για την ασφαλή απόρριψη επικίνδυνων ουσιών [82].

Ακατέργαστα αποσίγαρα τεμαχίστηκαν χειρωνακτικά και ζυγίστηκε ποσότητα ίση με 25g δύο φορές. Ζυγίστηκε ακόμη ποσότητα ίση με 21g υγρού κλάσματος (19,5g) και χαρτιού/στάχτης (1,5) σε αναλογία 13ml/1g, δύο φορές. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε τέσσερα πλαστικά μπουκάλια πολυαιθυλενίου (HDPE), για διπλή επανάληψη κάθε δείγματος, και ακολούθησε η παρασκευή του κατάλληλου αντιδραστηρίου εκχύλισης.

Για την επιλογή του κατάλληλου αντιδραστηρίου εκχύλισης, αποσίγαρα τεμαχίστηκαν σε κομμάτια με προσεγγιστική διάμετρο 1mm, και ποσότητα ίση με 5g τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως. Κατόπιν προστέθηκαν 96,5ml απιονισμένου νερού και αναδεύτηκαν με χρήση μαγνητικού αναδευτήρα για περίπου 5 λεπτά. Το pH του δείγματος μετρήθηκε, και καθώς βρέθηκε μεγαλύτερο του 5, ακολούθησε προσθήκη υδροχλωρικού οξέος, 1N, ποσότητας 3,5 ml και θέρμανση στους 50°C για δέκα λεπτά. Το pH μετρήθηκε εκ νέου, και καθώς βρέθηκε μεγαλύτερο του 5, ακολούθησε η διαδικασία δημιουργίας του δεύτερου αντιδραστηρίου εκχύλισης (extraction fluid No2). Συγκεκριμένα, 11,4ml προπιονικού οξέος ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOH}$) αραιώθηκαν σε τελικό όγκο 2L εντός σφαιρικής φιάλης με χρήση απιονισμένου νερού.

Ακολούθησε η προσθήκη του υγρού εκχύλισης στα δείγματα, σε αναλογία 20:1 ενώ σε ένα πέμπτο μπουκάλι HDPE μεταβιβάστηκε το εναπομείναν αντιδραστήριο προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως τυφλό. Κατόπιν τα δείγματα αναδεύτηκαν (Εικόνα 18) για περίπου 18 ώρες και διηθήθηκαν. Τα διήθημα των δειγμάτων συλλέχθηκαν και κατόπιν με χρήση φίλτρων σε σύριγγα συλλέχθηκαν σε δύο ογκομετρικές φιάλες συνολικά 10ml από το δείγμα των ολόκληρων αποσιγαρών και συνολικά 10ml από το δείγμα χαρτιού/στάχτης και υγρού. Συγκεκριμένα, στην πρώτη ογκομετρική των ολόκληρων αποσιγαρών τοποθετήθηκαν 5ml από την πρώτη επανάληψη και 5ml από τη δεύτερη και στη

δεύτερη ογκομετρική αντιστοίχως για τις δύο επαναλήψεις των δειγμάτων χαρτιού/στάχτης και υγρού. Επίσης, σε τρίτη ογκομετρική μεταβιβάστηκαν 10ml προπιονικού οξέος. Στις τρεις ογκομετρικές πραγματοποιήθηκε αραιώση 1:10 με προσθήκη απιονισμένου νερού έως τη χαραγή καθώς και προσθήκη 1ml νιτρικού οξέος 65%. Τα διαλύματα μεταφέρθηκαν σε Duran και ακολούθως σε ψυγείο για αποθήκευση και συντήρηση έως τη διεξαγωγή των μετρήσεων με φασματομετρία ατομικής εκπομπής επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry).



Εικόνα 18: Rotax overhead mixer 6.8

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού πριν τα BMP test

Από τον χειρωνακτικό διαχωρισμό της ποσότητας αποτσίγαρων στα συστατικά τους, και κατόπιν ξήρανσης με σκοπό την εξάλειψη της υγρασίας καθώς είχε προηγηθεί υδροθερμική επεξεργασία, με ζύγιση προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα.

Πίνακας 1: Ποσοτικά αποτελέσματα ξήρανσης, όπου η ποσοστιαία κατά βάρος περιεκτικότητα, % w/w, αναφέρεται στο ποσοστό της συνολικής ποσότητας δείγματος πριν την υδροθερμική επεξεργασία

	m(g)	% w/w
Φίλτρα	143,8	44,9
Χαρτί/Στάχτη	123,0	38,4
Απώλεια	53,2	16,6

Από τις παραπάνω μετρήσεις, φαίνεται πως την κύρια μάζα των αποτσίγαρων αποτελούν τα φίλτρα, κατέχοντας το 44,9% της συνολικής ποσότητας. Ακόμη, με προσεγγιστική μέτρηση είχε υπολογιστεί ο αριθμός των αποτσίγαρων που υποβλήθηκαν στην υδροθερμική επεξεργασία. Για περίπου λοιπόν 1292 αποτσίγαρα, γνωρίζοντας πως η συνολική ποσότητα που επεξεργάστηκε ήταν ίση με 320g, υπολογίζεται πως η μέση μάζα του κάθε αποτσίγαρου είναι ίση με περίπου 0,25g.

Τόσο για τα συστατικά των αποτσίγαρων ξεχωριστά, όσο και για τα ακατέργαστα, ολόκληρα αποτσίγαρα, οι ζυγίσεις για τον προσδιορισμό των ολικών και πτητικών στερεών (TS-VS), οδήγησαν στα ακόλουθα ποσοτικά αποτελέσματα, Πίνακας 2.

Τα παρακάτω υπολογίστηκαν από τον ορισμό των μεγεθών ως εξής:

$$\circ \quad TS = \frac{m_{105} - m_{\kappa}}{m_{\delta}} * 100 \quad (i)$$

$$\circ \quad Moisture = 100 - TS \quad (ii)$$

$$\circ \quad VS = \left(1 - \frac{m_{550} - m_{\kappa}}{m_{105} - m_{\kappa}}\right) * 100 \quad (iii)$$

$$\circ \quad Ash = 100 - VS \quad (iv)$$

$$\circ \quad VS_{wet} = TS * VS / 100 \quad (v)$$

όπου TS το ποσοστό των ολικών στερεών (Total Solids), VS το ποσοστό των πτητικών στερεών στο ξηρό δείγμα (Volatile Solids), m_{105} η μάζα των δειγμάτων μετά την έξοδο από τον φούρνο των 105°C, m_{550} η μάζα των δειγμάτων μετά την έξοδο από τον φούρνο των 550°C, m_{κ} η μάζα της κάψας, m_{δ} η μάζα του αρχικού δείγματος και VS_{wet} το ποσοστό των πτητικών στερεών στο αρχικό δείγμα παρουσία υγρασίας.

Πίνακας 2: Αρχικός χαρακτηρισμός δειγμάτων πριν το 1ο και το 2ο BMP

Δείγμα	TS (% w/w)	Moisture (% w/w)	VS (% w/w)	Ash (% w/w)	VS _{wet} (% w/w)	VS _{wet} /TS ratio
Φίλτρα	98,5	1,5	96,7	3,3	95,2	0,97
Χαρτί/Στάχτη	96,5	3,5	84,7	15,3	81,8	0,85
Υγρό	2,2	97,8	78,8	21,2	1,7	0,77
Αποσίγαρα	94,5	5,5	91,1	8,9	86,1	0,91

Για το υγρό κλάσμα, τα αποτελέσματα των επιπρόσθετων μετρήσεων φαίνονται στον Πίνακα 3. Ο υπολογισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Chemical Oxygen Demand) πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή της εξίσωσης συγκέντρωσης-απορρόφησης που φαίνεται παρακάτω, όπως έχει προκύψει από καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου.

$$C = 2446,4 * A - 42,385 \quad (vi)$$

όπου C η συγκέντρωση του οξυγόνου σε mg/l και A η ορρόφησης abs. Πριν την εισαγωγή της τιμής της απορρόφησης στην εξίσωση, προηγήθηκε αφαίρεση της τιμής του τυφλού, ίσης με 0,015. Κατόπιν, η συγκέντρωση που προέκυψε από την εφαρμογή της σχέσης, πολλαπλασιάστηκε με 80 (εξαιτίας της 1:80 αραιώσης που είχε προηγηθεί).

Πίνακας 3: Επιπρόσθετος χαρακτηρισμός υγρού κλάσματος πριν το 1^ο BMP

Δείγμα	COD (g O ₂ /L)	pH	TOC (mg/L)	TN (mg/L)	C/N
Υγρό	18,5	5,6	6169	520	12/1

Προκύπτει όπως είναι φυσικό ότι τα αποτσίγαρα απαρτίζονται σε μεγάλο ποσοστό από ολικά στερεά, με τα φίλτρα να παρουσιάζουν το μέγιστο ποσοστό και συνακόλουθα την ελάχιστη υγρασία. Το υγρό κλάσμα απεναντίας, εμφανίζει μικρή ποσότητα ολικών στερεών και μέγιστη υγρασία. Όλα τα στερεά είδη δείγματος που μετρήθηκαν, φαίνεται πως παρουσιάζουν αυξημένη ποσότητα πτητικών στερεών, ενδεικτική της οργανικής τους ύλης, με τα φίλτρα να εμφανίζουν τον μέγιστο αριθμό. Η παρουσία των πτητικών στερεών (VS) στα δείγματα ενισχύει την υπόθεση πως τα αποτσίγαρα, είτε με επεξεργασία είτε χωρίς, είναι ικανά να αξιοποιηθούν ως απόβλητα μέσω αναερόβιας χώνευσης.

Το υγρό κλάσμα, μέσω των επιπρόσθετων ενεργειών χαρακτηρισμού, παρατηρείται πως ο λόγος του άνθρακα προς το άζωτο, C/N, είναι σχετικά χαμηλός, καθώς ως βέλτιστο εύρος θεωρείται το 1:20 έως 1:35. Ο χαμηλός λόγος C/N, καθιστά περιοριστικό παράγοντα της αναερόβιας χώνευσης, αφού η

αυξημένη ποσότητα του αζώτου οδηγεί σε ενίσχυση της παραγωγής αμμωνίας, η οποία αυξάνει το pH του υποστρώματος βλάπτοντας τους μικροοργανισμούς. Το παραπάνω πρόβλημα ωστόσο ενδεχομένως να μπορεί ικανοποιητικά να αντιμετωπιστεί με την παράλληλη χώνευση σε πλούσιο σε άνθρακα υπόστρωμα. Παρεμποδιστικά παράγοντα, φαίνεται επίσης να αποτελεί και το χαμηλό pH του υγρού κλάσματος, καθώς το απαραίτητο εύρος pH για την επίτευξη της αναερόβιας χώνευσης κυμαίνεται από περίπου 6,8 έως 8,5. Σε όξινες συνθήκες pH ίσου με 5,6 τα βακτήρια του υποστρώματος αδυνατούν να επιβιώσουν και κατά συνέπεια να οδηγήσουν σε παραγωγή βιομεθανίου.

Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποσοτικού χαρακτηρισμού της αναερόβιας λάσπης που χρησιμοποιήθηκε για τον εμβολιασμό κατά το πρώτο BMP test.

Πίνακας 4: Χαρακτηρισμός αναερόβιας λάσπης 1ου BMP

Δείγμα	TS (% w/w)	VS (% w/w)	VS_{wet} (% w/w)
Υγρή λάσπη	3,5	59,2	2,1
Στερεή λάσπη	7,3	58,0	4,2

Πριν το δεύτερο BMP test, δεν ακολούθησε εκ νέου χαρακτηρισμός των δειγμάτων, και χρησιμοποιήθηκαν ξανά οι τιμές του πίνακα 2. Όσον αφορά το δείγμα υγρού και χαρτιού/στάχτης, με αναλογία 13ml/1g, υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες τιμές των ολικών και πτητικών στερεών της συγκεκριμένης αναλογίας ανάμιξης.

Τα ποσοτικά αποτελέσματα του νέου χαρακτηρισμού της αναερόβιας λάσπης του 2^{ου} BMP test παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 5: Χαρακτηρισμός αναερόβιας λάσπης 2ου BMP

Δείγμα	TS (% w/w)	VS (% w/w)	VS _{wet} (% w/w)
Αναερόβια Λάσπη	3,5	46,9	1,6

Παρακάτω παρουσιάζονται και όλες οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές για τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα κατά το 3^ο BMP test (Πίνακας 7), όπως αντίστοιχα και για το δείγμα εμβολιασμού (Πίνακας 8).

Πίνακας 6: Αρχικός χαρακτηρισμός δειγμάτων πριν το 3ο BMP

Δείγμα	TS (% w/w)	Moisture (% w/w)	VS (% w/w)	Ash (% w/w)	VS _{wet} (% w/w)	VS _{wet} /TS ratio
Φίλτρα	96,1	3,9	97,5	2,5	93,7	0,98
Υγρό & Χαρτί/Στάχτη	8,6	91,4	8,6	17,4	7,1	0,83
Αποσιγάρα	93,9	6,1	90,8	9,2	85,2	0,91

Πίνακας 7: Χαρακτηρισμός αναερόβιας λάσπης 3ου BMP

Δείγμα	TS (% w/w)	VS (% w/w)	VS _{wet} (% w/w)
Αναερόβια Λάσπη	4,2	68,6	2,9

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των μετάλλων που μετρήθηκαν μετά την εκτέλεση της μεθόδου TCLP. Όπως φαίνεται η πλειονότητα των μετάλλων δίνει τιμές κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης των 50 ppb (μg/L) και στις δυο περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Εξαιρέση αποτελούν το Μαγγάνιο και το Βάριο. Οι τιμές που μετρήθηκαν και σε αυτήν την περίπτωση δεν ξεπερνούν κάποιο επιτρεπτό όριο, επομένως όσον αφορά τα κυριότερα μέταλλα που συναντώνται στα αποτσίγαρα, δεν αναμένεται να υπάρξει πρόβλημα με μια πιθανή απόθεση τους και στα 2 διαχειριστικά σενάρια.

Πίνακας 8: Συγκεντρώσεις μετάλλων μετά από TCLP

Μέταλλα/Δείγμα	Συγκέντρωση (μg/L)		
	Υγρό-Χαρτί	Ολόκληρα αποτσίγαρα	Επιτρεπτά όρια μεθόδου (μg/L)
Ni	<50	<50	-
Pb	<50	<50	5000
Sb	<50	<50	-
As	<50	<50	5000
Cr	<50	<50	5000
Se	<50	<50	1000
Cd	<50	<50	1000
Mn	633	3790	-
Cu	<50	<50	-
Co	<50	<50	-
Ba	252	837	100000

3.2 Αποτελέσματα και σχολιασμός 1^{ου} BMP test

3.2.1 Ποσοτικά αποτελέσματα 1^{ου} BMP test

Από τα μετρήσεις που πάρθηκαν από το πρώτο BMP test, δοσμένες σε μονάδες όγκου (Nml) παραγόμενου βιομεθανίου, υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες τιμές παραγόμενου όγκου βιομεθανίου ανά g πτητικών στερεών ($V_{S_{wet}}$), λαμβάνοντας υπόψιν το βιομεθάνιο που παράχθηκε εξαιτίας του τυφλού και αφαιρώντας την αντίστοιχη ποσότητα.

Ο υπολογισμός των τιμών αυτών, πραγματοποιήθηκε με χρήση της ακόλουθης εξίσωσης.

$$BMP = \frac{\left((V_S - V_B) * \frac{m_{VS,IS}}{m_{VS,IB}} \right)}{m_{VS,SS}} \quad (vii)$$

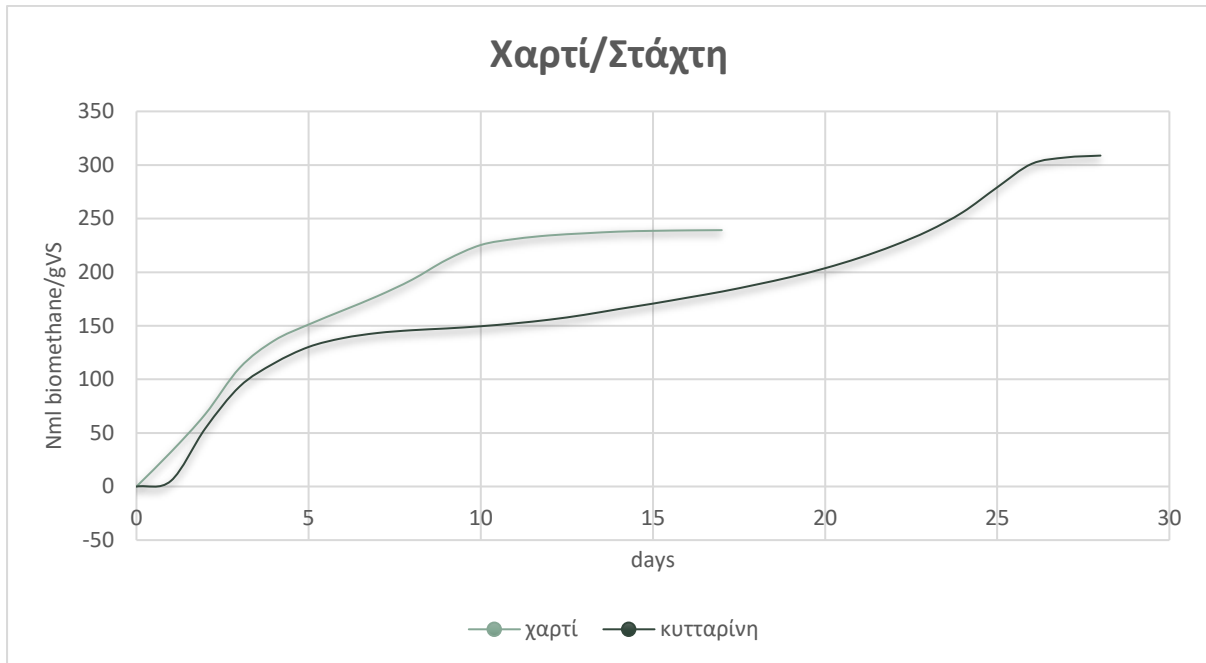
όπου BMP το βιομεθάνιο σε Nml/gVS, V_B ο όγκος του παραγόμενου βιομεθανίου που οφείλεται στο τυφλό, V_S ο όγκος του παραγόμενου βιομεθανίου που οφείλεται στο δείγμα, $m_{VS,IS}$ η μάζα των πτητικών στερεών του εμβολιασμού στο δείγμα σε g, $m_{VS,IB}$ η μάζα των πτητικών στερεών του εμβολιασμού σε g και $m_{VS,SS}$ η μάζα των πτητικών στερεών του υποστρώματος στο δείγμα σε g .

Με εφαρμογή της παραπάνω σχέσης για τους μέσους όρους των επαναλήψεων του εκάστοτε είδους δείγματος, προκύπτουν τα ακόλουθα.

Πίνακας 9: : Παραγωγή βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για χαρτί/στάχτη και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 1^{ου} BMP

Χρόνος	Κυτταρίνη	Χαρτί/Στάχτη
Ημέρες	Βιομεθάνιο	Βιομεθάνιο
	Nml/gVS	Nml/gVS
0	0	0.00
1	5.27	32.16
2	54.24	67.59
3	93.41	110.82
4	115.02	136.16
5	130.22	151.15
6	138.50	164.36
7	143.25	177.66
8	145.85	192.86
9	147.49	211.39
10	149.54	225.33
11	152.29	231.00
12	155.71	234.32
13	160.15	236.21
14	165.55	237.84
15	170.67	238.56
16	176.22	238.98
17	181.86	239.21
18	188.41	-
19	195.47	-
20	203.68	-
21	213.42	-
22	224.91	-
23	238.50	-
24	255.93	-
25	279.16	-
26	301.06	-
27	307.05	-
28	308.78	-

Τα αποτελέσματα του BMP test τόσο για το δείγμα όσο και για το δείγμα-ελέγχου (κυτταρίνη) παρουσιάζονται και γραφικά στο ακόλουθο διάγραμμα.



Διάγραμμα 1: Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για χαρτί/στάχτη και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 1^{ου} BMP

Για πείραμα συνολικής διάρκειας 28 ημέρες, η παραγωγή του βιομεθανίου εξαιτίας του υποστρώματος του χαρτιού/στάχτης τερματίστηκε στις 17 ημέρες. Το δείγμα του χαρτιού/στάχτης, φάνηκε να παρουσιάζει αρκετά πανομοιότυπη συμπεριφορά με αυτό του δείγματος-ελέγχου. Ειδικότερα, το παραγόμενο βιομεθάνιο εξαιτίας του υποστρώματος χαρτιού/στάχτης προέκυψε ποσοτικά σχετικά κοντινό με αυτό εξαιτίας της κυτταρίνης.

Στον παρακάτω πίνακα, φαίνεται αναλυτικά η σύγκριση των τελικών αποτελεσμάτων, του βιομεθανίου ανά g VS, για το χαρτί/στάχτη και την ουσία αναφοράς αντίστοιχα.

Πίνακας 10: Συνολική παραγόμενη ποσότητα βιομεθανίου ανά g VS υποστρώματος για δείγμα και δείγμα-ελέγχου, και λόγος της παραγόμενης ποσότητας για 1^ο BMP

Δείγμα	Βιομεθάνιο (Nml/gVS)	Ratio (δείγμα/κυτταρίνη)
Χαρτί/Στάχτη	239,1	0,77
Κυτταρίνη	308,8	

Το δείγμα του χαρτιού/στάχτης φαίνεται πως αποτελεί ικανοποιητικό υπόστρωμα για την παραγωγή βιομεθανίου, ενώ σε 10 μόλις ημέρες, οδηγεί στην παραγωγή του 94% της συνολικής ποσότητας του βιομεθανίου.

3.2.2 Χαρακτηρισμός δειγμάτων μετά το 1^ο BMP test

Στον ακόλουθο πίνακα, παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα των μετρήσεων pH, των δειγμάτων πριν τα BMPs και των τελικών προϊόντων της χώνευσης καθώς και οι ποσότητες των αντίστοιχων πτητικών στερεών σε g.

Πίνακας 11: Μετρήσεις pH δειγμάτων εμβολιασμού/υποστρώματος πριν και μετά το 1^ο BMP και ποσότητας VS δειγμάτων αντίστοιχα

Δείγμα	pH _{αρχικό}	pH _{τελικό}	VS _{wet,αρχικό} (g)	VS _{wet,τελικό} (g)
Τυφλό	7,45	7,61	8,40	6,80
Χαρτί	7,76	7,44	12,44	6,65

Παρουσιάζονται ακόμη, τα ποσοτικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τον εκ νέου χαρακτηρισμό των δειγμάτων (υποστρώματος/εμβολιασμού) μετά τη λήξη των BMPs. Περιλαμβάνονται ακόμη και οι αντίστοιχες τιμές του δείγματος-ελέγχου, κυτταρίνης.

Πίνακας 12: Χαρακτηρισμός δειγμάτων πριν και μετά το 1ο BMP test

Δείγμα	TS _{αρχικό} (% w/w)	TS _{τελικό} (% w/w)	VS _{αρχικό} (% w/w)	VS _{τελικό} (% w/w)	VS _{wet,αρχικό} (% w/w)	VS _{wet,τελικό} (% w/w)
Τυφλό		3,3		50,7		1,7
Κυτταρίνη		3,2		56,5		1,8
Χαρτί/Στάχτη		2,8		59,2		1,6

Όσον αφορά το κλάσμα του υγρού, παρατηρήθηκε πως μετά την ολοκλήρωση της 2^{ης} ημέρας, η παραγωγή του βιομεθανίου σταμάτησε, ενδεχομένως εξαιτίας υψηλής περιεκτικότητας σε τοξικές ουσίες ή σε άλλα παρεμποδιστικά συστατικά.

3.2.3 Σχολιασμός 1^{ου} BMP test

Από τα συνολικά αποτελέσματα του πρώτου BMP test, φαίνεται πως το χαρτί και η στάχτη των αποσιγαρών είναι ικανοποιητικό υπόστρωμα παραγωγής βιομεθανίου, άξιο περαιτέρω μελέτης. Επίσης, γεννάται το ερώτημα της συμπεριφοράς της παραγωγής του βιομεθανίου, παρουσία άλλων συστατικών των αποσιγαρών, με κύρια τα φίλτρα, καθώς και παρουσία των αποσιγαρών ολόκληρων και ανεπεξέργαστων. Φαίνεται ακόμη πως αξίζει να μελετηθεί η συμπεριφορά της παραγωγής στην περίπτωση συνδυασμού του υγρού και του στερεού κλάσματος, συγκεκριμένα συνδυασμό του υγρού με το χαρτί και τη στάχτη, προκειμένου να διερευνηθεί ο ρόλος και η επίδραση του υγρού.

3.3 Αποτελέσματα και σχολιασμός 2^{ου} BMP test

3.3.1 Ποσοτικά αποτελέσματα 2^{ου} MP test

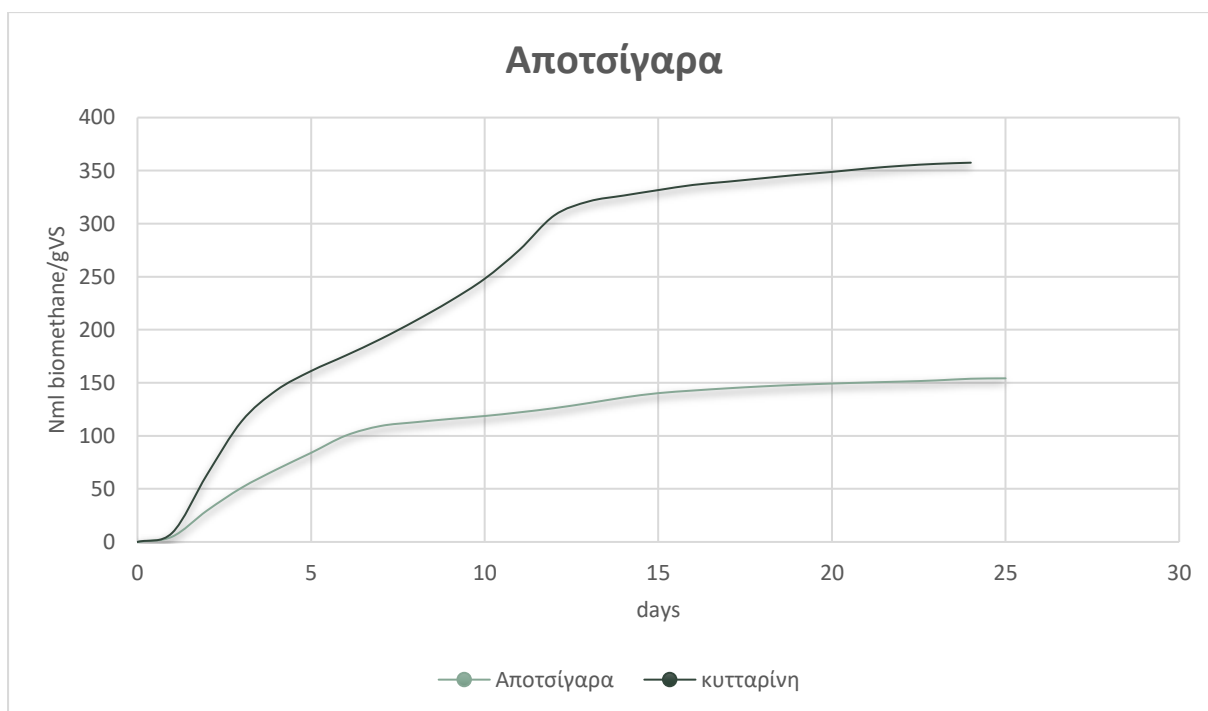
Με αξιοποίηση της σχέσης vii, για τους μέσους όρους του είδους των εκάστοτε δειγμάτων, υπολογίζεται εκ νέου ο παραγόμενος όγκος βιομεθανίου ανά g πτητικών στερεών κατά τη διάρκεια του 2^{ου} BMP test. Τα ποσοτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 13: Παραγωγή βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για χαρτί/στάχτη και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 2^{ου} BMP

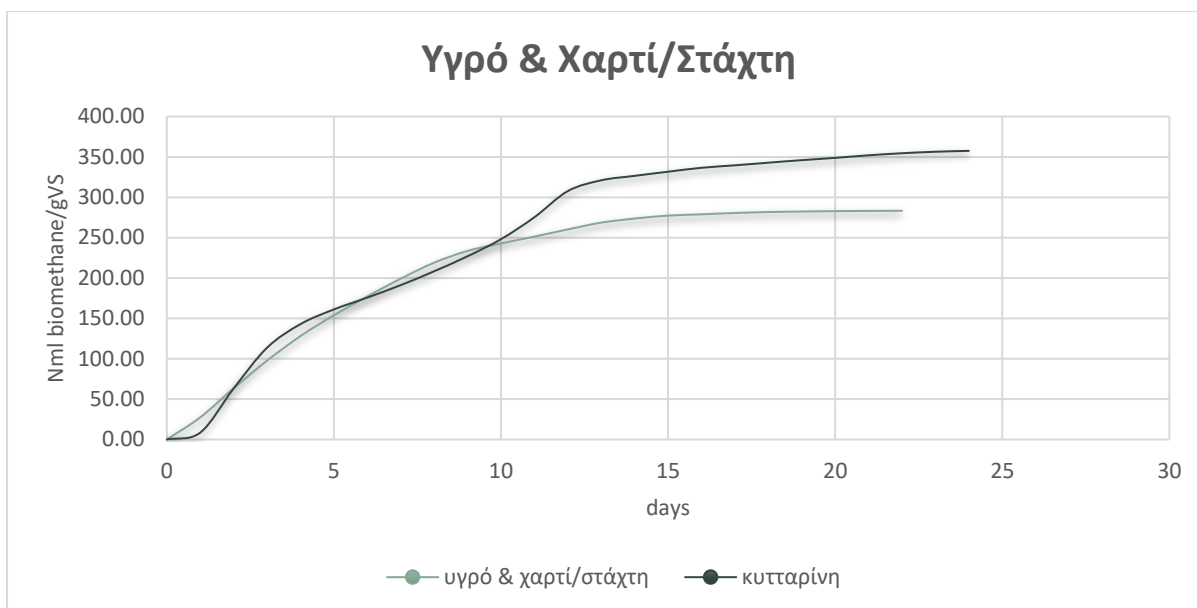
Χρόνος	Κυτταρίνη	Αποσίγαρα	Υγρό & Χαρτί/Στάχτη
Ημέρες	Βιομεθάνιο Nml/gVS	Βιομεθάνιο Nml/gVS	Βιομεθάνιο Nml/gVS
0	0.00	0.00	0.00
1	8.53	4.94	27.40
2	63.27	29.48	63.44
3	113.71	51.07	97.71
4	142.89	68.21	128.12
5	161.07	83.95	153.84
6	175.74	100.22	177.12
7	191.20	109.26	199.21
8	208.35	112.83	218.96
9	226.98	115.90	233.55
10	248.07	118.68	242.84
11	275.26	122.13	251.28
12	307.67	126.09	260.20
13	321.01	130.91	268.58
14	326.51	136.12	273.62
15	331.65	140.23	277.26
16	336.51	142.69	278.85
17	339.57	144.82	280.52
18	342.81	146.62	281.70
19	345.99	148.11	282.30

20	348.77	149.28	282.84
21	351.99	150.28	283.06
22	354.52	151.13	283.26
23	356.39	152.22	
24	357.49	153.83	
25		154.19	

Τα αποτελέσματα του 2^{ου} BMP test τόσο για τα δείγματα των αποσιίγαρων και του υγρού & χαρτιού/στάχτης όσο και για το δείγμα-ελέγχου (κυτταρίνη) παρουσιάζονται και γραφικά στα ακόλουθα διαγράμματα.



Διάγραμμα 2: Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για υγρό & χαρτί/στάχτη και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 2^{ου} BMP



Διάγραμμα 3: Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για υγρό & χαρτί/στάχτη και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 2ου BMP

Για πείραμα συνολικής διάρκειας 25 ημέρες, η παραγωγή του βιομεθανίου εξαιτίας του υποστρώματος των αποτίσγαρων τερματίστηκε στις 25 ημέρες, ενώ εξαιτίας του υγρού & χαρτιού/στάχτης στις 22 ημέρες.

Στους παρακάτω πίνακες, φαίνεται αναλυτικά η σύγκριση των τελικών αποτελεσμάτων, του βιομεθανίου ανά g VS, για τα αποτίσγαρα, το υγρό & χαρτί/στάχτη καθώς και την ουσία αναφοράς αντίστοιχα.

Πίνακας 14: Συνολική παραγόμενη ποσότητα βιομεθανίου ανά g VS υποστρώματος για δείγμα αποτίσγαρων και δείγμα-ελέγχου, και λόγος της παραγόμενης ποσότητας για 2^ο BMP

Δείγμα	Βιομεθάνιο (Nml/gVS)	Ratio (δείγμα/κυτταρίνη)
Αποτίσγαρο	154,2	0,43
Κυτταρίνη	357,5	

Πίνακας 15: Συνολική παραγόμενη ποσότητα βιομεθανίου ανά g VS υποστρώματος για δείγμα υγρού & χαρτιού/στάχτης και δείγμα-ελέγχου, και λόγος της παραγόμενης ποσότητας για 2^ο BMP

Δείγμα	Βιομεθάνιο (Nml/gVS)	Ratio (δείγμα/κυτταρίνη)
Υγρό & Χαρτί/Στάχτη	283,3	0,79
Κυτταρίνη	357,5	

3.3.2 Χαρακτηρισμός δειγμάτων μετά το 2^ο BMP test

Ακόμη, στον ακόλουθο πίνακα, παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα των μετρήσεων pH, των δειγμάτων πριν τα BMPs και των τελικών προϊόντων της χώνευσης καθώς και οι ποσότητες των αντίστοιχων πτητικών στερεών σε g.

Πίνακας 16: Μετρήσεις pH δειγμάτων εμβολιασμού/υποστρώματος πριν και μετά το 2^ο BMP και ποσότητας VS δειγμάτων αντίστοιχα

Δείγμα	pH _{αρχικό}	pH _{τελικό}	VS _{wet,αρχικό} (g)	VS _{wet,τελικό} (g)
Τυφλό	7,20	7,55	6,60	0,60
Υγρό & Χαρτί/Στάχτη	7,01	7,42	8,90	1,39
Αποσίγαρα	7,33	7,74	9,63	0,80

Παρουσιάζονται ακόμη, τα ποσοτικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τον εκ νέου χαρακτηρισμό των δειγμάτων (υποστρώματος/εμβολιασμού) μετά τη λήξη των BMPs. Περιλαμβάνονται ακόμη και οι αντίστοιχες τιμές του δείγματος-ελέγχου, κυτταρίνης.

Πίνακας 17: Χαρακτηρισμός δειγμάτων μετά το 2ο BMP test

Δείγμα	TS (% w/w)	VS (% w/w)	VS_{wet} (% w/w)
Τυφλό	0,3	59,5	0,2
Κυτταρίνη	0,4	34,4	0,1
Υγρό & Χαρτί/Στάχτη	0,6	62,6	0,3
Αποσίγαρα	0,4	49,5	0,2

3.3.3 Σχολιασμός 2^{ου} BMP test

Από τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι, βιομεθάνιο παράγεται ακόμα και παρουσία των φίλτρων, από τα ολόκληρα και ανεπεξέργαστα αποσίγαρα, αφήνοντας έτσι πιθανό το ενδεχόμενο να αποφευχθεί ο διαχωρισμός.

Συγκριτικά, το δείγμα του υγρού & χαρτιού/στάχτης φαίνεται να επιφέρει σημαντικά υψηλότερη παραγωγή βιομεθανίου. Για το υγρό & χαρτί/στάχτη, στη 12^η μόλις ημέρα φαίνεται να παράγεται το 92% περίπου τη συνολικής ποσότητας βιομεθανίου. Παράλληλα, ο λόγος του συνολικό βιομεθανίου λόγω του δείγματος ως προς την συνολική ποσότητα λόγω του δείγματος αναφοράς, είναι αρκετά υψηλός, υπερβαίνοντας εκείνον του 1^{ου} BMP, απουσία υγρού. Το παραπάνω υποδηλώνει πως η παρουσία του υγρού ενδέχεται να συνεισφέρει στην παραγωγή του βιομεθανίου, κάτι που ωστόσο απαιτεί περαιτέρω μελέτη καθώς οι λόγοι προκύπτουν σημαντικά παραπλήσιοι.

Όσον αφορά το δείγμα των ακατέργαστων αποσίγαρων, η σχετικά χαμηλή παραγωγή βιομεθανίου που φαίνεται να προκύπτει, υποδηλώνει πως η υδροθερμική επεξεργασία των δειγμάτων ευνοεί την παραγωγή ή/και πως η παρουσία των φίλτρων δρα παρεμποδιστικά. Ωστόσο, επειδή ο διαχωρισμός των αποσίγαρων στα συστατικά του ενδέχεται να επιβαρύνει συνολικά τόσο χρονικά όσο και οικονομικά την οποιαδήποτε διεργασία, καθώς και επειδή ενδέχεται η εφαρμογή προκατεργασίας στα ολόκληρα αποσίγαρα να βελτιώνει την παραγωγή χωρίς απαίτηση για διαχωρισμό, κρίνεται σκόπιμη η παραπάνω μελέτη.

3.4 Αποτελέσματα 3^{ου} BMP test

3.4.1 Ποσοτικά αποτελέσματα 3^{ου} BMP test

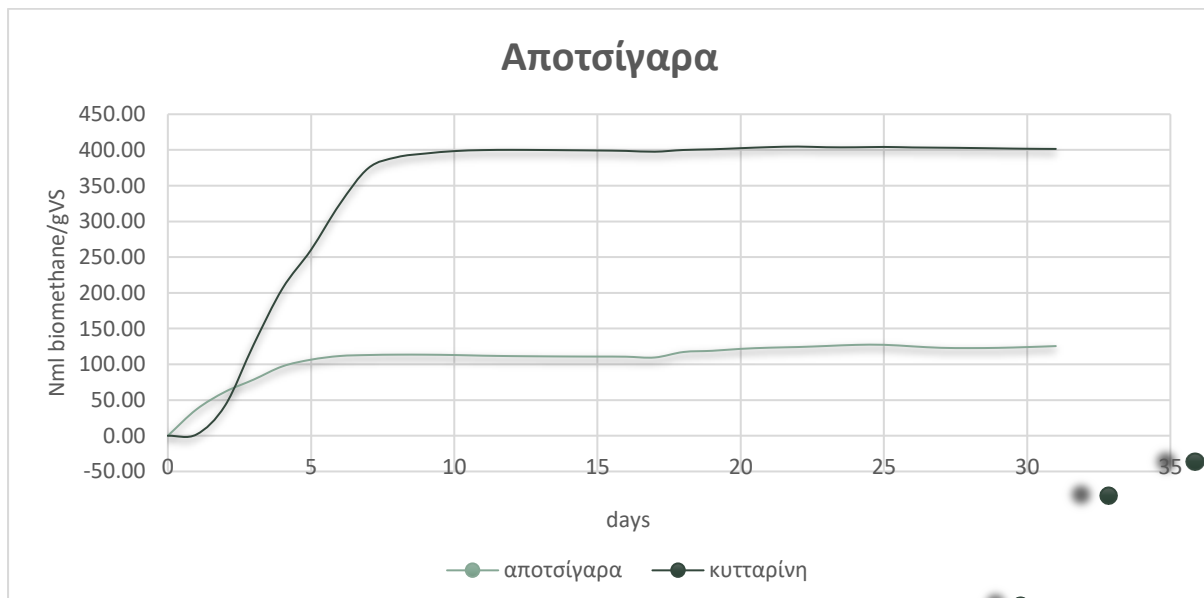
Αντίστοιχα, με εφαρμογή της σχέσης vii, για τους μέσους όρους του είδους των εκάστοτε δειγμάτων, υπολογίζεται ξανά ο παραγόμενος όγκος βιομεθανίου ανά g πτητικών στερεών κατά τη διάρκεια του 3^{ου} BMP test. Τα ποσοτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 18: Παραγωγή βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για χαρτί/στάχτη και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 3^{ου} BMP

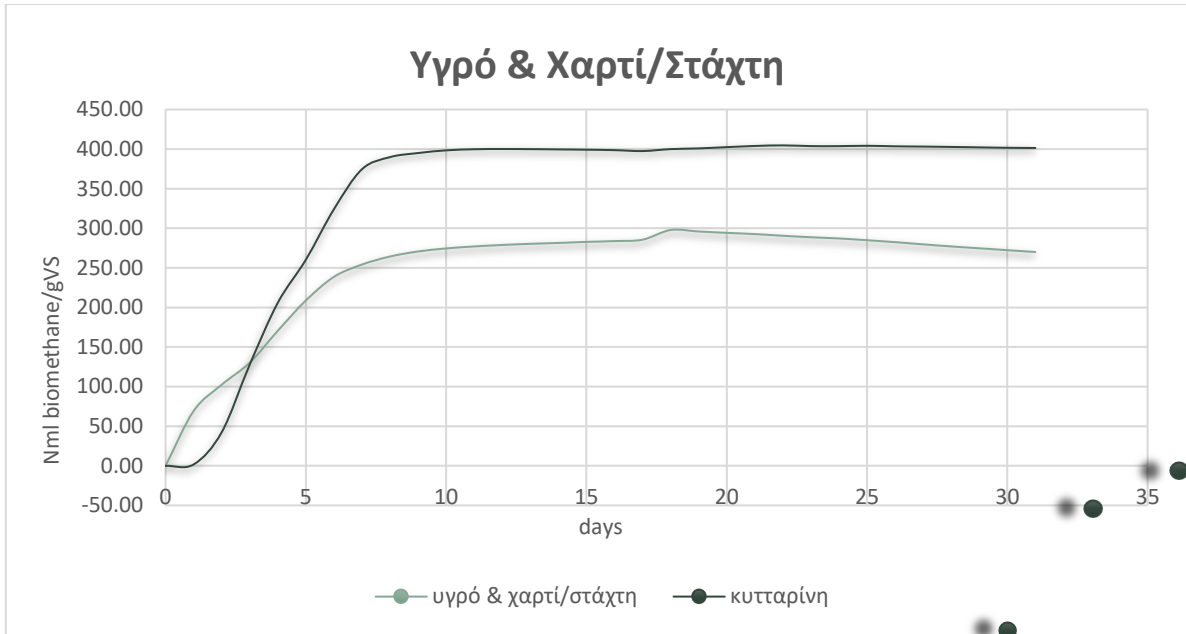
Χρόνος Ημέρες	Κυτταρίνη Βιομεθάνιο Nml/gVS	Αποσίγαρα Βιομεθάνιο Nml/gVS	Υγρό & Χαρτί/Στάχτη Βιομεθάνιο Nml/gVS
0	0.00	0.00	0.00
1	1.75	36.86	69.29
2	42.37	61.50	102.44
3	127.92	78.64	130.27
4	205.96	97.11	170.57
5	260.30	106.46	208.81
6	324.07	111.59	238.65
7	374.59	112.97	254.19
8	389.90	113.49	264.37
9	395.04	113.43	270.72
10	398.42	112.97	274.55
11	399.83	112.05	277.08
12	400.14	111.46	278.94
13	399.97	111.14	280.39
14	399.63	110.90	281.51
15	399.27	110.79	282.81
16	398.69	110.63	283.85
17	397.54	109.51	285.60
18	399.99	117.20	297.82
19	400.93	118.87	295.97
20	402.50	121.59	294.23

21	403.96	123.24	292.68
22	404.73	124.16	290.56
23	403.81	125.62	288.67
24	403.73	127.16	287.15
25	404.21	127.27	284.94
26	403.54	125.07	282.48
27	403.19	123.06	279.72
28	402.78	122.68	277.09
29	402.21	123.00	274.74
30	401.68	124.08	272.35
31	401.45	125.46	270.04

Τα αποτελέσματα του 3^{ου} BMP test τόσο για τα δείγματα των αποσίγαρων και του υγρού & χαρτιού/στάχτης όσο και για το δείγμα-ελέγχου (κυτταρίνη) παρουσιάζονται και γραφικά στα ακόλουθα διαγράμματα



Διάγραμμα 4: Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για αποσίγαρα και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 3^{ου} BMP



Διάγραμμα 5: Διαγραμματική απεικόνιση παραγωγής βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος ως προς χρόνο για υγρό & χαρτί/στάχτη και κυτταρίνη (δείγμα ελέγχου) 3^{ου} BMP

Για πείραμα συνολικής διάρκειας 31 ημέρες, η παραγωγή του βιομεθανίου εξαιτίας του υποστρώματος τόσο των αποτσίγαρων όσο και του υγρού & χαρτιού/στάχτης τερματίστηκε στις 31 ημέρες.

Στους πίνακες που ακολουθούν, παρουσιάζεται η σύγκριση των τελικών αποτελεσμάτων, του βιομεθανίου ανά g VS, για τα αποτσίγαρα, το υγρό & χαρτί/στάχτη καθώς και την ουσία αναφοράς αντίστοιχα.

Πίνακας 19: Συνολική παραγόμενη ποσότητα βιομεθανίου ανά g VS υποστρώματος για δείγμα αποτσίγαρων και δείγμα-ελέγχου, και λόγος της παραγόμενης ποσότητας για 3^ο BMP

Δείγμα	Βιομεθάνιο (Nml/gVS)	Ratio (δείγμα/κυτταρίνη)
Αποτσίγαρα	127,3	0,31
Κυτταρίνη	404,7	

Πίνακας 20: Συνολική παραγόμενη ποσότητα θιομεθανίου ανά g VS υποστρώματος για δείγμα υγρού & χαρτιού/στάχτης και δείγμα-ελέγχου, και λόγος της παραγόμενης ποσότητας για 3^ο BMP

Δείγμα	Βιομεθάνιο (Nml/gVS)	Ratio (δείγμα/κυτταρίνη)
Υγρό & Χαρτί/Στάχτη	297,8	0,74
Κυτταρίνη	404,7	

3.4.2 Χαρακτηρισμός δειγμάτων μετά το 3^ο BMP test

Ακόμη, στον ακόλουθο πίνακα, παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα των μετρήσεων pH, των δειγμάτων πριν τα BMPs και των τελικών προϊόντων της χώνευσης καθώς και οι ποσότητες των αντίστοιχων πτητικών στερεών σε g.

Πίνακας 21: Μετρήσεις pH δειγμάτων εμβολιασμού/υποστρώματος πριν και μετά το 3^ο BMP και ποσότητας VS δειγμάτων αντίστοιχα

Δείγμα	pH _{αρχικό}	pH _{τελικό}	VS _{wet,αρχικό} (g)	VS _{wet,τελικό} (g)
Τυφλό	7,44	7,56	11,58	13,38
Υγρό & Χαρτί/Στάχτη	7,50	7,69	14,68	9,54
Αποσίγαρα	7,72	7,62	17,67	14,98

Παρουσιάζονται ακόμη, τα ποσοτικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τον εκ νέου χαρακτηρισμό των δειγμάτων (υποστρώματος/εμβολιασμού) μετά τη λήξη των BMPs. Περιλαμβάνονται ακόμη και οι αντίστοιχες τιμές του δείγματος-ελέγχου, κυτταρίνης.

Πίνακας 22: Χαρακτηρισμός δειγμάτων μετά το 3ο BMP test

Δείγμα	TS (% w/w)	VS (% w/w)	VS _{wet} (% w/w)
Τυφλό	4,9	68,8	3,3
Κυτταρίνη	4,2	69,1	2,9
Υγρό & Χαρτί/Στάχτη	3,6	65,8	2,4
Αποσίγαρα	5,3	71,0	3,7

Όπως είναι αναμενόμενο, τα δείγματα του 3^{ου} test φέρουν τις μεγαλύτερες με διαφορά τιμές τόσο ολικών όσο και πτητικών στερεών, καθώς η αντίστοιχη αναερόβια λάσπη που χρησιμοποιήθηκε κατά την εκτέλεση του παρουσίαζε τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Αυτό εξηγεί και την ανάγκη κατά το πειραματικό μέρος, να χρησιμοποιηθούν οι περίπου διπλάσιες ποσότητες υποστρώματος κατά την ανάμειξη με τη αναερόβια λάσπη, έτσι ώστε να προκύψει και πάλι η επιθυμητή αναλογία των πτητικών τους στερεών.

3.4.3 Σχολιασμός 3^{ου} BMP test

Από τα παραπάνω αποτελέσματα του 3^{ου} BMP test, ενισχύεται η υπόθεση πως η χρήση του υγρού & χαρτιού/στάχτης ως υπόστρωμα βελτιώνει σημαντικά την παραγωγή του βιομεθανίου ανά g πτητικών στερεών, φτάνοντας το 91% της συνολικής παραγωγής κατά την 9^η ημέρα. Φαίνεται δηλαδή πως είτε ενδεχομένως τα φίλτρα έχουν παρεμποδιστική δράση είτε συνεισφέρει η θερμική προκατεργασία στην αναερόβια χώνευση. Παρ'όλα αυτά, τα ακατέργαστα αποσίγαρα εξακολουθούν να είναι ικανά υποστρώματα παραγωγής βιομεθανίου, φτάνοντας στη 6^η μόλις ημέρα το 88% της συνολικής παραγωγής του αερίου. Και κατά συνέπεια, κρίνεται σκόπιμη η επιπρόσθετη έρευνα όσον αφορά την πιθανότητα χρήσης των αποσίγαρων ως υποστρωμάτων βιοαερίου.

Ακόμη, τα ολόκληρα, ακατέργαστα αποσίγαρα, λόγω της παρουσίας του φίλτρου οξικής κυτταρίνης, φέρουν υψηλότερο οργανικό φορτίο, που όμως δε διασπάται, κάτι που επιβεβαιώνεται και από τον παρακάτω πίνακα στον οποίο έχει υπολογιστεί η μάζα των πτητικών στερεών των δειγμάτων-

ενδεικτικών του οργανικού φορτίου του αποβλήτου. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 21 (καθώς και στον αντίστοιχο Πίνακα 17 του 2^{ου} BMP test), η οργανική φόρτιση των ολόκληρων αποσιίγαρων είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη του δείγματος υγρού & χαρτιού/στάχτης

3.5 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα BMPs

Στον ακόλουθο πίνακα, συνοψίζονται τα αποτελέσματα των τριών BMP test, όσον αφορά την συνολική παραγόμενη ποσότητα βιομεθανίου ανά g πτητικών στερεών στο τέλος της πειραματικής διαδικασίας, καθώς και τον λόγο της παραγόμενης ποσότητας βιομεθανίου ανά g πτητικών λόγω του υποστρώματος των αποβλήτων προς αυτής λόγω της κυτταρίνης.

Πίνακας 23: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα BMPs - συνολική παραγόμενη ποσότητα βιομεθανίου ανά γραμμάριο VS υποστρώματος και λόγος παραγόμενης ποσότητας, με ουσία αναφοράς την κυτταρίνη

Δείγμα	Συνολική παραγωγή (Nml/gVS)	Ratio (δείγμα/κυτταρίνη)
Χαρτί/Στάχτη (1^ο BMP)	239	0,77
Υγρό & Χαρτί/Στάχτη (2^ο BMP)	283	0,79
Αποσίγαρο (2^ο BMP)	154	0,43
Υγρό & Χαρτί/Στάχτη (3^ο BMP)	298	0,74
Αποσίγαρο (3^ο BMP)	127	0,31

Με συγκεντρωτική ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τη διεξαγωγή των τριών BMP test, φαίνεται πως το υγρό & χαρτί/στάχτη εμφανίζει την ικανοποιητικότερη συμπεριφορά ως

υπόστρωμα για την παραγωγή βιομεθανίου, και κατά συνέπεια βιοαερίου. Ειδικότερα, τα δείγματα υγρού & χαρτιού/στάχτης, παρουσιάζουν, σε όλες τις περιπτώσεις, τους υψηλότερους λόγους συνολικής ποσότητας παραγόμενου βιομεθανίου ως προς την ποσότητα που παράγεται από το υπόστρωμα της ουσίας-ελέγχου, κυτταρίνης.

Εμφανίζουν ακόμη, και την υψηλότερη συνολική ποσότητα παραγωγής ανά g πτητικών στερεών. Παρ'όλα αυτά, και μολονότι έχει προκύψει από το 1^ο κιάλας BMP test πως το υγρό αδυνατεί μόνο του να αποτελέσει ικανοποιητικό υπόστρωμα, η αξία της συνεισφοράς του στο δείγμα χαρτιού/στάχτης, δεν είναι απολύτως σαφής. Τα αποτελέσματα του 1^{ου} και του 3^{ου} BMP, υποδεικνύουν ότι, αν και παρουσία υγρού, παράγεται μεγαλύτερη τελική ποσότητα βιομεθανίου ανά g πτητικών στερεών (3^ο BMP), ο λόγος ως προς την ουσία-ελέγχου μπορεί να είναι μεγαλύτερος απουσία του υγρού κλάσματος (1^ο BMP). Συνεπώς, και λαμβάνοντας ακόμη υπόψιν το γεγονός πως οι λόγοι του 1^{ου} και του 2^{ου} BMP για το δείγμα χαρτιού/στάχτης απουσία και παρουσία υγρού, είναι παραπλήσιοι, δεν μπορεί να ληφθεί καταληκτικό συμπέρασμα για την επίδραση του υγρού κλάσματος χωρίς περαιτέρω μελέτη.

Όσον αφορά τα ολόκληρα, ακατέργαστα αποτσίγαρα, ενθαρρυντικό είναι το γεγονός, πως παρά τον βαθμό δυσκολίας της διάσπασης των φίλτρων, προκύπτει πως είναι ικανά υποστρώματα παραγωγής βιομεθανίου. Τα αποτσίγαρα φέρουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα πτητικών στερεών και άρα οργανικού φορτίου, καθώς αποτελούνται από φίλτρα της οξικής κυτταρίνης σε ποσοστό που φτάνει το 45%, όπως υπολογίστηκε από τα πειράματα του αρχικού χαρακτηρισμού (κεφάλαιο 3.1). Ωστόσο, λόγω της περίπλοκης δομής της οξικής κυτταρίνης, τα φίλτρα που περιέχονται στα αποτσίγαρα δε διασπώνται και επομένως τα συστατικά που καταναλώνονται είναι το χαρτί, η στάχτη καθώς και τα υπολείμματα καπνού, γεγονός που οδηγεί στη μειωμένη ποσότητα παραγωγής βιομεθανίου ανά g πτητικών στερεών.



Εικόνα 19: Τελικό διάλυμα χώνευσης ολόκληρων αποτσιγάρων όπου παρατηρούνται μη διασπασμένα φίλτρα



Εικόνα 20: Υπολείμματα φίλτρων οξικής κυτταρίνης μετά από αναερόβια χώνευση

Παρόλ'αυτά, εφόσον προκύπτει πως τα αποτσιγάρα, ακόμη και ολόκληρα και ανεπεξέργαστα, μπορούν να αποτελέσουν υπόστρωμα παραγωγής βιομεθανίου με αναερόβια χώνευση, ενδέχεται είτε με κατάλληλη προκατεργασία για διάσπαση των φίλτρων, είτε με περαιτέρω επεξεργασία του υπολείμματος, η παραγωγή του αερίου να αυξηθεί σημαντικά και ο διαχωρισμός να αποφευχθεί.

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συγκρίνοντας και συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών των δειγμάτων, αλλά και τα πειραματικά δεδομένα που προκύπτουν από τα τρία BMP test, μπορούν να διεξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα όσον αφορά την πιθανή παραγωγή βιομεθανίου, και συνεπώς βιοαερίου, από αποσίγαρα ή συστατικά αυτών.

- ❑ Συμπεραίνεται πως τα αποσίγαρα ως απόβλητα είναι ικανό υπόστρωμα αναερόβιας χώνευσης και συνεπώς παραγωγής βιομεθανίου, και τελικά βιοαερίου, με μέγιστη παραγωγή βιομεθανίου τα 283 NmI ανά g πτητικών στερεών. Ως υποστρώματα μπορεί να χρησιμοποιηθούν τόσο τα αποσίγαρα ολόκληρα και ανεπεξέργαστα, όσο και τα συστατικά τους, χαρτί και στάχτη, κατόπιν υδροθερμικής επεξεργασίας, παρουσία και απουσία του υγρού κλάσματος.
- ❑ Η παραγωγή του βιομεθανίου φαίνεται να επιταχύνεται από την υδροθερμική επεξεργασία και την απουσία των φίλτρων καθώς η συνολική ποσότητα της παραγωγής για τα δείγματα των ολόκληρων αποσίγαρων εμφανίζει πολύ μικρότερη τιμή, όπως παρατηρείται από το δεύτερο και το τρίτο BMP test.
- ❑ Για τα δείγματα χαρτιού/στάχτης παρουσία και απουσία υγρού, παρατηρείται πως οι συνολικές ποσότητες της παραγωγής είναι σχετικά κοντά σε αυτές της κυτταρίνης, με αρκετά παραπλήσιους λόγους δείγματος προς δείγμα ελέγχου.
- ❑ Τη βέλτιστη συμπεριφορά φαίνεται να παρουσιάζουν τα δείγματα υγρού και χαρτιού/στάχτης (αναλογίας 13ml/1g) καθώς εμφανίζουν τη μεγαλύτερη παραγωγή βιομεθανίου αλλά και τον βέλτιστο λόγο δείγματος/δείγματος ελέγχου, με την παραγωγή του βιομεθανίου να τείνει σημαντικά στην ποσότητα παραγωγής που προκύπτει από την κυτταρίνη.
- ❑ Παρ'όλ'αυτά, φαίνεται από τα δεδομένα, πως η παρουσία του υγρού κλάσματος δεν επιδρά σημαντικά στην παραγόμενη ποσότητα, καθώς τόσο η ποσότητα του συνολικού αερίου όσο και οι λόγοι προς δείγμα ελέγχου παρουσιάζουν μικρές διαφοροποιήσεις.

- ❑ Το υγρό κλάσμα, αν και δε φαίνεται να δρα παρεμποδιστικά παρουσία του στερεού, δεν αποτελεί από μόνο του ικανό υπόστρωμα για την παραγωγή βιομεθανίου και κατά συνέπεια βιοαερίου καθώς η αναερόβια χώνευση διακόπτεται στην αρχή του πειράματος. Αιτία μπορεί να αποτελεί η παρουσία τοξικών, παρεμποδιστικών ουσιών καθώς και το χαμηλό pH (5,6) που οδηγούν σε θανάτωση των απαραίτητα για τη χώνευση μικροοργανισμών.
- ❑ Αν και τα ολόκληρα, ακατέργαστα αποσίγαρα δε φαίνεται να εμφανίζουν την βέλτιστη παραγωγή βιομεθανίου ανά g πτητικών στερεών, αξίζει να σημειωθεί ότι εξαιτίας των φίλτρων φέρουν το υψηλότερο μη διασπώμενο οργανικό φορτίο ανάμεσα στα δείγματά που μελετώνται. Συνεπώς, πιθανώς να συνιστούν ικανοποιητικό υπόστρωμα αναερόβιας χώνευσης, με ένα επιπρόσθετο στάδιο επεξεργασίας του χωνεμένου υπολείμματος (φίλτρα).
- ❑ Το ενδεχόμενο χρήσης των ολόκληρων αποσίγαρων ως υπόστρωμα, χρίζει περαιτέρω έρευνας, καθώς η αποφυγή του διαχωρισμού δύναται να διευκολύνει σημαντικά τη διεργασία, πρακτικά και οικονομικά, καθιστώντας ευκολότερη την διεξαγωγή σε μεγαλύτερη κλίμακα.
- ❑ Σημαντική κρίνεται και η διερεύνηση διαφορετικών μεθόδων προκατεργασίας του αποβλήτου (όπως για παράδειγμα χημικών προκατεργασιών για τη διάσπαση της οξικής κυτταρίνης των φίλτρων) καθώς όπως φαίνεται και από τη συγκριτική βιβλιογραφία [63] η παραγωγή του βιομεθανίου, κυρίως όταν ως υπόστρωμα χρησιμοποιούνται τα ολόκληρα αποσίγαρα, δύναται να βελτιωθεί περαιτέρω.
- ❑ Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, είναι ενθαρρυντικά. Κατά συνέπεια απαιτείται επιπρόσθετη έρευνα για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας, η οποία βρίσκεται ακόμη σε πολύ πρώιμο στάδιο, καθώς και για τη διεξαγωγή καταληκτικών συμπερασμάτων.

5 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα τρία BMP test που διεξήχθησαν, είναι ενθαρρυντικά, καθώς φαίνεται πως η παραγωγή βιοαερίου μέσω της αναερόβιας χώνευσης αποτίγαρων, είτε ολόκληρων είτε συστατικών τους, είναι εφικτή. Καθώς υπέρογκες ποσότητες αποτίγαρων παράγονται ετησίως, με σημαντικό ποσοστό αυτών να καταλήγει άμεσα στο περιβάλλον, ενώ ακόμη και η επεξεργασία τους σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων ενδέχεται να προκαλέσει προβλήματα, η παρουσία τους αποτελεί σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Παράλληλα, καθώς πραγματοποιείται στροφή στα βιοκαύσιμα και στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, για απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα και μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων, η βελτιστοποίηση της παραγωγής τους κρίνεται αναγκαία.

Λαμβάνοντας τα παραπάνω υπόψιν, η αξιοποίηση των αποτίγαρων για την παραγωγή βιομεθανίου ή/και βιοαερίου, ενδέχεται να συνεισφέρει αποφασιστικά στην αντιμετώπιση της σύγχρονης περιβαλλοντικής κρίσης, και κατά συνέπεια χρίζει άμεσης περαιτέρω εκτενούς έρευνας.

Συγκεκριμένα, σημαντικές παράμετροι που αξίζει να μελετηθούν, είναι:

- Η επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων των BMP test και η αξιολόγηση της διεργασίας, με χρήση αντιδραστήρα CSTR πιλοτικής κλίμακας.

- Η εφαρμογή της διεργασίας αναερόβιας χώνευσης, τόσο των αποτίγαρων όσο και των συστατικών τους, σε βιομηχανική κλίμακα.

- Εφόσον η διεργασία καταστεί εφικτή, απαραίτητος κρίνεται και ο υπολογισμός του αντίστοιχου οικονομικού κόστους προκειμένου να εξεταστεί η βιωσιμότητα της διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα.

- ❑ Η δυνατότητα αξιοποίησης του χωνεμένου υπολείμματος των φίλτρων σε βιοκάρβουνο (*biochar*) ή κομπόστ (*compost*) για τη χρήση ως βελτιωτικού εδάφους ή λιπάσματος, εφόσον η τοξικότητα του αποβλήτου το επιτρέπει.

- ❑ Ο αναλυτικός χαρακτηρισμός των οργανικών τοξικών ουσιών (όπως το βενζόλιο, η φορμαλδεΐδη και το βινυλοχλωρίδιο) που περιλαμβάνονται στην πρώτη ύλη.

6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] S. S. M. W. A. B. A. S. S. E. Julie Stratton, «Assessing contraband tobacco in two jurisdictions: A direct collection of cigarette butts,» *BMC Public Health*, 2016.
- [2] «Cellulose Acetate,» σε *Wikipedia*.
- [3] Centers for Disease Control and Prevention, «Smoking and Tobacco use,» 2021.
- [4] «Deaths,» σε *The Tobacco Atlas*.
- [5] «The Tobacco Atlas,» σε *Health Effects*.
- [6] «Biofuel,» σε *Wikipedia*.
- [7] Zorg Biogas, «biogas plants,» σε *Zorg Biogas*.
- [8] Sara Tanigawa, «Fact Sheet | Biogas: Converting Waste to Energy,» *Environmental and Energy Study Institute*, 2017.
- [9] P. A. R. I. S. C. V. W. C. H. W. Reinskje Talhout, «Cigarette Design Features: Effects on Emission Levels, User Perception, and Behavior,» *PubMed Central*, 2019.
- [10] T. Martin, «What Is a Cigarette,» *verywell mind*, 30 9 2021.
- [11] L. University, «Cigarette filters,» *Cigarette Butt Litter*.

- [12] P. A. Edde, «Introduction,» σε *Field Crop Arthropod Pests of Economic Importance*, 2021.
- [13] Central Tobacco Research Institute, «Type of tobacco,» 2022.
- [14] R. Rudgley, «Tobacco,» σε *The Encyclopedia of Psychoactive Substances*, Biopsychiatry.Little, Brown and Company, 1998.
- [15] Japan Tobacco International, «Composite List of Ingredients in Non-Tobacco Materials,» 2008.
- [16] G. T. Murray, *Handbook of Materials selection for engineering applications*, CRC Press, 2019, p. 242.
- [17] N. D. G. S. Mitesh Bhansali, «Solid Oral Controlled Release Formulations,» σε *Modeling and Control of Drug Delivery Systems*, 2021, pp. 313-331.
- [18] S. A. W. D. H. Juergen Puls, «Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review,» 2010.
- [19] «How cigarettes are made: A presentation by David E. Merrill,» Philip Morris, 2006.
- [20] European Commission, «Tobacco Additives,» 2010.
- [21] UCSF Library, «599 Additives commonly used by major tobacco companies in their manufacture o cigarettes,» *Industry Documents Library*, 2000.
- [22] T. Martin, «599 Ingredients and Additives in Cigarettes,» *verywell mind*, 17 9 2020.
- [23] T. Martin, «The sneaky role of some additives in cigarettes,» *verywellmind*, 2021.
- [24] National Cancer Institute, «Harms of Cigarette Smoking and Health Benefits of Quitting,» 2011.
- [25] T. Martin, «A Disturbing List of Toxic Chemicals in Cigarettes,» *verywellmind*, 2021.
- [26] «Harmful and Potentially Harmful Constituents in Tobacco Products and Tobacco Smoke: Established List,» U.S. Food Administration, 2021.
- [27] «Health Effects,» σε *The Tobacco Atlas*.
- [28] «A novel application of the Margin of Exposure approach: Segregation of tobacco smoke toxicants,» σε *Food and Chemical Toxicology*, 2011.
- [29] K. S, «Genotoxicity and Carcinogenicity,» 2021.

- [30] M.-X. Z. & J.-p. X. Xing-yu Liu, «Mutagenicity of acrolein and acrolein-induced DNA adducts,» *Toxicology Mechanisms and Methods*, τόμ. 20, αρ. 1, pp. 36-44, 2010.
- [31] O. M. Gunter Speit, «Evaluation of mutagenic effects of formaldehyde in vitro: detection of crosslinks and mutations in mouse lymphoma cells,» τόμ. 17, αρ. 3, 2002.
- [32] A. S. S. K. S. W. B. J. A. S. F. A. B. F. P.-M. d. I. R. I. P. P. Igor Koturbash, «Epigenetic Mechanisms of Mouse Interstrain Variability in Genotoxicity of the Environmental Toxicant 1,3-Butadiene,» 2011.
- [33] P. R. A. D. B. R. F. G. M. Roberto Fabiani, «Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis,» τόμ. 629, αρ. 1, 2007.
- [34] Centers for Disease Control and Prevention, «Smoking and Cancer».
- [35] «Comorbidities,» σε *The Tobacco Atlas*.
- [36] American Lung Association, «Secondhand Smoke Fact Sheet».
- [37] National Cancer Institute, «Secondhand Smoke and Cancer,» 2018.
- [38] Centers for Disease Control and Prevention, «Secondhand Smoke (SHS) Facts,» 2021.
- [39] American Cancer Society , «Secondhand smoke causes other diseases and death,» 2020.
- [40] World Health Organization, «Tobacco,» 2021.
- [41] WHO framework convention on tobacco control, «Brazil - Flavoured cigarettes banned,» 2022.
- [42] World Health Organization, «Tobacco-free generations: Protecting children from tobacco in the WHO European Region,» 2017.
- [43] Centers for Disease Control and Prevention, «Legislation,» σε *Smoking & Tobacco Use*, 2020.
- [44] «Legislation by country,» σε *Tobacco Control Laws*.
- [45] Government of Alberta, «Reducing smoking and vaping – rules and enforcement».
- [46] Campaign for tobacco-free kids, «U.S. State and Local Issues: U.S. State Tobacco Taxes,» 2021.

- [47] G. Harris, «F.D.A Unveils Proposed Graphic Warning Labels for Cigarette Packs,» *New York Times*, 2010.
- [48] Bloomberg, «Australia's Top Court Backs Plain-Pack Tobacco Laws,» 2012.
- [49] M. K. F. T. D. F. Marie Ng, «Smoking Prevalence and Cigarette Consumption in 187 Countries, 1980-2012,» 2014.
- [50] The Global Cigarette Industry, «The Global Cigarette Industry,» 2018.
- [51] «Consumption,» σε *The Tobacco Atlas*.
- [52] «Environment,» σε *The Tobacco Atlas*.
- [53] N. S. H. N. V. Maria Zafeiridou, «Cigarette Smoking: An Assessment of Tobacco's Global Environmental Footprint Across Its Entire Supply Chain,» 2018.
- [54] World Health Organization, «Tobacco and its environmental impact: an overview,» 2017.
- [55] UC Berkeley, «Facts about Cigarette Butts and Smoke,» *University Health Services*.
- [56] S. A. W. D. H. Juergen Puls, «Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review,» *Journal of Polymers and Environment*, 2010.
- [57] TerraCycle, «Cigarette Waste Recycling Program».
- [58] HOTBIN composting, «Can Cigarettes / Cigarette Butts be Composted?,» 2018.
- [59] «Can You Recycle Cigarette Butts?,» σε *Keep Virginia Beautiful*, 2020.
- [60] R. Velazquez, «New Ocean City benches made from recycled cigarette butts». *Salisbury Daily Times*.
- [61] W. S. A. K. Prakhar Deep Jain, «A company in India has found a way to recycle cigarette butts into toys and mosquito repellent,» *Insider*, 9 8 2021.
- [62] A. M. Halenur Kurmus, «The toxicity and valorization options of cigarette butts,» *Waste Management*, pp. 104-118, 2020.
- [63] S. E. H. H. P. B.-I. S. Okkyoung Choi, «Anaerobic Digestion of Cigarette Butts: Microbial Community Analysis and Energy Production Estimation,» 2021.

- [64] N. E. Selin, «biofuel,» σε *Britannica*.
- [65] DXP The Industrial Distribution Experts, «What Is Biofuel? - Types, Sources, Uses, and Is it Renewable?».
- [66] «Generations of Biofuels,» σε *Energy from waste and wood*.
- [67] Biofuel.org.ok, «Types of Biofuels,» *Biofuels: the fuel of the future*, 2010.
- [68] U.S. Department of Energy, «Alternativ Fuels Data Center,» *Energy Efficiency & Renewable Energy*.
- [69] Science for Environment Policy - DG Environment News Alert Service, «Biofuels - the way forward,» 2008.
- [70] F. C. (. G. G. (. U. V. K. (. R. F. A. L. H. (. N. S. L. (. P. M. (. U. S. ο. A. E. N. Donovan Campbell (Jamaica), «Interlinkages between desertification, land degradation, food security and greenhouse gas fluxes: Synergies, trade-offs and integrated response options».
- [71] J. Moorhouse, «Transport Biofuels,» 2021.
- [72] X. K. Σ. Λ. ΑΛΕΞΗΣ ΛΥΚΟΥΡΓΙΩΤΗΣ, «Βιοαέριο,» σε *Πέρα από τα ορυκτά καύσιμα*, 2017.
- [73] F. G. H. W. J. J. R. J. C. T. E. W. Brian K. Richards, «In situ methane enrichment in methanogenic energy crop digesters,» *Biomass and Bioenergy*, τόμ. 6, αρ. 4, pp. 275-282, 1994.
- [74] C. P. A. M. K. N. Y. K. J. P. J. X. C. W. P. G. G. R. Z. B. M. J. C. F. A. V. S. W. T. M. Y. M. J. K. Yin Li, «Composition and Toxicity of Biogas Produced from Different Feedstocks in California,» 2019.
- [75] Unece, «Methane Management,» *Sustainable energy*.
- [76] L. Appels, J. Baeyens, J. Degrève και R. Dewil, «\principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge,» τόμ. 34, αρ. 6, pp. 755-781, 2008.
- [77] F. H. Hedlund και M. Madsen, «Incomplete understanding of biogas chemical hazards – Serious gas poisoning accident while unloading food waste at biogas plant,» *Journal of Chemical Health and Safety*, 2018.
- [78] The ABCs of safety, «BIOGAS PROBLEMS».

- [79] A. A. Andrew Whiting, «Life cycle environmental impacts of generating electricity and heat from biogas produced by anaerobic digestion,» *Energy*, τόμ. 70, pp. 181-193, 2014.
- [80] H. H. D. a. S. C. Jameson Filer, «Biochemical Methane Potential (BMP) Assay Method for Anaerobic Digestion Research,» 2019.
- [81] bioprocess control, «AMPTS II & AMPTS II Light Automatic Methane Potential Test System, Operation and Maintenance Manual,» σε *AMPTS II & AMPTS II Light Automatic Methane Potential Test System, Operation and Maintenance Manual*, 2016.
- [82] «METHOD 1311 Toxicity characteristic leaching procedure,» 1992.