



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Ι: Τομέας Χημικών Επιστημών

«Παραγωγή αιθανόλης από βιοαπόβλητα σε πυλοτική κλίμακα»

Διπλωματική Εργασία

Εμμανουήλ Χατζηαγγελάκης

Επιβλέπων: Στυλιανός Χαμηλάκης, Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2022

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Τομέας Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του κ. Στυλιανού Χαμηλάκη, Καθηγητή Ε.Μ.Π.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Χαμηλάκη για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, για την ηθική και επιστημονική υποστήριξη και καθοδήγηση, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Διογένη Χριστιανίδη, μέλος του προσωπικού του εργαστηρίου, για την υποστήριξη, την πολύτιμη βοήθειά του και τις γνώσεις που μου παρείχε για την εκπόνηση της εργασίας μου.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την ΕΔΙΠ Έλλη - Μαρία Μπαραμπούτη, την ΕΔΙΠ Σοφία Μάη, την υπεύθυνη ποιότητας και αναλύσεων Jelica Novakovic, τον Κωσταντίνο Πασσάδη και την Χρυσάνθη Σταυράκη, καθώς και όλα τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου για την πολύ καλή συνεργασία και τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δήμο Βάρης-Βούλας-Βουλιαγμένης και το Δίκτυο πόλεων Βιώσιμη Πόλη για την παροχή πρώτων υλών.

Τέλος, δε θα μπορούσα να παραλείψω τις ευχαριστίες μου στην οικογένειά μου και τους φίλους μου για την υπομονή και τη συμπαράστασή τους όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2022

Χατζηαγγελάκης Εμμανουήλ

Περίληψη

Τα οικιακά απόβλητα και η διαχείρισή τους είναι μια περιβαλλοντικά, καθώς και κοινωνικά, κατάλληλη προσέγγιση στα δύσκολα προβλήματα της τρέχουσας αστικής ζωής. Τα απόβλητα τροφίμων αποτελούν σημαντικό συστατικό των βιοαποδομήσιμων αποβλήτων. Έχει υπολογιστεί ότι το ένα τρίτο της παραγωγής τροφίμων σπαταλάται ετησίως σε παγκόσμια κλίμακα. Μάλιστα, οι κύριοι παράγοντες που συμβάλλουν στην σπατάλη τροφίμων είναι τα νοικοκυριά, στην περίπτωση των ανεπτυγμένων οικονομιών. Έχει αποδειχθεί ότι η κακή διαχείριση των αποβλήτων μπορεί να προκαλέσει κινδύνους τόσο στην ανθρώπινη υγεία όσο και στο περιβάλλον. Ένας ελπιδοφόρος τρόπος διαχείρισης, συνεπώς, είναι η χρήση των οικιακών αποβλήτων ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων και συγκεκριμένα η παραγωγή βιοαιθανόλης. Η βιοαιθανόλη είναι ένα ανανεώσιμο υγρό καύσιμο που αναμένεται να έχει πολλά υποσχόμενο μέλλον για την αντιμετώπιση της σημερινής παγκόσμιας ενεργειακής κρίσης και της επιδείνωσης της ποιότητας του περιβάλλοντος.

Στόχος, λοιπόν, της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας παραγωγής βιοαιθανόλης από διατροφικά οικιακά απόβλητα σε πιλοτική κλίμακα. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε ήταν διατροφικά οικιακά απόβλητα που συλλέγονταν από τον Δήμο Βάρης-Βούλας-Βουλιαγμένης ανά δεκαπενθήμερο. Τα απόβλητα, μετά την παραλαβή τους, ξηραίνονταν και αλέθονταν σε ξηραντήρα Gaia GC-100 και στη συνέχεια χαρακτηρίζονταν. Η μέση περιεχόμενη υγρασία στα ακατέργαστα απόβλητα βρέθηκε $75,86 \pm 0,60$ %w/w. Οι αξιοποιήσιμοι υδατάνθρακες προς την κατεύθυνση της παραγωγής βιοαιθανόλης, δηλαδή η κυτταρίνη και το άμυλο, ήταν $14,55 \pm 2,28$ %w/w και $7,68 \pm 1,04$ %w/w αντίστοιχα.

Για την παραγωγή της βιοαιθανόλης σε πιλοτική κλίμακα εφαρμόστηκε ακολούθως ενζυμική υδρόλυση, ζύμωση και απόσταξη. Συνολικά, χρησιμοποιήθηκαν ως τροφοδοσία στην πιλοτική κλίμακα 150 kg ξηρών υπολειμμάτων τροφών σε παρτίδες των 25 kg, προερχόμενα από έξι διαφορετικές τροφοδοσίες. Για την παραγωγή της βιοαιθανόλης, αναφορικά με τις συνθήκες των πειραμάτων, η φόρτιση στερεών ήταν ίση με 25%, το pH ίσο με 5, η λειτουργία του βιοαντιδραστήρα ήταν SSF (ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση), η δοσολογία του αμυλολυτικού ενζύμου ήταν ίση με 40μL ανά g αμύλου στο ξηρό στερεό, η δοσολογία του κυτταρινολυτικού ενζύμου ίση με 170μL ανά g κυτταρίνης στο ξηρό στερεό και η μαγιά ίση με 2% της μάζας του ξηρού στερεού που τροφοδοτούνταν.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι αποδόσεις της αιθανόλης ήταν πολύ υψηλές, δηλαδή κυμάνθηκαν από 81,15 – 89,60% σε σχέση με τη θεωρητική, ενώ η περιεκτικότητα σε αιθανόλη κυμάνθηκε από 31,00 – 46,00 g/L με την μέγιστη να εμφανίζεται στη Δοκιμή 2. Τέλος, μετά από φυσικοχημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο παραγόμενο προϊόν απεσταγμένης βιοαιθανόλης, φάνηκε ότι η παραγόμενη βιοαιθανόλη είναι βιοκαύσιμο υψηλής καθαρότητας σύμφωνα με το EN 15376:2012, με καθαρότητα 99,55% v/v, και κατάλληλη για την παραγωγή βιοκαυσίμου E10 (βενζίνη αναφοράς + 10% βιοαιθανόλη), σύμφωνα με το EN 228:2012 για την αμόλυβδη βενζίνη 95 RON.

Τα αποτελέσματα των πιλοτικών εφαρμογών χρησιμοποιήθηκαν για το σχεδιασμό μιας μονάδας αξιοποίησης των διατροφικών υπολειμμάτων της ξενοδοχειακής μονάδας, Sirios Village, στα Χανιά Κρήτης αναδεικνύοντας την προοπτική εφαρμογής τέτοιων σχεδίων ακόμα και σε μονάδες εστίασης.

Συμπερασματικά, διαπιστώθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία πως η αξιοποίηση των διατροφικών οικιακών αποβλήτων προς παραγωγή βιοαιθανόλης είναι εφικτή και αποδοτική σε πιλοτική κλίμακα. Βέβαια, θα πρέπει να συνεκτιμηθούν και τεχνοοικονομικοί παράγοντες ώστε να αποδειχθεί η βιωσιμότητα της διεργασίας.

Abstract

Household waste and its management is an environmentally, as well as socially, appropriate approach to the difficult problems of current urban life. Food waste is an important component of biodegradable waste. It is estimated that one third of food production is wasted annually worldwide. In fact, the main factors contributing to food waste are households, in the case of developed economies. Poor waste management has been shown to pose risks to both human health and the environment. A good way of management, therefore, is to use household waste as a raw material for bioethanol production. Bioethanol is a renewable and sustainable liquid fuel that is expected to have a promising future facing the current global energy crisis and the deterioration of the quality of the environment.

The aim of the present diploma thesis was to investigate the possibility of producing bioethanol from food waste on a pilot scale. The raw material used was household food waste collected by the Municipality of Vari-Voula-Vouliagmeni every fortnight. The waste, upon receipt, was dried and ground in a Gaia GC-100 dryer and then it was physico-chemically characterised. The average moisture content in the raw waste was found to be $75.86 \pm 0.60\%$ w/w. The available carbohydrates towards the direction of bioethanol production, i.e. cellulose and starch, were $14.55 \pm 2.28\%$ w/w and $7.68 \pm 1.04\%$ w/w respectively.

Enzymatic hydrolysis, fermentation and distillation were then applied for the production of bioethanol on a pilot scale. In total, 150 kg of dry food residues in 25 kg batches from six different feeds were used as feedstock at pilot scale. For the production of bioethanol, regarding the conditions of the experiments, the solids loading was 25%, the pH equal to 5, the bioreactor operated in simultaneous saccharification and fermentation (SSF), the dosage of amylolytic enzyme was equal to $40\mu\text{L}$ per g of starch in the dry solid, the dosage of cellulolytic enzyme was $170\mu\text{L}$ per g of cellulose in the dry solid and the yeast equal to 2% of the mass of the dry solid fed. The results showed that the ethanol yields were very high, ie ranged from 81.15 – 89.60% of the theoretical, with the optimum being observed in Test G, while the ethanol concentration ranged from 31.00 - 46.00 g/L with the maximum appearing in Trial 2. Finally, after physicochemical characterizations that took place, the results showed that the produced bioethanol is a high purity biofuel according to the EN 15376:2012, with purity of 99,55% v/v, and suitable for the production of biofuel E10 (reference gasoline + 10% bioethanol), according to the EN 228:2012 for unleaded petrol 95 RON.

The results of the pilot application were used for the design of a plant valorising the food waste from a hotel, Sirios Village, in Chania, Crete, highlighting the prospect of applying such schemes even in the catering service.

In conclusion, it was found in this diploma thesis that the valorisation of food waste for bioethanol production is technically feasible and efficient at pilot scale. Of course, techno-economic factors must also be taken into account in order to assess the viability of the whole process.

Περιεχόμενα

| | |
|--|----|
| <i>Ευχαριστίες</i> | 3 |
| Περίληψη | 5 |
| Abstract | 7 |
| 1. Νομοθετικό Πλαίσιο..... | 12 |
| 1.1 Εισαγωγή..... | 12 |
| 1.2 Νομοθετικό Πλαίσιο για Βιοκαύσιμα..... | 13 |
| 1.2.1 Στόχοι Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας..... | 13 |
| 1.2.2 Μείωση Εκπομπών Αερίων Θερμοκηπίου | 14 |
| 1.2.3 Εντολές για την Ελλάδα..... | 16 |
| 1.3 Νομοθετικό Πλαίσιο για Στερεά Απόβλητα..... | 18 |
| 1.3.1 Η Οδηγία – Πλαίσιο για τα Απόβλητα | 18 |
| 1.3.2 Οδηγία για τα Απορρίμματα Συσκευασίας | 18 |
| 1.3.3 Οδηγία για τους ΧΥΤΑ..... | 18 |
| 1.3.4 Νέα Εναρμονισμένη Μεθοδολογία της ΕΕ για την Καταμέτρηση των Ποσοστών Ανακύκλωσης για τα Αστικά Απόβλητα | 19 |
| 2. Βιοκαύσιμα..... | 20 |
| 2.1 Εισαγωγή..... | 20 |
| 2.2 Βιοκαύσιμα..... | 21 |
| 2.2.1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Βιοκαυσίμων | 21 |
| 2.3 Είδη Βιοκαυσίμων | 23 |
| 2.4 Είδη Βιοκαυσίμων | 24 |
| 2.4.1 Βιοκαύσιμα 1 ^{ης} γενιάς (First generation biofuels, FGBs) | 25 |
| 2.4.2 Βιοκαύσιμα 2 ^{ης} γενιάς (Second generation biofuels, SGBs)..... | 26 |
| 2.4.3 Βιοκαύσιμα 3 ^{ης} γενιάς (Third generation biofuels, TGBs)..... | 28 |
| 2.4.4 Βιοκαύσιμα 4 ^{ης} γενιάς | 28 |
| 2.5 Πρώτες Ύλες για την Παραγωγή Βιοκαυσίμων..... | 30 |
| 2.6 Παραγωγή Βιοκαυσίμων | 30 |
| 2.6.1 Παραγωγή Βιοντίζελ..... | 30 |
| 2.6.2 Παραγωγή Βιοιθανόλης | 31 |

| | |
|---|----|
| 2.6.3 Παραγωγή Βιοαερίου | 32 |
| 3.Βιοαιθανόλη | 34 |
| 3.1 Εισαγωγή | 34 |
| 3.2 Ιδιότητες Βιοαιθανόλης..... | 35 |
| 3.3 Χρήσεις Αιθανόλης – Βιοαιθανόλης | 37 |
| 3.3.1 Κλασικές Βιομηχανικές Εφαρμογές Αιθανόλης..... | 38 |
| 3.3.2 Αιθανόλη ως Πρώτη Ύλη | 38 |
| 3.4 Εγκεκριμένες Νόμιμες Χρήσεις της Αιθανόλης | 43 |
| 3.5 Βιοαιθανόλη ως Καύσιμο | 44 |
| 3.6 Πρώτες Ύλες για την Παραγωγή της Βιοαιθανόλης..... | 45 |
| 3.6.1 Σακχαρούχες Πηγές..... | 45 |
| 3.6.2 Αμυλούχες Πηγές | 46 |
| 3.6.3 Λιγνοκυτταρινικές Πηγές..... | 47 |
| 3.7 Παραγωγή Βιοαιθανόλης | 48 |
| 3.7.1 Προεπεξεργασία..... | 48 |
| 3.7.1.1 Βιολογική Προεπεξεργασία | 50 |
| 3.7.1.2 Χημική Προεπεξεργασία | 50 |
| 3.7.1.3 Μηχανική Προεπεξεργασία..... | 51 |
| 3.7.1.4 Φυσικοχημική Προεπεξεργασία..... | 52 |
| 3.7.2 Υδρόλυση/Σακχαροποίηση | 52 |
| 3.7.2.1 Όξινη Υδρόλυση..... | 53 |
| 3.7.2.2 Ενζυματική Υδρόλυση..... | 53 |
| 3.7.3 Ζύμωση Σακχάρων | 56 |
| 3.7.4 Ανάκτηση και Αφυδάτωση | 57 |
| 4. Οικιακά Απορρίμματα – Βιοαπόβλητα..... | 58 |
| 4.1 Εισαγωγή | 58 |
| 4.2 Μέθοδοι Διαχείρισης Στερεών Οικιακών Απορριμμάτων -Βιοαποβλήτων | 59 |
| 4.3 Αξιοποίηση Βιοαποβλήτων | 60 |
| 5. Πειραματικό Μέρος | 61 |
| 5.1 Σκοπός | 61 |
| 5.2 Πειραματική Μεθοδολογία..... | 61 |
| 5.2.1 Πρώτη Ύλη | 61 |
| 5.2.2 Βιοαντιδραστήρας..... | 62 |

| | |
|--|-----|
| 5.2.3 Μέθοδοι Ανάλυσης | 68 |
| 5.2.3.1 Προσδιορισμός ολικών στερεών (TS) | 68 |
| 5.2.3.2 Προσδιορισμός πτητικών στερεών (VS) | 69 |
| 5.2.3.3 Προσδιορισμός ελαίων και λιπών | 70 |
| 5.2.3.4 Προσδιορισμός υδατοδιαλυτών στερεών (WS – Water Soluble Solids)..... | 72 |
| 5.2.3.5 Προσδιορισμός κυτταρίνης (Cellulose) | 73 |
| 5.2.3.6 Προσδιορισμός ημικυτταρίνης (Hemicellulose) | 75 |
| 5.2.3.7 Προσδιορισμός λιγνίνης (Lignin) | 76 |
| 5.2.3.7.1 Διαλυτή Λιγνίνη | 76 |
| 5.2.3.7.2 Μη Διαλυτή Λιγνίνη | 77 |
| 5.2.3.8 Προσδιορισμός Ελεύθερης Γλυκόζης (Free Sugars) | 77 |
| 5.2.3.9 Κατασκευή καμπύλης αναφοράς με τη μέθοδο GOD/PAP | 78 |
| 5.2.3.10 Προσδιορισμός Ολικού Αμύλου (Starch)..... | 79 |
| 5.2.3.11 Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) και Ολικού Αζώτου (TN)..... | 80 |
| 5.2.3.12 Προσδιορισμός Αιθανόλης..... | 82 |
| 5.2.3.13 Προσδιορισμός Φωσφόρου | 82 |
| 5.2.3.14 Προσδιορισμός της Περιεκτικότητας του Ολικού Αζώτου σε Στερεά Δείγματα..... | 83 |
| 6. Πειραματικό Πρωτόκολλο | 88 |
| 7. Πειραματικά Αποτελέσματα | 93 |
| 7.1 Χαρακτηρισμός Πρώτης Ύλης..... | 93 |
| 7.2 Πειραματικά Αποτελέσματα Δοκιμής 1..... | 97 |
| 7.3 Πειραματικά Αποτελέσματα Δοκιμής 2..... | 103 |
| 7.4 Πειραματικά Αποτελέσματα Δοκιμής 3..... | 109 |
| 7.5 Πειραματικά Αποτελέσματα Δοκιμής 4..... | 115 |
| 7.6 Πειραματικά Αποτελέσματα Δοκιμής 5..... | 123 |
| 7.7 Πειραματικά Αποτελέσματα Δοκιμής 6..... | 129 |
| 7.7 Παραγωγή Βιοκαυσίμου με 10% Βιοαιθανόλη από τα ΕΛΠΕ | 136 |
| 8. Αποτελέσματα - Συζήτηση..... | 140 |
| 8.1 Αποδόμηση Στερεού | 140 |
| 8.2 Αποδόμηση Κυτταρίνης..... | 142 |
| 8.3 Αποδόμηση Αμύλου | 142 |
| 8.4 Μέγιστη Συγκέντρωση Αιθανόλης..... | 143 |
| 8.5 Απόδοση Αιθανόλης..... | 144 |

| | |
|---|-----|
| 8.6 Ενεργειακή Ανάλυση Δοκιμής Παραγωγής Βιοαιθανόλης | 146 |
| 8.6.1 Ξήρανση Νωπού Αποβλήτου | 146 |
| 8.6.2 Διαδικασία βιομετατροπής – Ταυτόχρονη υδρόλυση και ζύμωση | 147 |
| 8.6.3 Απόσταξη Αιθανόλης..... | 149 |
| 9. Μελέτη περίπτωσης | 152 |
| 9.1 Εισαγωγή | 152 |
| 9.2 Ξενοδοχειακή μονάδα..... | 153 |
| 9.3 Υπολείμματα τροφών ξενοδοχειακής μονάδας | 154 |
| 9.4 Τρέχουσα διαχείριση..... | 155 |
| 10. Συμπεράσματα - Προτάσεις | 160 |
| 11. Βιβλιογραφία | 162 |

1. Νομοθετικό Πλαίσιο

1.1 Εισαγωγή

Η κύρια προέλευση των βιοκαυσίμων είναι από ανανεώσιμες πηγές βιομάζας και, ως εκ τούτου, παρέχουν ένα στρατηγικό πλεονέκτημα για την προώθηση της βιώσιμης ανάπτυξης και τη συμπλήρωση των συμβατικών πηγών ενέργειας για την κάλυψη των ταχέως αυξανόμενων απαιτήσεων για καύσιμα μεταφοράς που συνδέονται με την υψηλή οικονομική ανάπτυξη. Με την παρέλευση του χρόνου φαίνεται ότι τα βιοκαύσιμα μπορούν ολοένα και περισσότερο να ικανοποιήσουν αυτές τις ενεργειακές ανάγκες με περιβαλλοντικά φιλικό και οικονομικά αποδοτικό τρόπο. Ταυτόχρονα μειώνουν την εξάρτηση για την εισαγωγή ορυκτών καυσίμων και έτσι παρέχουν υψηλότερο βαθμό Εθνικής Ενεργειακής Ασφάλειας (No & Complex, n.d.).

Σε όλο τον κόσμο η ανάπτυξη των βιοκαυσίμων υποκινείται σε μεγάλο βαθμό από ανησυχίες για την ενεργειακή ασφάλεια και το περιβάλλον και ένα ευρύ φάσμα μηχανισμών της αγοράς, των κινήτρων και των επιδοτήσεων έχουν τεθεί σε εφαρμογή για να διευκολυνθεί η ανάπτυξή τους. Εκτός από αυτές τις σκέψεις, οι αναπτυσσόμενες χώρες βλέπουν επίσης τα βιοκαύσιμα ως δυνητικό μέσο για την τόνωση της αγροτικής ανάπτυξης και τη δημιουργία νέων ευκαιριών απασχόλησης (No & Complex, n.d.).

Για τους σκοπούς της νομοθεσίας ισχύουν οι ακόλουθοι ορισμοί των βιοκαυσίμων:

- I. Τα «βιοκαύσιμα» αποτελούνται από υγρά ή αέρια καύσιμα που παράγονται από πόρους βιομάζας και χρησιμοποιούνται έναντι ή σαν πρόσθετο του ντίζελ, της βενζίνης, του φυσικού αερίου ή άλλων ορυκτών καυσίμων για μεταφορές, σταθερές, φορητές και άλλες εφαρμογές.
- II. Οι πόροι «βιομάζας» είναι το βιοαποδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και υπολειμμάτων από τη γεωργία, τη δασοκομία και τις συναφείς βιομηχανίες, καθώς και το βιοαποδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων (No & Complex, n.d.).

Το πεδίο εφαρμογής της νομοθεσίας περιλαμβάνει την βιοαιθανόλη, το βιοντίζελ και άλλα βιοκαύσιμα, όπως αναφέρονται παρακάτω:

- I. «Βιοαιθανόλη»: αιθανόλη που παράγεται από βιομάζα, όπως υλικά που περιέχουν ζάχαρη, για παράδειγμα ζαχαροκάλαμο, ζαχαρότευτλα, γλυκό σόργο κ.λπ., άμυλο που περιέχει υλικά όπως καλαμπόκι, μανιόκα, φύκια κ.λπ. και κυτταρινικά υλικά όπως απορρίμματα ξύλου, γεωργικά και δασοκομικά υπολείμματα κ.λπ.
- II. «Βιοντίζελ»: μεθυλεστέρας ή αιθυλεστέρας λιπαρών οξέων, που παράγεται από φυτικά έλαια, βρώσιμα και μη, ή ζωικό λίπος, ίδιας ποιότητας με το ντίζελ.
- III. Άλλα βιοκαύσιμα: βιομεθανόλη, βιοσυνθετικά καύσιμα κ.λπ. (No & Complex, n.d.).

1.2 Νομοθετικό Πλαίσιο για Βιοκαύσιμα

Το 2009 η ΕΕ έλαβε μετρά για την ενέργεια και την κλιματική αλλαγή όπου καθόρισε έναν ελάχιστο στόχο 10% για την ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές που καταναλώνεται από τον τομέα των μεταφορών που πρέπει να επιτευχθεί από όλα τα κράτη μέλη της ΕΕ στις χώρες τους το 2020. Η Οδηγία για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (RED, Renewable Energy Directive) καθόρισε λεπτομερώς διατάξεις για τους στόχους και τις προϋποθέσεις στον τομέα των μεταφορών για την περίοδο 2010-2020. Το 2018, η Ευρωπαϊκή Ένωση ενέκρινε την Οδηγία για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας II (REDII) που καλύπτει την περίοδο 2021-2030. Με την οδηγία αυτή η ΕΕ έθεσε νέο συνολικό στόχο ανανεώσιμων πηγών ενέργειας 32% έως το 2030 και στόχο 14% για τον τομέα των μεταφορών .

Πληθώρα από τα κράτη μέλη έχουν υιοθετήσει εντολές ελάχιστης χρήσης βιοκαυσίμων ώστε να επιτύχουν τους στόχους των οδηγιών RED και RED II. Εν συνεχείας παρέχεται μια επισκόπηση των τρεχουσών και μελλοντικών εντολών από τα διάφορα κράτη μέλη. Να σημειωθεί ότι η Κύπρος, η Εσθονία, η Λετονία, η Λιθουανία, το Λουξεμβούργο και η Μάλτα δεν περιλαμβάνονται στην ακόλουθη επισκόπηση. Οι πίνακες αντιπροσωπεύουν το την ισχύουσα κατάσταση από τις 20 Μαΐου 2021 (No & Complex, n.d.).

1.2.1 Στόχοι Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας

Η οδηγία RED II θέτει έναν συνολικό δεσμευτικό στόχο ανανεώσιμων πηγών ενέργειας τουλάχιστον 32% έως το 2030 με στόχο 14% για τον τομέα των μεταφορών, με ρήτρα για πιθανή αναθεώρηση προς τα πάνω έως το 2023. Μέσα στα πλαίσια του στόχου του 14% του τομέα των μεταφορών, τα βιοκαύσιμα με βάση τα τρόφιμα έχουν ανώτατο όριο για τα κράτη μέλη το 2020 έως και 1% υψηλότερα, αλλά με ανώτατο όριο 7% για κάθε κράτος μέλος. Εάν το ανώτατο όριο στα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς σε ένα κράτος μέλος είναι μικρότερο από 7%, η χώρα μπορεί να μειώσει τον στόχο μεταφορών κατά το ίδιο ποσό (για παράδειγμα, μια χώρα με ανώτατο όριο καλλιέργειας τροφίμων και ζωοτροφών 6% θα μπορούσε να θέσει στόχο μεταφορών στο 13%). Τα κράτη μέλη μπορούν επίσης να ορίσουν ένα χαμηλότερο όριο για τα συμβατικά βιοκαύσιμα από αυτό που ορίζεται στην RED II. Για τα προηγμένα βιοκαύσιμα, η RED II εισάγει δύο διαφορετικά σύνολα στόχων για την πρώτη ύλη που αναφέρεται στο Μέρος Α του Πίνακα 1 και την πρώτη ύλη που αναφέρεται στο Μέρος Β. Η πρώτη ύλη που αναφέρεται στο Μέρος Α πρέπει να παρέχεται σε ποσοστό τουλάχιστον 0,2% της ενέργειας των μεταφορών το 2022, 1% το 2025 και τουλάχιστον 3,5% έως το 2030. Τα βιοκαύσιμα που παράγονται από πρώτες ύλες που αναφέρονται στο Μέρος Β θα περιοριστούν στο 1,7% το 2030. Τα προηγμένα βιοκαύσιμα θα διπλασιαστούν τόσο προς τον στόχο του 3,5% όσο και προς τον στόχο του 14% (No & Complex, n.d.).

Πίνακας 1: Προηγμένες πηγές βιοκαυσίμων, Μέρος Α και Μέρος Β στην RED II (No & Complex, n.d.).

| <u>Μέρος Α</u> | <u>Μέρος Β</u> |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Φύκια εάν καλλιεργούνται στη γη σε λίμνες ή φωτοβιοαντιδραστήρες. • Κλάσμα βιομάζας μικτών αστικών απορριμμάτων. • Βιολογικά απόβλητα από ιδιωτικά νοικοκυριά που υπόκεινται σε χωριστή συλλογή. • Κλάσμα βιομάζας βιομηχανικών αποβλήτων ακατάλληλο για χρήση στην αλυσίδα τροφίμων ή ζωοτροφών. • Άχυρο • Ζωική κοπριά και λάσπη λυμάτων. • Απόβλητα ελαιοτριβείου και άδεια τσαμπιά φρούτων φοινικέλαιου. • Ακατέργαστη γλυκερίνη. • Υπολείμματα ζαχαροκάλαμου. • Στέμφ υλα και οινολάσπες. • Τσόφλια ξηρών καρπών. • Φλοιοί • Στάχια καθαρισμένα από κόκκους καλαμποκιού. • Κλάσμα βιομάζας αποβλήτων και υπολειμμάτων από τη δασοκομία και τις δασικές βιομηχανίες. • Άλλο μη εδώδιμο κυτταρινικό υλικό. • Άλλο λιγνοκυτταρινικό υλικό εκτός από κορμούς πριονιού και κορμούς καπλαμά. | <ul style="list-style-type: none"> • Μεταχειρισμένο μαγειρικό λάδι. • Μερικές κατηγορίες ζωικών λιπών. |

1.2.2 Μείωση Εκπομπών Αερίων Θερμοκηπίου

Η Οδηγία για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (RED) όριζε ότι τα βιοκαύσιμα μπορούν να καταμετρηθούν στους στόχους της ΕΕ ή/και των κρατών μελών μόνο εάν πληρούν τις ελάχιστες απαιτήσεις μείωσης των αερίων θερμοκηπίου (GHG) που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2 (No & Complex, n.d.).

Πίνακας 2: Ελάχιστες % μειώσεις εκπομπών GHG κάθε βιοκαυσίμου κατά RED σε σύγκριση με το αντίστοιχο ορυκτό καύσιμο (No & Complex, n.d.).

| <u>Χρονολογία</u> | <u>Ελάχιστες % μειώσεις εκπομπών GHG κάθε βιοκαυσίμου κατά RED σε σύγκριση με το αντίστοιχο ορυκτό καύσιμο.</u> |
|-------------------|---|
| 2009-2017 | 35% |

| | |
|------------------------|--|
| 2018 και έπειτα | 50% για βιοκαύσιμα που παράγονται σε επιχειρήσεις που ξεκίνησαν την παραγωγή στις 5 Οκτωβρίου 2015 ή πριν. |
| | 60% για βιοκαύσιμα που παράγονται σε επιχειρήσεις που ξεκίνησαν την παραγωγή μετά τις 5 Οκτωβρίου 2015. |

Η Οδηγία για την ποιότητα των καυσίμων (FQD, Fuel Quality Directive) (οδηγία 2009/30/EK) συμπλήρωσε την RED και αντικατοπτρίζοντας μέρος του περιεχομένου της, όπως τα κριτήρια βιωσιμότητας. Μια βασική απαίτηση στο άρθρο 7α της FQD είναι ότι όλοι οι προμηθευτές καυσίμων πρέπει να πληρούν 6% μείωση των εκπομπών GHG έως το 2020 σε όλες τις κατηγορίες καυσίμων που παρέχονται στην αγορά. Αυτό έχει σχεδιαστεί για να συνάδει με τον στόχο ελάχιστης χρήσης του 10% για τα βιοκαύσιμα και να μετατοπίσει τη ζήτηση προς τα βιοκαύσιμα με υψηλότερη εξοικονόμηση αερίων του θερμοκηπίου. Επιπρόσθετα, η FQD περιορίζει τα μείγματα αιθανόλης στο 10% ή λιγότερο όταν χρησιμοποιείται η αιθανόλη ως οξυγονούχο, και θέτει όρια στην περιεκτικότητα του βιοντίζελ σε φοινικέλαιο και σογιέλαιο. Η Επιτροπή δεν σκοπεύει να επεκτείνει τον στόχο μείωσης των αερίων του θερμοκηπίου πέραν του 2020. Αντίθετα, εξέτασε το θέμα της απαλλαγής από τις ανθρακούχα καύσιμα για τις μεταφορές μετά το 2020 στην RED II (No & Complex, n.d.).

Η RED II εισάγει νέα κριτήρια εκπομπών GHG με τα οποία πρέπει να συμμορφώνονται τα βιοκαύσιμα που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές για να συνυπολογίζονται στον συνολικό στόχο του 14%. Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή επιτρέπεται να αναθεωρεί και να επικαιροποιεί τις προεπιλεγμένες τιμές των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου όταν οι τεχνολογικές εξελίξεις το καθιστούν απαραίτητο. Οι οικονομικοί φορείς έχουν την επιλογή είτε να χρησιμοποιήσουν προεπιλεγμένες τιμές έντασης GHG που παρέχονται στην RED II είτε να υπολογίσουν τις πραγματικές τιμές για την πορεία τους (No & Complex, n.d.).

Πίνακας 3: Όρια εξοικονόμησης αερίων θερμοκηπίου στην RED II (No & Complex, n.d.).

| Χρονολογία έναρξης λειτουργίας εγκαταστάσεων | Βιοκαύσιμα μεταφοράς | Ανανεώσιμα καύσιμα μεταφοράς μη βιολογικής προέλευσης | Ηλεκτρισμός, θέρμανση και ψύξη |
|--|----------------------|---|--------------------------------|
| Πριν τον Οκτώβριο του 2015 | 50% | - | - |
| Μετά τον Οκτώβριο του 2015 | 60% | - | - |
| Μετά τον Ιανουάριο του 2021 | 65% | 70% | 70% |
| Μετά τον Ιανουάριο του 2026 | 65% | 70% | 80% |

1.2.3 Εντολές για την Ελλάδα

Προκειμένου να παρέχεται το πλαίσιο, οι τρέχουσες, οι περασμένες και οι μελλοντικές εντολές παρατίθενται παρακάτω για την Ελλάδα. Οι εντολές που βασίζονται στο ενεργειακό περιεχόμενο εκφράζονται σε % cal (No & Complex, n.d.).

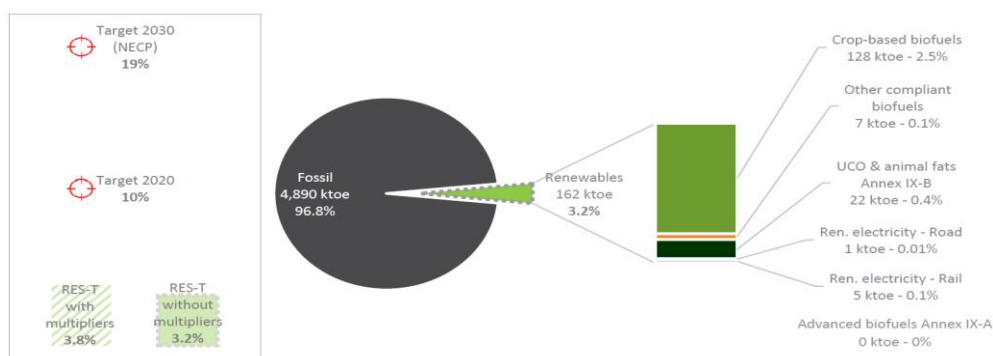
Πίνακας 4: Οι τρέχουσες, περασμένες και μελλοντικές εντολές για την Ελλάδα, βασισμένες στο ενεργειακό περιεχόμενο εκφραζόμενες σε % cal (No & Complex, n.d.).

| | Συνολικό ποσοστό (%) | Βιοντίζελ (% cal) | Βιοαιθανόλη (% cal) | Διπλή μέτρηση |
|-----------------|----------------------|-------------------|---------------------|---------------|
| 2014-2016 | 5,75 | 5,75 | - | Όχι |
| 2017-2018 | 7,00 | 7,00 | - | |
| 2019 | | | 1,00 | |
| 2020 και έπειτα | 10,00 | | 3,30 | |

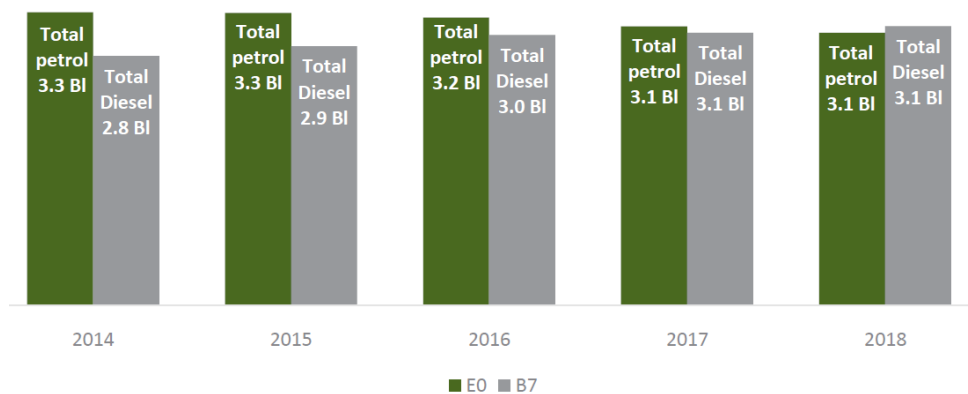
Το 2012 η απόφαση 4062 (ΦΕΚ 70/Α/30.3.2012) εναρμόνισε την ελληνική νομοθεσία με την Οδηγία 2009/28/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Επιτροπής. Ως αποτέλεσμα, η αυξημένη εντολή 10% το 2020 μπορεί να εκπληρωθεί είτε από την εγχώρια παραγωγή είτε από εισαγωγές (No & Complex, n.d.).

Ο νόμος 3054/2002 και οι τροποποιήσεις του ορίζουν ότι οι παραγωγοί και οι διανομείς βενζίνης και ντίζελ πρέπει να συνδυάζουν τα καύσιμα τους με μια ορισμένη ποσότητα («ποσόστωση») βιοκαυσίμων. Η ποσόστωση προσδιορίζεται στο «σύστημα διανομής», το οποίο αναθεωρείται κάθε χρόνο και ορίζεται στο 7% για το 2019 και το 2020. Αυτό μεταφράζεται σε 133 εκατομμύρια λίτρα για το 2020 και 110 εκατομμύρια λίτρα για το 2021 (No & Complex, n.d.).

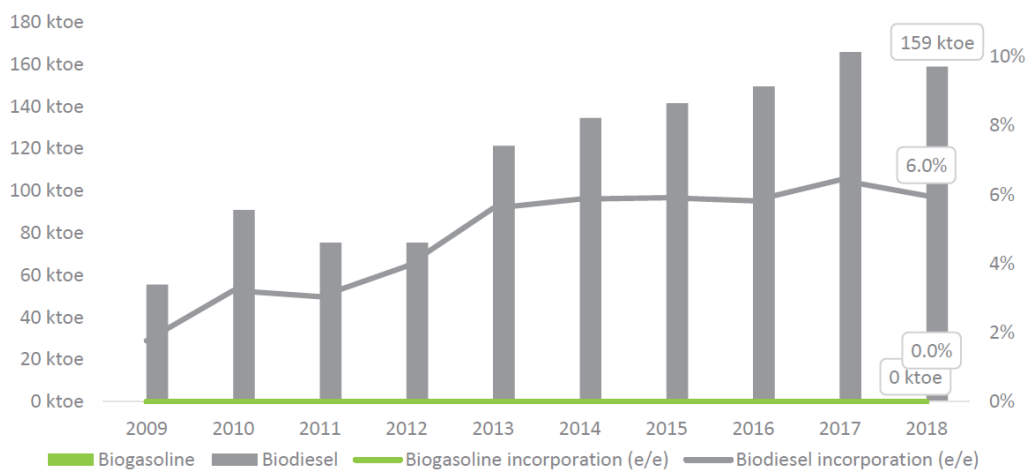
Η Ελλάδα σχεδιάζει να αυξήσει το Μερίδιο Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας στις μεταφορές στο 19% το 2030 με τα βιοκαύσιμα να αντιπροσωπεύουν το 80% του Μεριδίου Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας ή περίπου 371 ktoe (thousand tonnes of oil equivalent) (έναντι των 157 ktoe το 2018) (ePure, 2020).



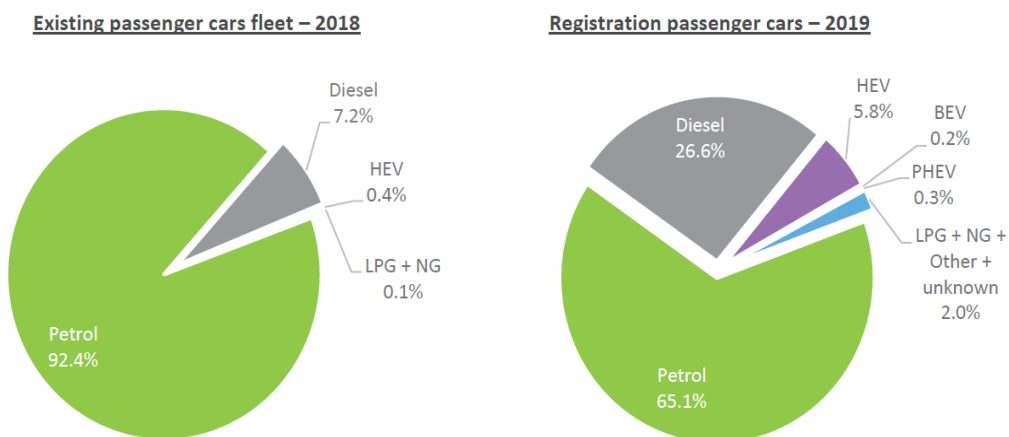
Εικόνα 1: Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στις μεταφορές το 2018 (ePure, 2020).



Εικόνα 2: Αγορά καυσίμων (ePure, 2020).



Εικόνα 3: Κατανάλωση βιοκαυσίμων και η ενσωμάτωσή τους στην ενέργεια (ePure, 2020).



Εικόνα 4: Αγορά οχημάτων (ePure, 2020).

1.3 Νομοθετικό Πλαίσιο για Στερεά Απόβλητα

Στις 23 Φεβρουαρίου το 2018, η Ευρωπαϊκή Ένωση ενέκρινε τις τέσσερις νομοθετικές προτάσεις της δέσμης για τα απόβλητα που φιλοδοξούν να οδηγήσουν σε περισσότερη ανακύκλωση απορριμμάτων και να συμβάλουν στη δημιουργία μιας κυκλικής οικονομίας. Οι συμφωνίες θεσπίζουν δεσμευτικούς στόχους μείωσης των αποβλήτων και ενημερωμένους κανόνες για τη μείωση της παραγωγής αποβλήτων, τη διασφάλιση καλύτερου ελέγχου της διαχείρισης των αποβλήτων, την ενθάρρυνση της επαναχρησιμοποίησης προϊόντων και τη βελτίωση της ανακύκλωσης σε όλες τις χώρες της ΕΕ (Brief & Platform, 2020).



Εικόνα 5: Στόχοι της Ευρωπαϊκής Ένωσης από το 2025 μέχρι το 2035.

1.3.1 Η Οδηγία – Πλαίσιο για τα Απόβλητα

Ακολουθώντας την αναθεωρημένη οδηγία-πλαίσιο για τα απόβλητα, τα ευρωπαϊκά νοικοκυριά και οι επιχειρήσεις θα πρέπει να ανακυκλώνουν τουλάχιστον το 55% των αστικών απορριμμάτων τους έως το 2025 και να φτάσουν το 65% το 2035. Θα εφαρμοστούν αυστηρότεροι κανόνες για να εξασφαλιστεί η χωριστή συλλογή πρόσθετων ρών αποβλήτων, μεταξύ των οποίων θα είναι όλα τα βιολογικά απόβλητα (έως το 2023) και τα χρησιμοποιημένα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα (έως το 2025) (Brief & Platform, 2020).

1.3.2 Οδηγία για τα Απορρίμματα Συσκευασίας

Μια ειδική οδηγία στον τομέα των συσκευασιών απαιτεί από τις κυβερνήσεις να διασφαλίσουν ότι το 70% των συσκευασιών προϊόντων θα ανακυκλώνεται έως το 2030. Το ποσοστό είναι διαφορετικό για μεμονωμένα υλικά συσκευασίας: 30% για το ξύλο, 55% για το πλαστικό, 75% για το γυαλί και 85% για το χαρτί πρέπει να διασφαλίσουν ότι ο ενδιάμεσος συνολικός στόχος του 65% θα επιτευχθεί έως το τέλος του 2025. Τα εκτεταμένα συστήματα ευθύνης του παραγωγού θα καταστούν υποχρεωτικά για όλες τις συσκευασίες έως το τέλος του 2024 (Brief & Platform, 2020).

1.3.3 Οδηγία για τους ΧΥΤΑ

Λιγότερο από το 10% των απορριμμάτων θα μπορεί να πάει σε χώρους υγειονομικής ταφής έως το 2035. Επί του παρόντος, ο μέσος όρος της ΕΕ28 είναι 28% με τις πολύ μικτές πραγματικότητες στις χώρες Εσθονία, Ελλάδα, Κροατία, Λετονία, Μάλτα, Ρουμανία και Σλοβακία να εξασφαλίζουν πενταετή παράταση, υπό την προϋπόθεση ότι θα μειώσουν το επίπεδο των αστικών απορριμμάτων που πηγαίνουν σε χώρους υγειονομικής ταφής κάτω από το ένα τέταρτο έως το 2025. Η Επιτροπή θα εξετάσει στη συνέχεια, έως το 2024, τον καθορισμό ποσοτικού στόχου κατά κεφαλήν για την υγειονομική ταφή (Brief & Platform, 2020).

1.3.4 Νέα Εναρμονισμένη Μεθοδολογία της ΕΕ για την Καταμέτρηση των Ποσοστών Ανακύκλωσης για τα Αστικά Απόβλητα

Έχει επιβληθεί σε όλα τα κράτη μέλη από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή μια εναρμονισμένη μεθοδολογία μέτρησης των ποσοστών ανακύκλωσης των αστικών απορριμμάτων. Η μεθοδολογία επιτρέπει μόνο σε εκείνα τα υλικά να συνυπολογίζονται στους στόχους ανακύκλωσης που δεν υποβάλλονται σε περαιτέρω επεξεργασία πριν εισέλθουν σε μια διαδικασία ανακύκλωσης, όπως για παράδειγμα μια διαδικασία πολτοποίησης ή μια διαδικασία εξώθησης. Έτσι προκύπτει ότι, τα ποσοστά ανακύκλωσης δεν καθορίζονται πλέον σύμφωνα με τις ποσότητες που συλλέγονται για ανακύκλωση, αλλά με βάση την ποσότητα των απορριμμάτων που εκ των πραγμάτων εισέρχονται απευθείας στις διαδικασίες ανακύκλωσης ως δευτερεύουσα πρώτη ύλη. Αυτός ο νέος τρόπος καταμέτρησης θα θέσει στις χώρες αρκετές ποσοστιαίες μονάδες στις επιδόσεις τους στην ανακύκλωση και θα καταστήσει την επίτευξη των νέων στόχων τους ακόμη πιο φιλόδοξη (Brief & Platform, 2020).

2. Βιοκαύσιμα

2.1 Εισαγωγή

Στην αυγή των πρώτων πολιτισμών, οι άνθρωποι χρησιμοποιούσαν συνήθως το ξύλο και το άχυρο ως καύσιμα. Εν συνεχεία αυτά τα φυσικά καύσιμα αντικαταστάθηκαν από ορυκτά καύσιμα (Priya et al., 2022). Στην παρούσα χρονική περίοδο η κύρια πηγή ενέργειας και χημικών παγκοσμίως είναι το πετρέλαιο, με τρέχουσα ζήτηση περίπου 12 εκατομμυρίων τόνων την ημέρα (The Royal Society, 2008) και με πρόβλεψη να αυξηθεί στους 16 εκατομμύρια τόνους ημερησίως έως το 2030. Πάρα τα αυτά, στη σημερινή εποχή έχει αποδειχθεί επιστημονικά ότι οι παρατηρούμενες τάσεις στην υπερθέρμανση του πλανήτη προκαλούνται από την καύση ορυκτών καυσίμων και τις ανθρωπογενείς εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου (GHG, Greenhouse Gases) συμπεριλαμβανομένου του υποξειδίου του αζώτου (N_2O) και ιδιαίτερα του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) και του μεθανίου (CH_4) (IPCC, 2007). Για αυτό τον λόγο διερευνώνται διάφορες εναλλακτικές λύσεις, συμπεριλαμβανομένης μιας σειράς πηγών χωρίς άνθρακα και ανανεώσιμων πηγών (φωτοβολταϊκά, αιολική και πυρηνική ενέργεια, υδρογόνο), σε μια προσπάθεια αντικατάστασης του φυσικού αερίου, του άνθρακα και του πετρελαίου στον τομέα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Πάρα όλες τις προσπάθειες της επιστημονικής κοινότητας μέχρι σήμερα, δεν έχει βρεθεί η λύση στα μέσα μεταφοράς, η ανάγκη των οποίων ολοένα και αυξάνεται, καθώς οι κυψέλες καυσίμου, τα ηλεκτρικά/υβριδικά αυτοκίνητα και τα αυτοκίνητα με βάση το φυσικό αέριο απέχουν ακόμη πολύ από το να γίνουν κύρια οχήματα (Luque et al., 2008).

Πρόσφατα, νέες τεχνικές και τεχνολογίες αναγέννησης αναπτύχθηκαν για την επαναχρησιμοποίηση των φρέσκων βιοτικών πηγών μετατρέποντάς τις σε στερεά, υγρά και αέρια καύσιμα, τα οποία είναι γνωστά ως βιοκαύσιμα (Priya et al., 2022). Έτσι, αυτά τα καύσιμα γεωργικής προέλευσης, συμπεριλαμβανομένου του βιοντίζελ και της βιοαιθανόλης, εμφανίστηκαν ως πραγματική εναλλακτική λύση στη χρήση της βενζίνης και του συμβατικού ντίζελ στις μεταφορές. Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί μια εκθετική αύξηση στην κατανάλωση τέτοιων βιοκαυσίμων (Διάγραμμα 1) (Luque et al., 2008).

Τα βιοκαύσιμα είναι τα άφθαρτα καύσιμα που προέρχονται από άφθονες οργανικές πηγές που ονομάζονται βιομάζα. Περιλαμβάνει ευρεία ποικιλία φυτών και απορριμμάτων, όπως αγροδοασοκομία, υπολείμματα γεωργίας, απόβλητα και λύματα από τη βιομηχανία χαρτοποιίας, απόβλητα από εργοστάσια (όπως ξύλο) και απόβλητα που αποσυντίθενται (όπως ανθρώπινα απόβλητα, λύματα, κοπριά και βρώσιμα έλαια). Τα βιοκαύσιμα εξάγονται από ορισμένες ειδικές καλλιέργειες. Τα φυτά αυτά καλλιεργούνται για την παραγωγή ενέργειας και την εξόρυξη καυσίμων. Αυτές οι καλλιέργειες ονομάζονται ενεργειακές καλλιέργειες και μερικά από αυτά τα φυτά είναι τα φύκη, τα μικροφύκη και τα φύκια (IPCC, 2007, Priya et al., 2022).

Ιδιαίτερα πρόσφατα, η παγκόσμια βιομηχανική ανάπτυξη, προκάλεσε εξάντληση των ορυκτών καυσίμων ή των μη ανανεώσιμων αποθεμάτων που δηλώνουν κρίσιμους προβληματισμούς σχετικά με τη βιωσιμότητα (Hay, 2016). Η χρήση του βιοκαυσίμου ως

εναλλακτική λύση στα ορυκτά καύσιμα ξεκίνησε από το 1900 όταν ο Δρ. Ρούντολφ Ντίζελ εφευρέτης της μηχανής ντίζελ χρησιμοποίησε φυτικό έλαιο (φυσικέλαιο) σε μηχανή συμπίεσης (Priya et al., 2022).

Η τεχνολογία παραγωγής βιοκαυσίμων βελτιώνεται μέρα με τη μέρα. Αυτό αυξάνει την παραγωγή βιοκαυσίμων που εγείρει πολλά ζητήματα. Το βασικότερο πρόβλημα είναι ότι η παραγωγή βιοκαυσίμων έχει ανάγκη από περισσότερη ενέργεια από την παραγωγή ορυκτών καυσίμων. Για τον λόγο αυτόν κάποιοι λένε ότι η παραγωγή βιοκαυσίμων δεν είναι καλή επιλογή. Παρά τα αυτά, αυτό που πραγματικά ισχύει είναι ότι η παραγωγή βιοκαυσίμου απαιτεί περισσότερη ενέργεια, αλλά παρέχει επίσης 30% περισσότερη ενέργεια από την ενέργεια που χρησιμοποιείται στην παραγωγή του. Το κόστος παραγωγής των βιοκαυσίμων μειώνεται λόγω της προόδου στις σύγχρονες (Priya et al., 2022).

2.2 Βιοκαύσιμα

Τα βιοκαύσιμα ή καύσιμα γεωργικής προέλευσης (Luque et al., 2008) ή βιοανανεώσιμα καύσιμα αναφέρονται στα στερεά, υγρά ή αέρια καύσιμα (Demirbas et al., 2011) που παράγονται από οργανική ύλη (γνωστή και ως βιομάζα). Τα πιο κοινά βιοκαύσιμα είναι το βιοντίζελ και οι βιοαλκοόλες, συμπεριλαμβανομένης της βιοιθανόλης και της βιοβουτανόλης (ονομάζεται επίσης βιοβενζίνη) (Luque et al., 2008). Τα υγρά και τα αέρια βιοκαύσιμα έχουν γίνει πιο ελκυστικά πρόσφατα λόγω των περιβαλλοντικών πλεονεκτημάτων τους. Τα βιοκαύσιμα είναι μη ρυπογόνα, τοπικά διαθέσιμα, προσβάσιμα, βιώσιμα και αξιόπιστα καύσιμα που λαμβάνονται από ανανεώσιμες πηγές. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιοκαύσιμα έχει βρεθεί ότι είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος στο πλησιέστερο μέλλον (Demirbas et al., 2009).

Μερικοί λόγοι που τα βιοκαύσιμα θεωρούνται ως προσιτές τεχνολογίες τόσο από τις αναπτυσσόμενες όσο και από τις βιομηχανικές χώρες, περιλαμβάνουν λόγους ενεργειακής ασφάλειας, περιβαλλοντικές ανησυχίες, εξοικονόμηση και κοινωνικοοικονομικά ζητήματα που σχετίζονται με τους αγροτικούς τομείς όλων των χωρών του κόσμου. Πρόσφατα πολλές μελέτες έχουν διερευνήσει τις οικονομικές και περιβαλλοντικές επιπτώσεις των βιοκαυσίμων, ιδιαίτερα της βιοιθανόλης, του βιοντίζελ, του βιοαερίου και του βιοϋδρογόνου (Demirbas et al., 2011).

2.2.1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Βιοκαυσίμων

Υπάρχουν πολλά τεχνικά, φυσικά, οικονομικά και κοινωνικά εμπόδια για την παραγωγή και τις χρήσεις βιοκαυσίμων (Priya et al., 2022).

Συνοψίζοντας τους κύριους λόγους για την προώθηση των βιοκαυσίμων:

1. Τα βιοκαύσιμα παράγουν υψηλά ποσοστά ενέργειας και είναι οικονομικά αποδοτικά, με υψηλή απόδοση (Priya et al., 2022). Έτσι τα βιοκαύσιμα μπορούν να βελτιώσουν την ενεργειακή ανεξαρτησία και ασφάλεια (Luque et al., 2008).
2. Οι εκπομπές CO₂ είναι πολύ λιγότερες κατά την καύση βιοκαυσίμων, επομένως είναι φιλικά προς το περιβάλλον (Priya et al., 2022) (μετριασμός της κλιματικής αλλαγής

(Luque et al., 2008)). Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή βιοκαυσίμων καταναλώνει σχεδόν ίση ποσότητα CO₂ από το περιβάλλον που απελευθερώνεται κατά τη χρήση του βιοκαυσίμου (Priya et al., 2022).

3. Ορισμένα βιοκαύσιμα είναι μη τοξικά από τη φύση τους και μπορούν να αποθηκευτούν εύκολα.
4. Τα βιοκαύσιμα είναι σχετικά λιγότερο εύφλεκτα από τα ορυκτά καύσιμα (Priya et al., 2022).
5. Τα βιοκαύσιμα είναι βιοαποδομήσιμα και βιώσιμα.
6. Οικονομικά, τα βιοκαύσιμα συμβάλλουν στη σταθεροποίηση των τιμών της ενέργειας, στη διατήρηση συναλλάγματος και στη δημιουργία θέσεων εργασίας σε μακροοικονομικό επίπεδο.
7. Η οικιακή χρήση βιοκαυσίμων δεν προκαλεί απειλητικές για τη ζωή καταστάσεις υγείας, σε αντίθεση με τα ορυκτά καύσιμα (Awogbemi et al., 2021).
8. Τα βιοκαύσιμα μπορούν να βοηθήσουν στην αύξηση του αγροτικού εισοδήματος και να συμβάλουν στην αγροτική ανάπτυξη. Με μια αναπτυσσόμενη αγορά βιοκαυσίμων, πολλές χώρες θα είναι σε θέση να καλλιεργούν περισσότερα είδη καλλιεργειών για να καλύψουν εθνικές ή ξένες απαιτήσεις για ενεργειακές καλλιέργειες. Οι παραδοσιακά υποβαθμισμένες αγροτικές περιοχές θα μπορούσαν να βιώσουν μια αναγέννηση μέσω της εφαρμογής βιοκαυσίμων και βιοδιυλιστηρίων (Pimentel et al., 2005).

Αντιστοίχως, ορισμένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα των βιοκαυσίμων είναι τα ακόλουθα:

1. Απαιτείται μεγάλη έκταση καλλιέργειας τροφίμων γεγονός που εγείρει ορισμένες ανησυχίες σχετικά με τις συγκρούσεις καυσίμων έναντι τροφίμων (Bringezu, 2009).
2. Τα βιοκαύσιμα είναι πιο ακριβά από τα ορυκτά καύσιμα (Priya et al., 2022). Έχουν υψηλό αρχικό κόστος παραγωγής και αποθήκευσης και αυτό μπορεί να λειτουργήσει αποτρεπτικά για τους πιθανούς παραγωγούς και χρήστες.
3. Υπάρχουν βάσιμες ανησυχίες ότι η αυξημένη ζήτηση για βιοκαύσιμα θα αυξήσει το κόστος των σχετικών γεωργικών και ξυλωδών πρώτων υλών, καθώς και άλλων πρώτων υλών.
4. Η παραγωγή βιοκαυσίμων απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας.
5. Ορισμένα βιοκαύσιμα μπορεί να καταστρέψουν το περιβάλλον από καουτσούκ και τις στεγανοποιήσεις στο θάλαμο του κινητήρα.

6. Η διανομή και η προμήθεια των παραγόμενων βιοκαυσίμων δεν είναι εύκολη. Απαιτεί προηγμένο σύστημα εφοδιαστικής αλυσίδας (Priya et al., 2022).

Παρά τα προαναφερθέντα εμπόδια, τα βιοκαύσιμα είναι μια καθαρή, βιώσιμη και οικονομικά προσιτή επιλογή ενεργειακού πόρου που μπορεί να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα και να σώσει την ανθρωπότητα από την επικείμενη περιβαλλοντική καταστροφή. Η προσαρμογή των βιοκαυσίμων ως βιώσιμων καυσίμων σε διάφορους τομείς της οικονομίας είναι μία από τις στρατηγικές για τη μείωση του CO₂ και τον μετριασμό του άνθρακα (Mandley et al., 2020, Awogbemi et al., 2021).

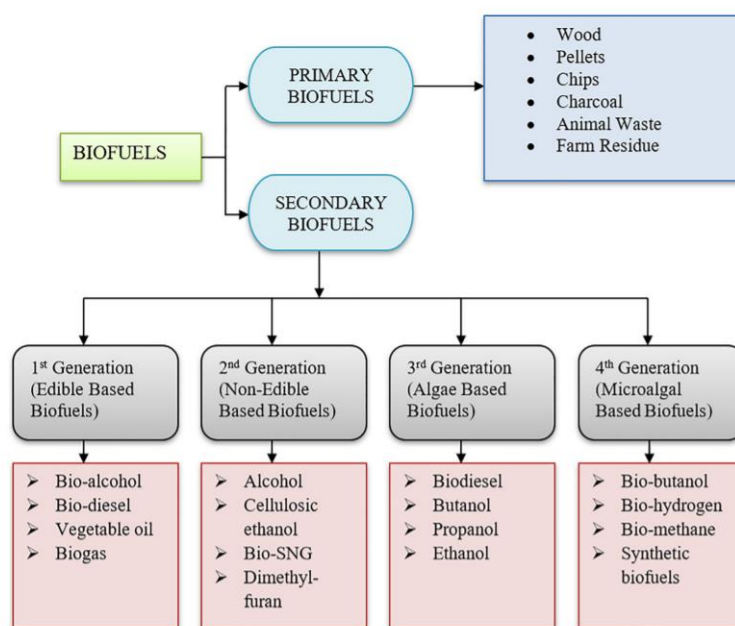
2.3 Είδη Βιοκαυσίμων

Με βάση τη φυσική κατάσταση, τα βιοκαύσιμα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: τα στερεά, τα υγρά και τα αέρια. Πιο αναλυτικά:

- ❖ Στερεά βιοκαύσιμα: Γενικά, οποιοδήποτε στερεό υλικό βιομάζας μπορεί να περιγραφεί ως στερεό βιοκαύσιμο. Στερεά βιομάζα είναι κυρίως οποιαδήποτε στερεή πρώτη ύλη που μπορεί να μετατραπεί σε βιοκαύσιμο. Παραδείγματα τέτοιας στερεάς βιομάζας περιλαμβάνουν τη λιγνοκυτταρινική βιομάζα και διάφορους τύπους στερεών αποβλήτων (Chua et al., 2020). Στην ιδανική περίπτωση, κάθε μία από αυτές τις ακατέργαστες στερεές βιομάζες μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας ως στερεό βιοκαύσιμο ή ως πρώτη ύλη για άλλες μορφές παραγωγής βιοκαυσίμων.
- ❖ Υγρά βιοκαύσιμα: Τα υγρά βιοκαύσιμα αναφέρονται σε οποιοδήποτε ανανεώσιμο καύσιμο σε υγρή μορφή. Χρησιμοποιούνται κυρίως ως καύσιμα μεταφορών. Το 2019, η παραγωγή υγρών βιοκαυσίμων αυξήθηκε στα 96 Mtoe (Million Tonnes of Oil Equivalent) από τα 82,31 Mtoe και 8,57 Mtoe που παρήχθησαν το 2016 και το 1990, αντίστοιχα. Αξιοσημείωτα παραδείγματα υγρών βιοκαυσίμων είναι το βιοντίζελ, η βιομεθανόλη, η βιοαιθανόλη, η βιοβουτανόλη, η βιοπροπανόλη και το βιοέλαιο (Moriarty et al., 2019). Μερικά από τα χαρακτηριστικά και τα οφέλη που έχουν κλιμακώσει την έρευνα και βοήθησαν στη διάδοση της εφαρμογής των υγρών βιοκαυσίμων περιλαμβάνουν τα ακόλουθα (Demain et al., 2013): (i) η υψηλή τους καύση, (ii) είναι ασφαλέστερα και εύκολα στην αποθήκευση, (iii) είναι εύκολο να μεταφερθούν με αγωγούς, (iv) είναι ασφαλέστερα στη μεταφορά σε σύγκριση με τη βενζίνη, (v) είναι σχετικά φθηνά, (vi) έχουν υψηλή αναλογία ενέργειας προς μάζα, (vii) σταθερότητα αποθήκευσης και (viii) είναι μη εκρηκτικά.
- ❖ Αέρια βιοκαύσιμα: Το βιοαέριο/βιομεθάνιο, το βιοϋδρογόνο και το biosyngas είναι τα συνηθέστερα παραδείγματα αερίων βιοκαυσίμων. Έχουν μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων των χρήσεων θερμικής, μεταφοράς και θερμότητας και παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Με τα χρόνια, τα αέρια βιοκαύσιμα έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί εκτενώς λόγω των πολλών πλεονεκτημάτων που προκύπτουν από αυτά, τα οποία περιλαμβάνουν: (i) υψηλότερη δραστηριότητα, (ii) δημιουργία λιγότερων αποβλήτων όταν εφαρμόζονται, (iii) απαιτούνται λιγότερα οξειδωτικά, (iv) η απλότητα των αντιδραστήρων και (v) η ευκολία ελέγχου τους (Awogbemi et al., 2021).

2.4 Είδη Βιοκαυσίμων

Στο παρόν υπάρχει σχετικά υψηλή αποδοχή από το ευρύ κοινό, τις κυβερνήσεις, τους παραγωγούς και μέρος των γεωργικών τομέων για την προώθηση της επέκτασης των βιοκαυσίμων στην κοινωνία σε μια προσπάθεια στρέψης από τη βιομηχανία που βασίζεται στη βενζίνη (τα τελευταία 50 χρόνια τουλάχιστον) σε μια βιομηχανία και κοινωνία που βασίζεται στη βιομάζα που μπορεί να εγγυηθεί έναν πιο ασφαλή ενεργειακό εφοδιασμό. Από αυτή την άποψη, μεγάλο μέρος της εργασίας που πραγματοποιήθηκε τα τελευταία χρόνια έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη διαφόρων μεθοδολογιών για την παραγωγή βιοκαυσίμων για τα μέσα μεταφοράς. Υπάρχουν αρκετοί σημαντικοί παράγοντες που πρέπει να λάβει κανείς υπόψη για την επιτυχή εφαρμογή των βιοκαυσίμων στην κοινωνία (Luque et al., 2008). Τα βιοκαύσιμα ταξινομούνται σε πρώτη, δεύτερη, τρίτη και τέταρτη γενιά με βάση τις πηγές που προέρχονται και την παραγωγή τους όπως φαίνεται στην Εικόνα 6. Πολλοί ερευνητές έχουν εργαστεί και στις τέσσερις γενιές με έμφαση στους πόρους και την παραγωγή διάφορων βιοϋλικών (Priya et al., 2022).



Εικόνα 6: Είδη βιοκαυσίμων και οι γενιές τους (Priya et al., 2022).

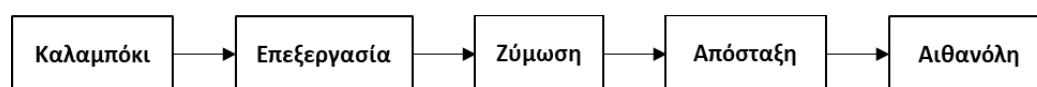
Ο Πίνακας 5 δείχνει την ταξινόμηση των ανανεώσιμων βιοκαυσίμων με βάση τις τεχνολογίες παραγωγής τους (Demirbas et al., 2011).

Πίνακας 5: Ταξινόμηση βιοκαυσίμων με βάση την τεχνολογία παραγωγής τους (Demirbas et al., 2011).

| Γενιά | Πρώτη ύλη | Παράδειγμα |
|-----------------------------------|--|---|
| Βιοκαύσιμα 1 ^{ης} γενιάς | Ζάχαρη, άμυλο, φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη | Βιοαλκοόλες, φυτικά έλαια, βιοντίζελ, βιοαέριο |
| Βιοκαύσιμα 2 ^{ης} γενιάς | Μη διατροφικές καλλιέργειες, άχυρο σίτου, καλαμπόκι, ξύλο, στερεά απόβλητα, ενεργειακή καλλιέργεια | Βιοαλκοόλες, βιοέλαιο, βιοϋδρογόνο, ντίζελ από ξύλο |
| Βιοκαύσιμα 3 ^{ης} γενιάς | Φύκη | Φυτικό έλαιο, βιοντίζελ |
| Βιοκαύσιμα 4 ^{ης} γενιάς | Φυτικό έλαιο, βιοντίζελ | Βιοβενζίνη |

2.4.1 Βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς (First generation biofuels, FGBs)

Ο ορός βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς αναφέρονται σε βιοκαύσιμα που παράγονται από άμεσα διαθέσιμες ενεργειακές καλλιέργειες, συμπεριλαμβανομένων των καλλιεργειών ζάχαρης, αμύλου (Luque et al., 2008) και φυτικών ή ζωικών ελαίων (Demirbas et al., 2011) (βρώσιμες πρώτες ύλες) με τη χρήση συμβατικών τεχνολογιών (Luque et al., 2008). Τα κυριότερα αποθέματα τροφοδοσίας για την παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς είναι το κραμβέλαιο, το σογιέλαιο, το φοινικέλαιο, το ηλιέλαιο, το καλαμπόκι, το ζαχαροκάλαμο, το σιτάρι και τα ζαχαρότευτλα. Τα έλαια που εξάγονται από την πρώτη ύλη μετατρέπονται σε βιοντίζελ μέσω της διαδικασίας μετεστεροποίησης ενώ η αιθανόλη, μια μορφή βιοαλκοόλης, παράγεται με άμεση ζύμωση από την κυτταρίνη ιμικτυαρίνη και γλυκόζη που περιέχεται στο καλαμπόκι, το ζαχαροκάλαμο κ.λπ. Μια σχηματική απεικόνιση της παραγωγής αιθανόλης από καλαμπόκι φαίνεται στην Εικόνα 7 (Awogbemi et al., 2021). Αξίζει να σημειωθεί ότι η τεχνολογία παραγωγής για τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς είναι πολύ περίπλοκη (Priya et al., 2022).



Εικόνα 7: Σχηματική απεικόνιση της παραγωγής αιθανόλης από πρώτης γενιάς πρώτη ύλη.

Τα συνηθέστερα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς είναι το βιοντίζελ και η βιοαιθανόλη. Μερικά άλλα βιοκαύσιμα αυτής της κατηγορίας είναι τα βιοκαύσιμα που ενσωματώνουν γλυκερίνη, τα βιοκαύσιμα από καταλυτική πυρόλυση, η βιοβουτανόλη και το 2,5-διμεθυλφουράνιο (DMF, Dimethylfuran). Για την ομαδοποίηση των βιοκαυσίμων λαμβάνεται κυρίως υπόψιν η τεχνολογία παρασκευής τους, δηλαδή τη χημική, τη θερμοχημική και τη βιολογική μετατροπή (Luque et al., 2008).

Προοπτικές για βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς

Μπορούν να εξαχθούν διάφορα ενδιαφέροντα συμπεράσματα από τη χρήση βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς. Το βιοντίζελ, η βιοαιθανόλη και ειδικά η βιοβουτανόλη έχουν πολλά πλεονεκτήματα ως υποκατάστατα βενζίνης-καυσίμου αλλά και σημαντικά μειονεκτήματα (Luque et al., 2008).

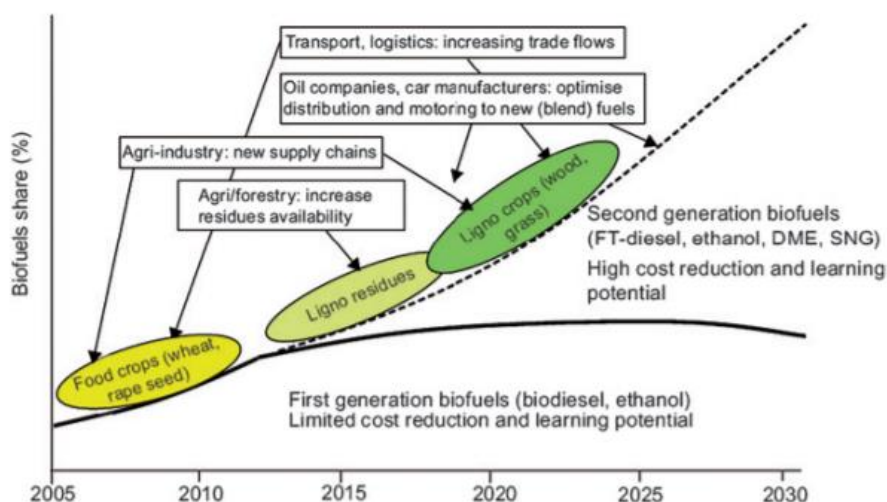
Εξαιτίας του χαμηλού κόστους παραγωγής, της καλής αναλογίας κόστους/απόδοσης και μεγάλου αριθμού υδατανθράκων σε μορφή αμύλου ή σακχαρόζης στο καλαμπόκι και το ζαχαροκάλαμο, η χρήση αυτών των πρώτων υλών έχει κερδίσει βιομηχανικό έδαφος (Awogbemi et al., 2021). Το κύριο μέλημα που σχετίζεται με την παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς προέρχεται από το γεγονός ότι η συμβατική διαδικασία παραγωγής βιοκαυσίμων περιλαμβάνει γενικά τη χρήση καλλιεργειών «τροφίμων». Αυτό το ζήτημα έχει υπάρξει έναυσμα πολλων διαμάχων σε έναν κόσμο όπου η περιορισμένη έκταση καλλιεργήσιμης γης και αποθεμάτων σιτηρών θα συμβάλει στην εκτίναξη των τιμών των τροφίμων εάν συνεχίσουν να χρησιμοποιούνται εκτενώς τέτοιες καλλιέργειες τροφίμων για την παραγωγή βιοκαυσίμων (Luque et al., 2008). Επιπλέον, η αποψίλωση των δασών, η εκμετάλλευση των φυσικών οικοσυστημάτων, η καύση θάμνων, οι δραστικές αλλαγές στο οικοσύστημα ως αποτέλεσμα των αυξημένων γεωργικών δραστηριοτήτων, η συζήτηση για τα τρόφιμα εναντίον της ενέργειας και οι αυξήσεις στις τιμές των βρώσιμων ελαίων που χρησιμοποιούνται για το βιοντίζελ είναι σημαντικά μειονεκτήματα της χρήσης αυτής της γενιάς. Τα προϊόντα του FGB δημιουργούν μεγαλύτερο αποτύπωμα άνθρακα σε σύγκριση με άλλες γενιές βιοκαυσίμων. Έτσι, αυτές οι ελλείψεις ώθησαν τους ερευνητές να αναζητήσουν μικροοργανισμούς και άλλες μορφές πρώτης ύλης για να ανταποκριθούν στα αυξανόμενα αιτήματα για βιοντίζελ και αιθανόλη (Senatore et al., 2019).

2.4.2 Βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς (Second generation biofuels, SGBs)

Η παραγωγή των βιοκαυσίμων γίνεται από κυτταρινική ή υδατανθρακική βιομάζα (Priya et al., 2022). Αυτοί οι υδατάνθρακες εξάγονται συνήθως από εναλλακτικές πρώτες ύλες, γενικά μη βρώσιμες πρώτες ύλες (Luque et al., 2008) (π.χ. άχυρο σίτου, καλαμπόκι, ξύλο (Demirbas et al., 2011)), συμπεριλαμβανομένων των απορριμμάτων φυτικών ελαίων και λιπών, μη εδώδιμων καλλιεργειών και πηγών βιομάζας, ή/και τεχνολογίες αρχίζουν να αναπτύσσονται σε μια προσπάθεια να ξεπεραστούν οι μεγάλες ελλείψεις της παραγωγής βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς. Τα βιοκαύσιμα που λαμβάνονται από τέτοιες τεχνολογίες έχουν χαρακτηριστεί ως βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς (Luque et al., 2008) ή αλλιώς προηγμένα βιοκαύσιμα (Demirbas et al., 2011). Θεωρητικά, αυτά μπορούν να λύσουν τα προαναφερθέντα προβλήματα και να παρέχουν μεγαλύτερο μέρος προμήθειας καυσίμου με πιο βιώσιμο τρόπο και πιο λογικές τιμές, με μεγαλύτερα περιβαλλοντικά οφέλη (Εικόνα 8) (Luque et al., 2008).

Οι λιγνοκυτταρινικές βιομάζες υφίστανται πάντα προεπεξεργασία πριν από τη μετατροπή τους. Για το σκοπό αυτό, υιοθετούνται συνήθως τέσσερις διαδικασίες προεπεξεργασίας, δηλαδή η φυσική, η βιολογική, η χημική και η συνδυαστική (φυσικοχημική και βιοχημική). Εκτός από τις διαδικασίες προεπεξεργασίας, άλλες διαδικασίες που εφαρμόζονται για τη μετατροπή της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας σε βιοαιθανόλη περιλαμβάνουν την υδρόλυση,

τη ζύμωση και την απόσταξη (Aditiya et al., 2016). Τα βιοκαύσιμα SGB περιλαμβάνουν κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Η κυτταρίνη και η ημικυτταρίνη είναι πολυσακχαρίτες και μετατρέπονται σε μονομερή σάκχαρα με κλασματοποίηση, ενώ τα μονομερή σάκχαρα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαιθανόλης μέσω μικροβιακής ζύμωσης. Η λιγνίνη είναι ένα πολύπλοκο αρωματικό πολυμερές πολυφαινολών και όχι μόνο σχηματίζει δεσμό μεταξύ ημικυτταρίνης και κυτταρίνης, αλλά λειτουργεί και ως εμπόδιο στη σακχαροποίηση της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης (Awogbemi et al., 2021).



Εικόνα 8: Χάρτης των πιθανών οδών ανάπτυξης για βιοκαύσιμα πρώτης και δεύτερης γενιάς, συμπεριλαμβανομένων των επιπτώσεων για τις διαφορετικές αγορές (Luque et al., 2008).

Παρόλη την συνεχής και εκθετική πρόοδο της τεχνολογίας τα τελευταία χρόνια. Η πλειονότητα των τεχνολογιών επεξεργασίας βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς δεν είναι ακόμη διαθέσιμη σε πλήρως εμπορική κλίμακα, επομένως τα βιοκαύσιμα αναμένεται να εισέλθουν στην αγορά μέσα σε λίγα χρόνια. Παρομοίως με αυτά των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς, τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς παρασκευάζονται με χημική, βιολογική και θερμοχημική μετατροπή (Luque et al., 2008).

Προοπτικές για βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς

Η παραγωγή βιοκαυσίμων από βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς από μη βρώσιμες πρώτες ύλες έχει ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά. Οι μη εδώδιμες καλλιέργειες μπορούν να καλλιεργηθούν σε εναλλακτικές εκτάσεις, συμπεριλαμβανομένων των λεγόμενων «άχρηστων περιοχών», των τροπικών ζωνών ή ακόμη και των άνυδρων περιοχών, καθώς είναι πιο πιθανό να πολλαπλασιαστούν σε σχετικά ακραίες συνθήκες (π.χ. πανούκλες και ξηρά περιβάλλοντα) με χαμηλή εισροή λιπασμάτων. Πολλές από τις πρώτες ύλες βιομάζας είναι επίσης καλλιέργειες αυτοσποράς (δεν χρειάζεται να φυτευτούν και να επανασποριστούν μετά τη συγκομιδή) και απαιτούν ελάχιστη ή σχεδόν καθόλου εισαγωγή λιπάσματος. Αυτές οι προσεγγίσεις μπορούν

επομένως να εφαρμοστούν σε «περιθωριακές εκτάσεις» όπου το έδαφος δεν μπορεί/δεν πρέπει να υποστηρίξει καλλιέργειες τροφίμων. Με αυτόν τον τρόπο, δεν θα επηρεάσουν τη γη που είναι αφιερωμένη σε καλλιέργειες τροφίμων (Luque et al., 2008).

Παρα τα αυτά, οι διαθέσιμες τεχνολογίες για την πλειονότητα των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς είναι ακόμη σε αρχικό στάδιο και χρειάζονται σημαντικές εξελίξεις για να μπορέσουν να διατηρήσουν μια κλιμακούμενη παραγωγή βιοκαυσίμων για τα μέσα μεταφοράς. Τα οικονομικά δεδομένα των διαδικασιών μπορεί να διαδραματίσουν βασικό ρόλο στην επιτυχή εφαρμογή πολλών από αυτές τις τεχνολογίες (Luque et al., 2008).

2.4.3 Βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς (Third generation biofuels, TGBs)

Τα βιοκαύσιμα τρίτης γενιάς ή προηγμένα βιοκαύσιμα ή καύσιμα φυκών ονομάζονται τα βιοκαύσιμα που παρασκευάζονται από φύκια. Τα φύκια είναι πρώτες ύλες χαμηλής εισροής/υψηλής απόδοσης (30 φορές περισσότερη ενέργεια ανά στρέμμα από τη γη) για την παραγωγή βιοκαυσίμων χρησιμοποιώντας πιο προηγμένη τεχνολογία (Demirbas et al., 2011). Είναι μια επιλογή αντικατάστασης των υγρών ορυκτών καυσίμων. Σε αυτόν τον τύπο παραγωγής καυσίμου τα φύκια χρησιμοποιούνται ως πηγή επειδή περιέχουν έλαια πλούσια σε ενέργεια (Priya et al., 2022). Τα φύκια υποδιαιρούνται σε μακροφύκη και μικροφύκη. Τα μικροφύκη αναπτύσσονται γρήγορα με μικρές ποσότητες νερού ανά κιλό βιομάζας, παράγουν μεγάλο αριθμό λιπιδίων και αμύλου για τη σύνθεση βιοκαυσίμων και είναι ικανά να δεσμεύουν το CO₂ από τα καυσαέρια. Τα μακροφύκη είναι πολυκύτταροι θαλάσσιοι οργανισμοί με χαμηλές συγκεντρώσεις κυτταρίνης και λιπιδίων και υψηλά επίπεδα δομικών πολυσακχαριτών αλλά χωρίς περιεκτικότητα σε λιγνίνη (Rajak et al., 2020). Η βιομάζα των φυκών λαμβάνει το CO₂ από τις εκπομπές των σταθμών παραγωγής ενέργειας και το χρησιμοποιεί για την ανάπτυξή της. Η βιομάζα μετατρέπεται σε CO₂ με φωτοσύνθεση, η οποία εκπέμπει οξυγόνο στην ατμόσφαιρα. Κατά συνέπεια η καλλιέργεια και η χρήση των φυκών ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων είναι μία από τις στρατηγικές για την επίτευξη του μετριασμού του CO₂ (Awogbemi et al., 2021).

Το καύσιμο με βάση τα φύκια μπορεί εύκολα να αντικαταστήσει τις πηγές βιοκαυσίμων με βάση το καλαμπόκι και το ζαχαροκάλαμο. Όταν το καύσιμο εξάγεται από μικροσκοπικά φύκια ονομάζεται καύσιμο φυκιών ή έλαιο θαλάσσιου χόρτου. Τα φύκια κοστίζουν περισσότερο ανά μονάδα μάζας από άλλες καλλιέργειες βιοκαυσίμων λόγω της υψηλής επένδυσής τους και του κόστους εργασίας τους, αλλά παράγουν περίπου 10-100 φορές περισσότερα βιοκαύσιμα ή έλαιο ανά μονάδα επιφάνειας (Carriguiry et al., 2011). Η τρίτη γενιά αποσκοπεί ουσιαστικά στον περιορισμό των βιοκαυσίμων πρώτης και δεύτερης γενιάς επειδή έχουν χαμηλή απόδοση επένδυσης και προηγμένες και σύγχρονες τεχνικές για τη διαδικασία παραγωγής τους (Priya et al., 2022).

2.4.4 Βιοκαύσιμα 4^{ης} γενιάς

Η νεότερη και πιο πρωτοποριακή τέταρτη γενιά βιοκαυσίμων βασίζεται στη μετατροπή του φυτικού ελαίου και του βιοντίζελ σε βιοβενζίνη χρησιμοποιώντας την πιο προηγμένη τεχνολογία (Demirbas et al., 2011). Παράγεται με τη βοήθεια της γενετικής μηχανικής (Priya et al., 2022), καθώς η πρώτη ύλη τέταρτης γενιάς (4GF) είναι γενετικά τροποποιημένη (Awogbemi et al., 2021). Η παροχή βιομάζας στα βιοκαύσιμα τέταρτης γενιάς προέρχεται από

μικροφύκη, μακροφύκη και κυανοβακτήρια. Τα κυανοβακτήρια είναι προκαρυώτες, ενώ τα μικροφύκη και τα μακροφύκη είναι ευκαρυώτες. Τα μικροφύκη που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή βιοκαυσίμων φυκιών είναι τα εξής:

- Eustigmatophyceae
- Chlorophyceae
- Bacillariophyceae
- Γαλαζοπράσινα φύκια (Priya et al., 2022).

Παρόλο που τα βιοκαύσιμα 4^{ης} γενιάς βρίσκονται ακόμα στο πειραματικό εργαστηριακό στάδιο, αναπτύσσονται από την τροποποίηση των φυκών. Έτσι, τα φύκια τροποποιούνται μεταβολικά για να έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε έλαιο, αυξημένη ικανότητα δέσμευσης άνθρακα και βελτιωμένες διαδικασίες καλλιέργειας, συγκομιδής και ζύμωσης. Έχουν πραγματοποιηθεί ορισμένες έρευνες σχετικά με την εφαρμογή της νανοτεχνολογίας για την αύξηση της αποδοτικότητας και της αποδοτικής παραγωγής βιοκαυσίμων με βάση τα φύκια. Μια νέα προσέγγιση που αναφέρεται ως «νανοκαλλιέργεια» έχει θεωρηθεί ότι είναι ανεκτίμητη για την επιτάχυνση της εξόρυξης ελαίου από βιομάζα φυκών και επιτρέπει τη συνεχή χρήση της βιομάζας για μεγάλο χρονικό διάστημα, έως και 70 ημέρες (Ziolkowska, 2018).

Σύγκριση βιοκαυσίμων 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} γενιάς

Η εξαγωγή βιοκαυσίμου 3ης γενιάς από μικροσκοπικά φύκια είναι οικονομικά πιο πιθανή από την εξαγωγή 1ης και 2ης γενιάς. Τα μικροφύκη είναι καλύτερα από τις πρώτες ύλες πρώτης και δεύτερης γενιάς επειδή έχουν δυνατότητα επανεπεξεργασίας των θρεπτικών ουσιών, υψηλότερη χρήση βιομάζας, χαμηλό κόστος εργασίας, λιγότερη χρήση ενέργειας και βιωσιμότητα της παραγωγής βιοκαυσίμων. Το πραγματικά αξιοθαύμαστο χαρακτηριστικό της βιομάζας μικροφύτων είναι ότι μπορεί να αναπτυχθεί στα λύματα (Kumar et al., 2016).

Δυστυχώς, το κόστος κατασκευής βιοκαυσίμων 3^{ης} γενιάς είναι υψηλότερο σε σύγκριση με την αιθυλική αλκοόλη 1ης και 2ης γενιάς. Ωστόσο, τα βιοκαύσιμα 1ης γενιάς που βασίζονται σε καλλιέργειες είναι λιγότερο ακριβά. Τα σημαντικότερα μειονεκτήματα της παραγωγής βιοκαυσίμων με βάση τις καλλιέργειες είναι ότι περιορίζεται σε λίγες χώρες όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, η Βραζιλία και η Ευρώπη. Αυτές οι χώρες είναι υπεύθυνες για την επέκταση της παγκόσμιας αύξησης και κατέχουν την ηγετική θέση ως κατασκευαστής και καταναλωτής βιοκαυσίμων (Zabed et al., 2019). Η επιλογή της πρώτης ύλης για την εξόρυξη βιοκαυσίμων σε οποιαδήποτε χώρα εξαρτάται από τους ίδιους παράγοντες όπως η γεωγραφική θέση, η τοποθεσία, η οικονομική κατάσταση και η ανάγκη σε βιοκαύσιμα αυτής της χώρας. Κατόπιν την εξέταση αυτών των παραγόντων, τα βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς έχουν περισσότερες δυνατότητες και είναι πιο ικανά από τα βιοκαύσιμα 1^{ης} και 2^{ης} γενιάς. Περισσότερο τώρα απαιτείται να βελτιωθούν οι τεχνολογίες εξαγωγής βιοκαυσίμων μικροφυκών για να ληφθούν οικονομικά βιοκαύσιμα (Priya et al., 2022).

2.5 Πρώτες Ύλες για την Παραγωγή Βιοκαυσίμων

Οι διάφορες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων κάθε γενιάς είναι οι ακόλουθες:

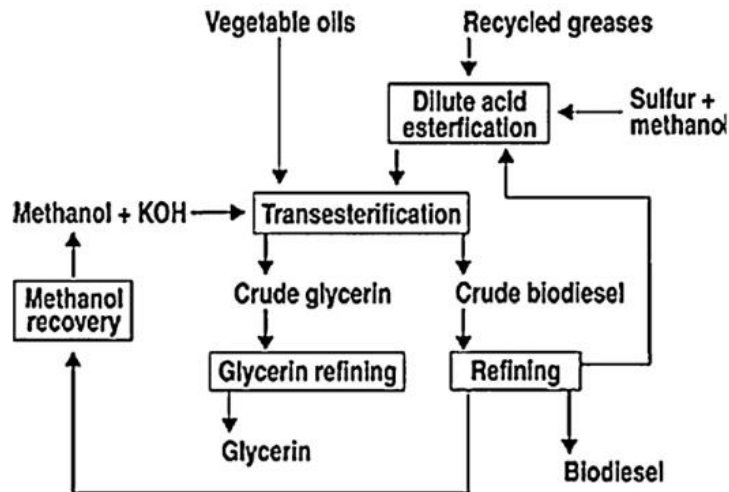
- ✦ Βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς: Οι συνηθέστερες πρώτες ύλες για την παραγωγή τους περιλαμβάνουν εδώδιμες καλλιέργειες (τρόφιμα) όπως καλαμπόκι, σιτάρι, φοινικέλαιο, σόγια, βρώσιμο φυτικό έλαιο, δημητριακά, ζαχαροκάλαμο, ξύλο, σιτηρά, άχυρο, κάρβουνο, οικιακά απορρίμματα και αποξηραμένη κοπριά.
- ✦ Βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς: Τα βιοκαύσιμα αυτά είναι δυνατόν να παραχθούν από μη βρώσιμες πρώτες ύλες όπως απόβλητα μαγειρικά έλαια, απόβλητα ζωικά λίπη, ανακτημένο λάδι, και λιγνοκυτταρινική βιομάζα, όπως γρασίδι, ξύλο, βγάσση από ζαχαροκάλαμο, γεωργικά υπολείμματα, δασικά υπολείμματα και αστικά στερεά απόβλητα.
- ✦ Βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς: Η κύρια πρώτη ύλη για βιοκαύσιμα αυτά είναι τα φύκια. Άλλες πρώτες ύλες περιλαμβάνουν μαγιά, μύκητες και κυανοβακτήρια.
- ✦ Βιοκαύσιμα 4^{ης} γενιάς: Παράγονται από γενετικά ή μεταβολικά τροποποιημένη πρώτη ύλη από φύκια (Priya et al., 2022).

2.6 Παραγωγή Βιοκαυσίμων

2.6.1 Παραγωγή Βιοντίζελ

Πληθώρα διαδικασιών έχουν καθιερωθεί για τη μετατροπή των φυτικών ελαίων σε καύσιμα που έχουν ιδιότητες συγκρίσιμες με το ντίζελ. Αυτές περιλαμβάνουν τη μετεστεροποίηση, την ανάμειξη, τη διάσπαση, τη μικρογαλακτωματοποίηση και την πυρόλυση (Sinha et al., 2008).

Η μετεστεροποίηση είναι η συνηθέστερη μέθοδος για την εξαγωγή βιοντίζελ. Υπερέχει αρκετά έναντι άλλων διεργασιών, π.χ. εκτελείται υπό κανονικές συνθήκες και έχει καλή απόδοση βιοντίζελ, καλύτερης ποιότητας (Sinha et al., 2008). Η μετεστεροποίηση είναι μια χημική μέθοδος κατά την οποία το τριγλυκερίδιο μετατρέπεται σε διγλυκερίδιο και το διγλυκερίδιο μετατρέπεται σε μονογλυκερίδιο που είναι μεθυλεστέρας ή αιθυλεστέρας και ονομάζεται βιοντίζελ. Οι αντιδράσεις αποτελούνται από διαδοχικές αναστρέψιμες διεργασίες. Τα βασικά βήματα της τεχνικής της μετεστεροποίησης παρουσιάζονται στην Εικόνα 9 (Shahid et al., 2011).

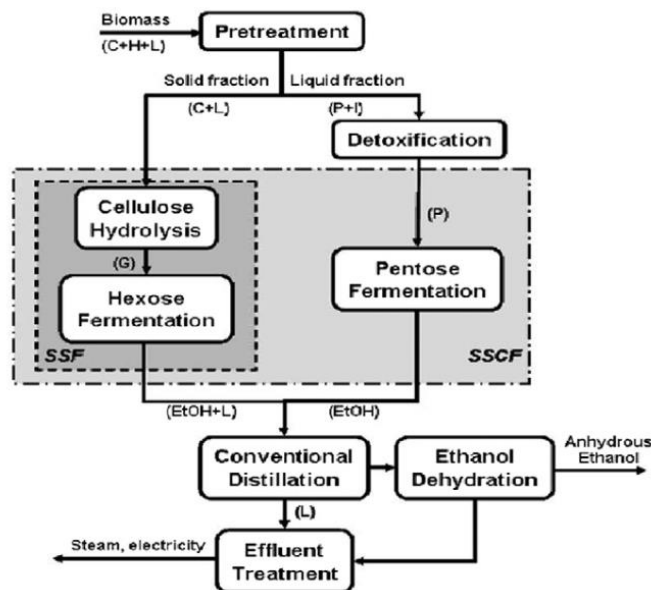


Εικόνα 9: Βασική τεχνολογία μετεστεροποίησης (Shahid et al., 2011).

Όσο αφορά τις πρώτες ύλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοντίζελ έχουν εντοπιστεί περισσότερες από 300. Πιο ειδικά, αυτές χωρίζονται σε συμβατικές και η μη συμβατικές πρώτες ύλες. Αυτές περιλαμβάνουν βρώσιμα έλαια, μη βρώσιμα έλαια, άγρια έλαια, χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια και ζωικά λίπη (Basha et al., 2009).

2.6.2 Παραγωγή Βιοαιθανόλης

Η βιοχημική μετατροπή λιγνοκυτταρινικών υλικών μέσω σακχαροποίησης και ζύμωσης είναι μια κύρια οδός για την παραγωγή βιοαιθανόλης από βιομάζα. Η βιομετατροπή των λιγνοκυτταρινικών πρώτων υλών σε βιοαιθανόλη είναι δύσκολη λόγω: (1) της ανθεκτικής φύσης της βιομάζας στη διάσπαση, (2) της ποικιλίας των σακχάρων που απελευθερώνονται όταν η ημικυτταρίνη και τα πολυμερή κυτταρίνης θραύονται και της ανάγκης να βρεθούν ή να κατασκευαστούν γενετικά οργανισμοί για την αποτελεσματική ζύμωση αυτών των σακχάρων, (3) του κόστους συλλογής και αποθήκευσης λιγνοκυτταρινικών υλικών χαμηλής πυκνότητας. Το γενικό διάγραμμα παραγωγής της βιοαιθανόλης από υλικά λιγνοκυτταρίνης δίνεται στην Εικόνα 10. Τα βασικά στάδια της διαδικασίας για την παραγωγή βιοαιθανόλης από λιγνοκυτταρινικά υλικά είναι τα ακόλουθα: προεπεξεργασία, υδρόλυση, ζύμωση και διαχωρισμός/απόσταξη προϊόντος (Balat, 2011).

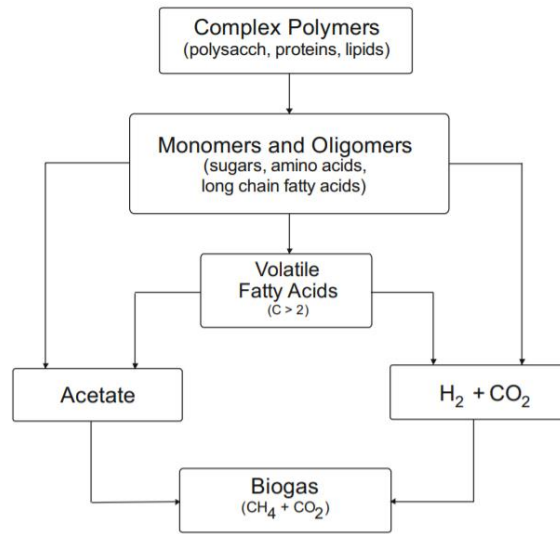


Εικόνα 10: Γενικό διάγραμμα παραγωγής βιοαιθανόλης από βιομάζα λιγνοκυτταρίνης. Οι δυνατότητες ενσωμάτωσης διαφορετικών συνθηκών φαίνεται μέσα στα σκιασμένα κουτιά: SSF – ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση, SSFC – ταυτόχρονη σακχαροποίηση και συνζύμωση. Τα κύρια συστατικά του ρεύματος είναι: C – κυτταρίνη; H– ημικυτταρίνη; L – λιγνίνη, G – γλυκόζη, P – πεντόζη, I – αναστολείς, EtOH – αιθανόλη (Cardona et al., 2006).

2.6.3 Παραγωγή Βιοαερίου

Το βιοαέριο είναι μια ευέλικτη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων στην παραγωγή ενέργειας και θερμότητας, αλλά και ως αέριο καύσιμο οχημάτων. Η παραγωγή βιοαερίου μέσω της αναερόβιας χώνευσης προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα συγκριτικά με άλλες μορφές παραγωγής βιοενέργειας. Έχει αξιολογηθεί ως μία από τις πιο ενεργειακά αποδοτικές και περιβαλλοντικά επωφελείς τεχνολογίες για την παραγωγή βιοενέργειας (Fehrenbach et al. 2008). Έχει την δυνατότητα να μειώσει δραστικά τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα με τη χρήση των τοπικών διαθέσιμων πόρων. Το χωνευμένο υπόλειμμα είναι ένα βελτιωμένο λίπασμα όσον αφορά τη διαθεσιμότητά του σε καλλιέργειες που μπορούν να υποκαταστήσουν το ανόργανο λίπασμα (Balat, 2011).

Η ζύμωση μεθανίου είναι μια πολύπλοκη διαδικασία, η οποία μπορεί να χωριστεί σε τέσσερις φάσεις: υδρόλυση, οξεογένεση, ακετογένεση/αφυδρογόνωση και μεθανίωση (Εικόνα 11). Τα επιμέρους στάδια αποδόμησης πραγματοποιούνται από διαφορετικές κατηγορίες μικροοργανισμών, οι οποίες εν μέρει βρίσκονται σε αλληλοσυσχέτιση και θέτουν διαφορετικές απαιτήσεις στο περιβάλλον (Angelidaki et al. 1993). Οι μικροοργανισμοί που υδρολύουν και ζυμώνουν είναι υπεύθυνοι για την αρχική επίθεση σε πολυμερή και μονομερή και παράγουν κυρίως οξικό άλας και υδρογόνο και ποικίλες ποσότητες πτητικών λιπαρών οξέων, όπως το προπιονικό και το βουτυρικό. Οι υδρολυτικοί μικροοργανισμοί εκκρίνουν υδρολυτικά ένζυμα, π.χ., κυτταρινάση, σελλοβιάση, ξυλανάση, αμυλάση, λιπάση και πρωτεάση. Μια πολύπλοκη κοινοπραξία μικροοργανισμών συμμετέχει στην υδρόλυση και ζύμωση της οργανικής ύλης. Τα περισσότερα από τα βακτήρια είναι αυστηρά αναερόβια (Balat, 2011).



Εικόνα 11: Τα στάδια της διαδικασίας ζύμωσης μεθανίου (Balat, 2011).

3.1 Εισαγωγή

Η σύγχρονη κοινωνία εξαρτάται από μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για τις μεταφορές, τη θερμότητα ή/και την παραγωγή ενέργειας. Τα ορυκτά καύσιμα αποτελούν σήμερα την κύρια πηγή ενέργειας, παρέχοντας περίπου το 78,4% της παγκόσμιας τελικής κατανάλωσης ενέργειας. Εξαιτίας των αυξανόμενων ενεργειακών απαιτήσεων και των επιπτώσεων της χρήσης ορυκτών καυσίμων στην υγεία και το περιβάλλον, υπάρχει επιτακτική ανάγκη να βρεθούν εναλλακτικές λύσεις (Hussain et al., 2017). Επιπλέον, με βάση την παρούσα χρήση, ο ρυθμός ανακάλυψης ορυκτών καυσίμων, σύντομα, δεν θα ταιριάζει με τον ρυθμό κατανάλωσης. Τα βιοκαύσιμα είναι μια πιθανή ανανεώσιμη πηγή ενέργειας για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων, ιδίως λόγω των πολύ χαμηλότερων εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (GHG). Επιπρόσθετα, τα βιοκαύσιμα παράγονται από κοινές πηγές βιομάζας που είναι γεωγραφικά πιο ομοιόμορφα κατανεμημένες από τα ορυκτά καύσιμα, γεγονός που επιτρέπει την αυτόνομη και ασφαλή παροχή ενέργειας. Για τους λόγους αυτούς, υπάρχει ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για τα βιοκαύσιμα από την επιστημονική κοινότητα, με έναν αυξανόμενο αριθμό άρθρων που δημοσιεύονται σχετικά με αυτό το θέμα (Branco et al., 2019).

Το βιοκαύσιμο με τη μεγαλύτερη παραγωγή σήμερα είναι η βιοαιθανόλη, που αντιστοιχεί στο 73% περίπου των 135,3 δισεκατομμυρίων λίτρων βιοκαυσίμων που παρήχθησαν το 2016. Οι Ηνωμένες Πολιτείες (ΗΠΑ) είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός, 59%, ακολουθούμενη από τη Βραζιλία, η οποία είναι υπεύθυνη για το 27% της παγκόσμιας παραγωγής (Branco et al., 2019). Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αντικαταστάτης της καθαρής βενζίνης ή σε μείγματα με βενζίνη. Η χρήση βιοαιθανόλης σε κινητήρες ανάφλεξης με σπινθήρα έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τη βενζίνη. Η αιθανόλη έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε οξυγόνο, η οποία προάγει την καλύτερη καύση, χαμηλότερες εκπομπές καυσαερίων και υψηλότερο αριθμό οκτανίων, πράγμα το οποίο επιτρέπει στους κινητήρες να λειτουργούν με υψηλότερο ρυθμό συμπίεσης. Ακόμα, η χρήση φυτικής βιομάζας ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης επιτρέπει την ανακύκλωση του CO₂ που απελευθερώνεται κατά την καύση, μειώνοντας τις εκπομπές του (Sebayang et al., 2016).

Εμβραθύνοντας, η βιοαιθανόλη είναι ένα ανανεώσιμο και βιώσιμο υγρό καύσιμο που αναμένεται να έχει ένα πολλά υποσχόμενο μέλλον για την αντιμετώπιση της σημερινής παγκόσμιας ενεργειακής κρίσης και της επιδείνωσης της ποιότητας του περιβάλλοντος. Το 2011, η παγκόσμια παραγωγή βιοαιθανόλης αναφέρθηκε ότι ήταν πάνω από 100 δισεκατομμύρια λίτρα και αναμενόταν να αυξηθεί έως και 3–7% ετησίως το έτος 2012–2015, γεγονός που δείχνει ότι η βιοαιθανόλη θεωρείται ήδη ως μια προτιμώμενη εναλλακτική πηγή ενέργειας προς υποκατάσταση των ορυκτών καυσίμων. Η βιοαιθανόλη δεν είναι μια νέα πηγή ενέργειας δεδομένου ότι έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στην Ευρώπη και τις Ηνωμένες Πολιτείες στις αρχές του 1900, αλλά αγνοήθηκε λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής της

σε σύγκριση με τη βενζίνη (Aditiya et al., 2016). Πιο συγκεκριμένα, η χρήση της αιθανόλης ξεκίνησε στη μηχανή εσωτερικής καύσης που εφευρέθηκε από τον Nikolaus Otto το 1897 (Balat et al, 2008). Η παραγωγή βιοαιθανόλης συνεχίστηκε λόγω της πετρελαϊκής κρίσης στη δεκαετία του 1970 και έτσι αυτή χρησιμοποιήθηκε ως εναλλακτικό καύσιμο (Aditiya et al., 2016). Το 1975, παράχθηκαν μόνο $76 \cdot 10^6$ λίτρα βιομηχανικής αιθανόλης με ζύμωση σε σύγκριση με $7,95 \cdot 10^6$ λίτρα με σύνθεση. Από τη δεκαετία του 1980, η αιθανόλη θεωρείται ένα πιθανό εναλλακτικό καύσιμο σε πολλές χώρες (Balat et al, 2008). Με τον υψηλό αριθμό οκτανίων 108, η βιοαιθανόλη γίνεται ευνοϊκό καύσιμο κινητήρα εσωτερικής καύσης για την πρόληψη του χτυπήματος του κινητήρα και της πρόωρης ανάφλεξης, οδηγώντας έτσι σε υψηλή αντικρουστική αξία. Αν και έχει 68% χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ενέργεια σε σύγκριση με τη βενζίνη, η υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο της βιοαιθανόλης καθιστά την καύση καθαρότερη και έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερες εκπομπές τοξικών ουσιών. Η βιοαιθανόλη συμβάλλει επίσης στη μείωση των εκπομπών CO₂ έως και 80% σε σύγκριση με τη χρήση βενζίνης, προάγοντας έτσι ένα καθαρότερο περιβάλλον για το μέλλον. Τα κριτήρια της βιοαιθανόλης για αντικατάσταση ή ανάμειξη με τη βενζίνη προδιαγράφονται σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D4806, το οποίο καθορίζει τις απαιτήσεις ποιότητας της βιοαιθανόλης για κινητήρα που αναφλέγεται με σπινθήρα (Aditiya et al., 2016).

3.2 Ιδιότητες Βιοαιθανόλης

Η αιθανόλη είναι ένα πτητικό, εύφλεκτο, άχρωμο υγρό με δομικό τύπο CH₃CH₂OH (Alcohol et al., 2014). Η βιοαιθανόλη έχει υψηλότερο αριθμό οκτανίων (108), ευρύτερα όρια ευφλεκτότητας, υψηλότερες ταχύτητες φλόγας και υψηλότερες θερμοότητες εξάτμισης από τη βενζίνη. Οι ιδιότητες αυτές επιτρέπουν την υψηλότερη αναλογία συμπίεσης, το μικρότερο χρόνο καύσης και την πιο λιτή καύση, πράγματα που οδηγούν σε θεωρητικά πλεονεκτήματα απόδοσης έναντι της βενζίνης σε έναν κινητήρα εσωτερικής καύσης. Τα μειονεκτήματα της βιοαιθανόλης περιλαμβάνουν τη χαμηλότερη ενεργειακή της πυκνότητα από τη βενζίνη (αλλά περίπου 35% υψηλότερη από αυτή της βιομεθανόλης), τη διαβρωτικότητα της, τη χαμηλή φωτεινότητα της φλόγας, τη χαμηλότερη πίεση ατμών (καθιστώντας τις κρύες εκκινήσεις δύσκολες), την αναμειξιμότητα με το νερό και την τοξικότητα στα οικοσυστήματα, την αύξηση των εκπομπών καυσαερίων ακεταλδεΐδης και την αύξηση της τάσης ατμών (και των εκπομπών εξάτμισης) όταν αναμειγνύεται με βενζίνη (Demirbas et al., 2011).

Μια περίληψη των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων της καθαρής (απόλυτης) αιθανόλης παρουσιάζεται στον Πίνακα 6 (Demirbas et al., 2011).

Πίνακας 6: Χημικές και φυσικές ιδιότητες της καθαρής αιθανόλης (Demirbas et al., 2011, Balat, 2011)

| Ιδιότητα | Τιμή/Περιγραφή |
|-----------------------|--|
| Χρώμα | Καθαρή, άχρωμη |
| Φυσική κατάσταση | Πολύ κινητό υγρό |
| Μοριακός τύπος | CH ₃ CH ₂ OH (C ₂ H ₆ O) |
| Μοριακό βάρος (g/mol) | 46,07 |

| | |
|--|---|
| Σημείο πήξης (°C) | -114,1 |
| Σημείο τήξης (°C) | -144,15 |
| Σημείο βρασμού (°C) | 78,32 |
| Σημείο ανάφλεξης (°C) | 13,85 |
| Πυκνότητα (g/mL) | 0,7893 |
| Σταθερά διάστασης (pKa) | 15,9 |
| Διαλυτότητα στο νερό στους 25 °C (mg/L) | 1,000,000 (υψηλά διαλυτό) |
| Αζεότροπο με το νερό | 95% EtOH |
| Διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες | Αναμίξιμο σε πολλούς οργανικούς διαλύτες, συμπεριλαμβανομένου του αιθυλαιθέρα, της ακετόνης και του χλωροφορμίου. Διαλυτό στο βενζόλιο. |
| Ιξώδες στους 20 °C (mPa*s) | 1,17 |
| Μέγιστη θερμοκρασία φλόγας (°C) | 1919,85 |
| Ελάχιστη ενέργεια ανάφλεξης στον αέρα (mL) | 0,23 |
| Θερμοκρασία αυτανάφλεξης (°C) | 362,85 |
| Χρόνος ημιζωής αερόβιου ρύπου (DT ₅₀) | Η βιβλιογραφία προτείνει ότι το DT ₅₀ είναι 1-3 μέρες. |
| Υδρόλυση | Σταθερή στην υδρόλυση |
| Φωτοαποδόμηση | Φωτοχημική οξείδωση παρουσία ατμοσφαιρικών οξειδίων του αζώτου και οξειδίων του θείου. |
| Συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού (K _{ow}) | 0,4898 |
| Πίεση ατμών στους 25 °C (mm Hg) | 59,3 |
| Η σταθερά του νόμου του Henry (atm*m ³ /mol) | 5*10 ⁻⁶ |

3.3 Χρήσεις Αιθανόλης – Βιοαιθανόλης

Υπάρχουν διάφοροι τύποι αιθανόλης, αλλά δεν είναι όλοι οι τύποι αιθανόλης κατάλληλοι για όλες τις εργασίες. Πιο συγκεκριμένα:

- Αιθανόλη 95% (95,6%): Αυτή είναι η υψηλότερη συγκέντρωση αιθανόλης που μπορεί κανείς να αποκτήσει με απόσταξη. Είναι αζεοτροπική, που σημαίνει ότι η φάση ατμού και υγρού έχει την ίδια αναλογία αιθανόλης:νερού. Αυτή η αλκοόλη θα μπορούσε να ληφθεί είτε συνθετικά στο εργαστήριο από μια ποικιλία πρώτων υλών είτε με διαδικασία ζύμωσης διαφορετικών βιομαζών. Η ποιότητα αυτού του αλκοόλ θεωρείται ότι είναι συμβατή με τις βιομηχανίες τροφίμων και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε αρώματα, καραμέλες, προϊόντα προσωπικής φροντίδας και ως φορέας για ένα ευρύ φάσμα φαρμάκων όπως για τον βήχα, τα αποσυμφορητικά και τα διαλύματα ιωδίου (Alzeer et al., 2016).
- Καθαρή αιθανόλη (99-100%): Ορισμένα πειράματα είναι ευαίσθητα στο νερό, επομένως απαιτείται καθαρή αιθανόλη. Μια κοινή μέθοδος για την παραγωγή αιθανόλης με συγκέντρωση μεγαλύτερη από 95% είναι η χρήση πρόσθετων, όπως το τολουόλιο, το επτάνιο, το κυκλοεξάνιο και το 2-βουτάνιο που διαταράσσουν τη σύνθεση των αζεοτρόπων και επιτρέπουν περαιτέρω απόσταξη. Για το λόγο αυτό, η καθαρή αιθανόλη περιέχει ίχνη αυτών των προσθέτων. Καθώς η αιθανόλη είναι υγροσκοπική, το νερό μπορεί να απορροφηθεί εύκολα από την αιθανόλη, επομένως η καθαρή αιθανόλη πρέπει να προετοιμαστεί σε κοντινό χρονικό διάστημα ή να διατηρηθεί πάνω από μέταλλο μαγνησίου και να αποσταχθεί όταν χρειάζεται (Alzeer et al., 2016). Η πιο εύκολη και χωρίς χημικά μέθοδος για την παραγωγή 99%-100% αιθανόλης από 95% αιθανόλη είναι η χρήση καταλλήλων ζεόλιθων στο εκάστοτε δοχείο. Το πορώδες του ζεόλιθου αφήνει το μόνο το νερό να προσροφηθεί και έτσι η αιθανόλη στο δοχείο “καθαρίζει”.

Αξιοσημείωτο είναι ότι μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό του συνόλου της αιθυλικής αλκοόλης που παράγεται για βιομηχανικούς σκοπούς πωλείται ως καθαρή αιθυλική αλκοόλη. Ωστόσο, το καθαρό αλκοόλ συνεισφέρει σημαντικά στη βιομηχανία και την επιστήμη. Τα νοσοκομεία και τα ερευνητικά εργαστήρια εξαρτώνται από την καθαρότητα και την ευελιξία του ως αντιδραστήριο και ως διαλύτης. Πολλά φάρμακα, προϊόντα διατροφής και αρώματα δεν θα μπορούσαν να παραχθούν εύκολα χωρίς αυτό.

Το καθαρό οινόπνευμα χρησιμοποιείται για πολλά φαρμακευτικά σιρόπια και ελιξίρια. Τα αρωματικά εκχυλίσματα, τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως για πολλά αναψυκτικά, λαμβάνονται με τη χρήση καθαρού αλκοόλ, όπως και το γνωστό εκχύλισμα βανίλιας, το οποίο βρίσκεται σχεδόν σε κάθε κουζίνα. Οι απολυμαντικές ιδιότητες, η ισχύς του διαλύτη και η καθαρότητα καθιστούν την καθαρή αιθυλική αλκοόλη το αντιδραστήριο επιλογής για πολλές κλινικές και εργαστηριακές εφαρμογές (Alzeer et al., 2016).

- Μετουσιωμένη αιθανόλη: Η ειδικά μετουσιωμένη αλκοόλη είναι ο μεγαλύτερος, ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος τύπος αλκοόλης (Alzeer & Abou Hadeed, 2016). Κατασκευάζεται για να είναι ανθυγιεινή για την ανθρώπινη κατανάλωση με την

προσθήκη μίας ή περισσότερων χημικών ουσιών. Η μετουσιωμένη αιθανόλη (είτε 95% είτε καθαρή) περιέχει χημικές ουσίες, όπως μεθανόλη και ισοπροπανόλη, και επομένως δεν είναι ασφαλής για κατανάλωση. Συνήθως είναι φθηνότερη από την καθαρή αιθανόλη και χρησιμοποιείται συχνά ως καθαριστικό και απολυμαντικό. Η αιθανόλη αυτή αποτελεί ένα αποτελεσματικό απολυμαντικό σε συγκεντρώσεις μεταξύ 70 και 90% (Alzeer et al., 2016).

Η συνηθέστερη χρήση της μετουσιωμένης αιθανόλης είναι σε κολόνιες και αρώματα και σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας που περιλαμβάνουν αποσμητικά, παρασκευάσματα για τα μαλλιά και το τριχωτό μέρος της κεφαλής, στοματικά διαλύματα, λοσιόν, κρέμες, σαπούνια και παρασκευάσματα μπάνιου και λοσιόν για πλύσιμο χεριών χωρίς νερό. Άλλες εφαρμογές είναι σε φαρμακευτικά προϊόντα για εξωτερική εφαρμογή, όπως ενώσεις αλκοόλης εντριβής και διάφορα αντισηπτικά διαλύματα (π.χ. βάμμα ιωδίου). Χρησιμοποιούνται επίσης ευρέως ως διαλύτες στην παρασκευή αντιβιοτικών, χαπιών, εμβολίων και βιταμινών (Alzeer et al., 2016).

Το ξύδι παράγεται εκτενώς από ειδικά μετουσιωμένη αλκοόλη. Το σταθερό κόστος πρώτης ύλης και η εξασφαλισμένη προμήθεια υψηλής ποιότητας προσφέρουν πολλά πλεονεκτήματα στους παραγωγούς ξυδιού (Alzeer et al., 2016).

Οι εφαρμογές οικιακών προϊόντων στις οποίες χρησιμοποιούνται μετουσιωμένες αλκοόλες περιλαμβάνουν εντομοκτόνα αερολύματος, εντομοαπωθητικά, αποσμητικά δωματίου και μυκητοκτόνα. Χρησιμοποιούνται επίσης στην κατασκευή πολλών ειδών προσωπικής φροντίδας, απορρυπαντικών και σαπουνιών (Alzeer et al., 2016).

3.3.1 Κλασικές Βιομηχανικές Εφαρμογές Αιθανόλης

• Εργαστηριακά αντιδραστήρια • Διαλυτικά λάκας • Λιπαντικά • Λοσιόν και κρέμες δέρματος • Στοματικά διαλύματα • Αρώματα • Πετρελαϊκά προϊόντα • Φωτογραφικό φιλμ και γαλάκτωμα • Πλαστικά • Γυαλιστικά • Διαλύματα συντήρησης • Ψύξη • Καουτσούκ • Ενώσεις αλκοόλης τριβής • Επιστημονικά όργανα • Συμπληρώματα ζωοτροφών • Αντιβιοτικά • Αντιψυκτικά • Αντισηπτικά διαλύματα • Παρασκευάσματα μπάνιου • Ρούμι δάφνης • Υγρά φρένων • Γλάσες καραμέλας • Χημικά • Διαλύματα καθαρισμού • Επιστρώσεις • Κολόνιες • Οδοντοσκευάσματα • Αποσμητικά • Απορρυπαντικά • Απολυμαντικά • Φάρμακα και φαρμακευτικές χημικές ουσίες • Βαφές • Προϊόντα διατροφής • Μυκητοκτόνα • Παρασκευάσματα για τα μαλλιά και το τριχωτό της κεφαλής • Θυμίαμα • Εντομοκτόνα • Διαλύματα ιωδίου • Σαμπουάν • Βερνίκια νυχιών • Σαπούνια • Εμβόλια • Ξύδι • Βιταμίνες (Alzeer et al., 2016)

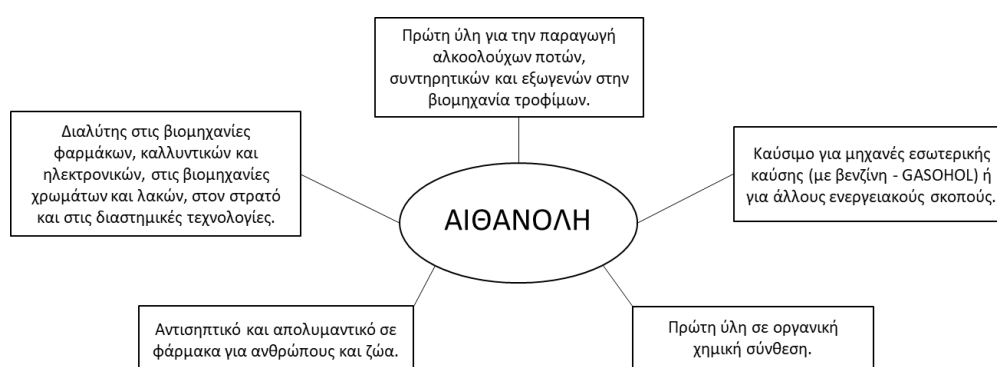
3.3.2 Αιθανόλη ως Πρώτη Ύλη

Την σήμερον ημέρα είναι δυνατό να ισχυριστεί κανείς ότι η αιθανόλη αντιπροσωπεύει μια εξαιρετική και πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται άφθονα σε όλους τους στρατηγικούς τομείς ανάπτυξης:

1. Στην παραγωγή τροφίμων.

2. Στην παραγωγή φαρμάκων.
3. Στην οργανική σύνθεση.
4. Στις μεταποιητικές βιομηχανίες ως ψυκτικό και ως διαλύτης και τώρα τελευταία
5. Ως πηγή ενέργειας, π.χ. ως πρόσθετο ή ως συμπλήρωμα στην βενζίνη (Baras et al., 2002).

Στις βιομηχανίες τροφίμων και φαρμάκων η χρήση της αιθανόλης δεν είναι καινούρια, αλλά η χρήση της ως χημική πρώτη ύλη και ως πηγή ενέργειας απέκτησε ιδιαίτερο ενδιαφέρον κατά την περίοδο της κρίσης του πετρελαίου, την δεκαετία του 70 του περασμένου αιώνα. Το γενικό σχεδιάγραμμα της χρήσης της αιθανόλης παρουσιάζεται στην Εικόνα 12 (Baras et al., 2002).



Εικόνα 12: Γενικό σχεδιάγραμμα χρήσης της αιθανόλης (Baras et al., 2002).

Ακολούθως, παρατίθενται οι ομάδες ποιότητας της εμπορικής αιθανόλης (Πίνακας 7) και οι δυνατότητες εφαρμογών των ομάδων αυτών (Πίνακας 8) (Baras et al., 2002).

Πίνακας 7: Ομάδες ποιότητας της εμπορικής αιθανόλης (Baras et al., 2002).

| Ποιότητα | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X |
|------------------------------------|-------------------|-----|----------------|----|----|----------|-----|------|------|------|
| Συγκέντρωση αιθανόλης, % κατ' όγκο | >85 | >95 | 96 | 96 | 97 | 97 | 97 | 97 | 99.8 | ≈100 |
| Εμφάνιση | Άχρωμη και καθαρή | | | | | | | | | |
| Οσμή και γεύση | Ακάθαρτη | | Σε πρώτες ύλες | | | Ουδέτερη | | | | |
| Δοκιμή υπερμαγγανικού, min | - | - | - | - | 20 | 30 | 30 | 30 | 30 | - |
| Αλδεΐδες, mg/l | - | - | - | 50 | 5 | 2 | 2 | 2 | 2 | 50 |
| Μαζούτ, mg/l | - | - | 30 | 5 | 2 | 2 | 2 | 2 | 30 | 2 |
| Πτητικά οξέα, mg/l | - | - | - | 5 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 |

| | | | | | | | | | | |
|--|---|---|---|----|----|-----|-----|----|---|------|
| Εστέρες, mg/l | - | - | - | 50 | 5 | | | | - | Ίχνη |
| Μεθανόλη, mg/l | - | - | - | - | - | 500 | 100 | 10 | - | 10 |
| Υπολείμματα μετά από τη εξάτμιση, mg/l | - | - | - | 15 | 10 | 15 | 8 | 8 | - | 8 |

Πίνακας 8: Δυνατές εφαρμογές των ομάδων ποιότητας της εμπορικής αιθανόλης (Baras et al., 2002).

| Ποιότητα αιθανόλης | Περιγραφή και χρήσεις |
|--------------------|---|
| I | Ακατέργαστη αιθανόλη, μη διυλισμένη, ενδιάμεσο προϊόν για περαιτέρω διύλιση και συμπύκνωση. |
| II | Συμπυκνωμένη ακατέργαστη αιθανόλη. Ενδιάμεσο προϊόν που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία ή για ξήρανση - απολυτοποίηση. |
| III | Συμπυκνωμένη, κακώς διυλισμένη αιθανόλη. Ενδιάμεσο προϊόν για περαιτέρω επεξεργασία. Λαμβάνεται από αμυλώδη πρώτη ύλη (σπόροι) ή από κρασί. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή ισχυρών αλκοολούχων ποτών και ως συντηρητικό παράγοντα στη βιομηχανία τροφίμων. |
| IV | Επεξεργασμένη αιθανόλη για την παραγωγή ισχυρών αλκοολούχων ποτών για τα οποία προτιμάται μια μαλακή πρώτη ύλη σαν άρωμα καθώς και το τυπικό άρωμα ποτών (ουίσκι, απαλό ρούμι, τζιν, βότκα σιτηρών). |
| V-VIII | Διορθωμένη, εξαιρετικά εξευγενισμένη αιθανόλη, υψηλής τιμής, για φαρμακευτικούς και καλλυντικούς σκοπούς, καθώς και για την παραγωγή ισχυρών οινοπνευματωδών ποτών όπου τα ίχνη αρώματος είναι ανεπιθύμητα. Συχνά χρησιμοποιείται για τη διόρθωση της περιεκτικότητας σε αλκοόλ στα φρουτώδη κρασιά. |
| IX | Άνυδρη μη διυλισμένη αιθανόλη, που παράγεται με συνεχή απόσταξη υπό κενό δυαδικών και τριμερών μιγμάτων, κυρίως με βενζόλιο. Ο κύριος σκοπός αυτής της ποιότητας είναι ως πρόσθετο για καύσιμα κινητήρων ή για την παραγωγή ETBE ως αντικατάσταση του τετρααιθυλικού μολύβδου στα καύσιμα ή ως πρώτη ύλη στην πετροχημική βιομηχανία. Κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών, αυτή η ποιότητα της αιθανόλης έφτασε τη μεγαλύτερη επέκταση της παραγωγής. |
| X | Άνυδρη εξαιρετικά εξευγενισμένη αιθανόλη, κατασκευασμένη από αιθανόλη 8ης ποιότητας. Χρησιμοποιείται για ιατρικούς σκοπούς και ως διαλύτης για αποστάγματα και χρώματα. |

➤ Η αιθανόλη στην οργανική χημική σύνθεση

Η χημικά καθαρή, άνυδρη (απόλυτη) αιθανόλη χρησιμοποιείται κυρίως ως πρώτη ύλη στην οργανική χημική σύνθεση. Η χρήση της για τέτοιους σκοπούς είναι εξαιρετικά ετερογενής, όπως υποδεικνύεται σε πολυάριθμες αναφορές και κριτικές. Το Σχήμα 13 δείχνει μια έρευνα των πιο σημαντικών προϊόντων οργανικής σύνθεσης που μπορούν να ληφθούν από την αιθανόλη. Με αυτό, υποδεικνύεται η σημασία της ως αρχικό ή ενδιάμεσο προϊόν στην οργανική χημική βιομηχανία. Σήμερα, είναι απολύτως δικαιολογημένο να μιλάει κανείς για τη χημεία της αιθανόλης (Baras et al., 2002).

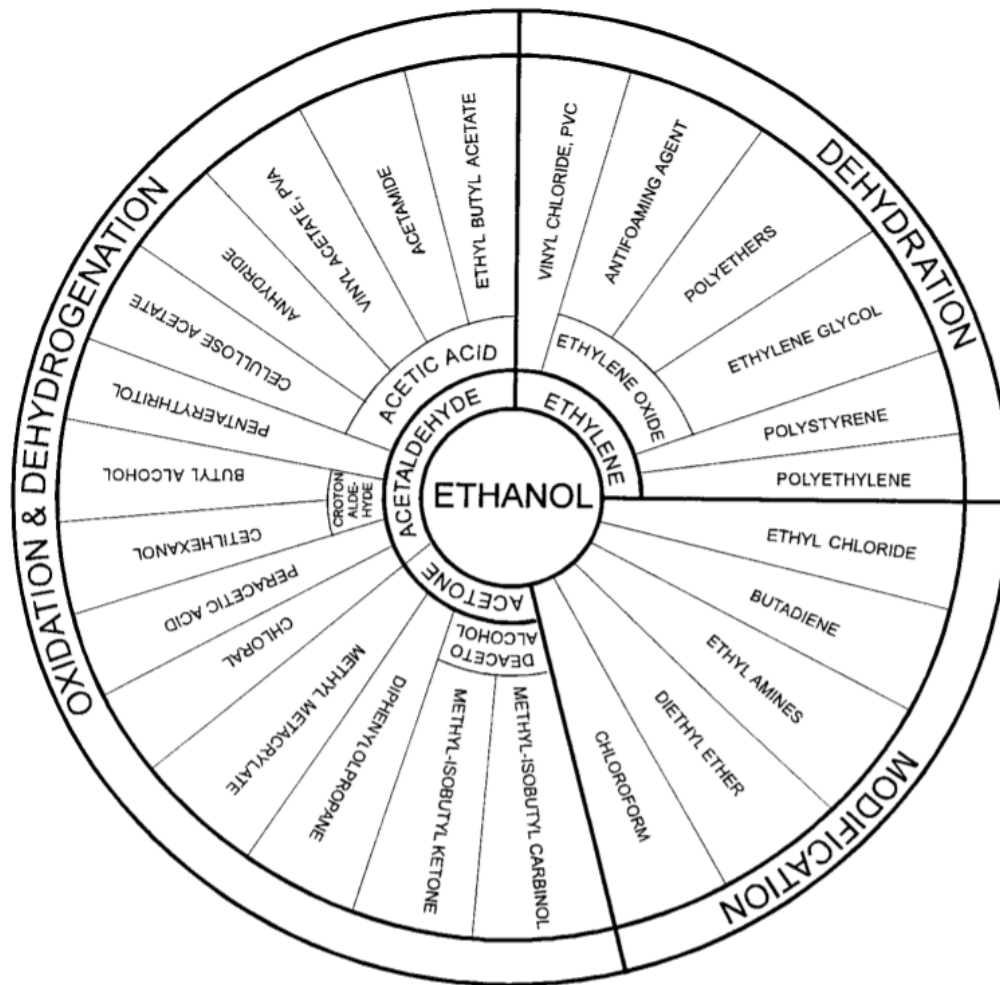
Η κύρια χρήση της αιθανόλη είναι για την παραγωγή ακεταλδεΐδης (σχεδόν το ήμισυ της παράγεται στις ΗΠΑ) ακολουθούμενη από τη χρήση της στην παραγωγή οξικού οξέος, οξικού

αιθυλεστέρα και άλλων αιθυλεστέρων, αιθυλαιθέρα, διαιθυλαιθέρα, γλυκόλης και άλλων αιθέρων. Πάρα τα αυτά, το φάσμα των προϊόντων από αιθανόλη είναι πολύ ευρύτερο. Για παράδειγμα, μόνο η Union Carbide Corporation παράγει περισσότερες από 70 διαφορετικές οργανικές χημικές ουσίες χρησιμοποιώντας την αιθανόλη ως πρώτη ύλη (Baras et al., 2002).

Το αιθέριο είναι ιδιαίτερα σημαντικό και, χωρίς καμία αμφιβολία, στρατηγική πρώτη ύλη. Παράγεται σε μεγάλες ποσότητες, αλλά οι ανάγκες αυξάνονται. Κατά συνέπεια, έχει ισχυρή επιρροή στις απαιτήσεις όλων των χημικών ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αρχικές ουσίες, και μεταξύ αυτών, στις απαιτήσεις για αιθανόλη. Ανεξάρτητα από το γεγονός ότι η απευθείας καταλυτική ενυδάτωση του αιθενίου εξακολουθεί να αντιπροσωπεύει την κύρια οδό για την παραγωγή αιθανόλης για χημικές ανάγκες, πολλές χώρες, που έχουν σημαντικά πλεονάσματα πρώτων υλών που περιέχουν ζάχαρη, αναπτύσσουν την παραγωγή αιθενίου χρησιμοποιώντας την αντίθετη οδό (Baras et al., 2002).

Εξαιρώντας τα κύρια προϊόντα (ακεταλδεΐδη και αιθέριο), η σύνθεση των ακόλουθων χημικών ουσιών από αιθανόλη γίνεται όλο και πιο σημαντική: διαιθυλαιθέρας, 1,3 - βουταδιένιο, χλωράλη, οξικός αιθυλεστέρας, ακρυλικός αιθυλεστέρας, αιθυλοβινυλαιθέρας, αιθυλαμίνη, αιθανολαμίνη, 1 - βουτανόλη, ακετόνη, αιθυλομερκαπτάνη, αιθυλοξανθάνη, χλωρομυρμηκικό αιθυλεστέρας, φουλμιτικός υδράργυρος (II) και πρόσφατα σε συνεχώς αυξανόμενες ποσότητες ETBE (αιθυλοτριτοταγής βουτυλαιθέρας) (Baras et al., 2002).

Η πραγματική αξία της αιθανόλης ως πρώτη ύλη για την οργανική χημική βιομηχανία μπορεί να κριθεί καλύτερα από το γεγονός ότι μεταξύ 50 από τις πιο συχνά παραγόμενες οργανικές και ανόργανες χημικές ουσίες το 1995, εννέα μπορούσαν να ληφθούν από αιθανόλη: αιθέριο, διχλωριούχο αιθυλένιο, χλωριούχο βινύλιο, αιθυλενοξειδίο, αιθυλενογλυκόλη, οξικό οξύ, βουταδιένιο, ακρυλονιτρίλιο και οξικό βινύλιο. Αυτές οι εννέα χημικές ουσίες παράγονται σήμερα κυρίως από πετροχημικά. Εντωμεταξύ, οι πετρελαϊκοί πόροι που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πετροχημικών θα εξαντληθούν στο εγγύς μέλλον. Αυτό δημιουργεί νέες ευκαιρίες για παραγωγή αιθανόλης από ζύμωση έτσι ώστε, εκτός από τη χρήση της ως συμπλήρωμα στη βενζίνη, να μπορεί να γίνει υποκατάστατο του αργού πετρελαίου ως πετροχημική πρώτη ύλη (Baras et al., 2002).



Εικόνα 13: Τα πιο σημαντικά προϊόντα από την οργανική χημική σύνθεση (Baras et al., 2002).

➤ Η αιθανόλη στις βιομηχανίες τροφίμων

Η πρώτη χρήση της αιθανόλης έλαβε μέρος σε βιομηχανία τροφίμων. Η αιθανόλη χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα με τη μορφή αλκοολούχων ποτών. Η παραγωγή τέτοιων ποτών (κρασί, μπύρα, μπράντι φρούτων και δημητριακών) και ξιδιού ανέρχεται σήμερα σε εκατομμύρια τόνους. Ωστόσο, η αιθανόλη ως συστατικό αυτών των προϊόντων δεν θα πρέπει να θεωρείται βιομηχανικό προϊόν (Baras et al., 2002).

Η βιοαιθανόλη που λαμβάνεται βιομηχανικά (που παράγεται αποκλειστικά με ζύμωση) χρησιμοποιείται πλέον στη βιομηχανία τροφίμων:

- στην παραγωγή ισχυρών αλκοολούχων ποτών, όπως ρούμι, βότκα, τζιν κ.λπ.
- ως παράγοντας συντήρησης και
- ως διαλύτης (Baras et al., 2002).

Παρόλο το ευρύ φάσμα των εφαρμογών της, η μέση κατανάλωση αιθανόλης στη βιομηχανία τροφίμων ανέρχεται μόνο στο 8-10% της συνολικής παραγωγής της, κυρίως για την παραγωγή ισχυρών ποτών και ξυδιού: βότκα (πάνω από 50%), ρούμι και τζιν (περίπου 25%), ξύδι (περίπου 10%), ακολουθούμενα από λικέρ κ.λπ. Τα παραπάνω δεδομένα δεν επιτρέπουν το συμπέρασμα ότι η εφαρμογή αιθανόλης στη βιομηχανία αυτή ήταν σημαντικός παράγοντας για την ανάπτυξη της παραγωγής της τις τελευταίες δύο δεκαετίες (Baras et al., 2002).

➤ Η αιθανόλη ως πρώτη ύλη στην φαρμακευτική ιατρική και στα καλλυντικά

Η αιθανόλη είναι μια σημαντική πρώτη ύλη στα φαρμακευτικά προϊόντα, τα φάρμακα και τα καλλυντικά. Χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλύτης, παράγοντας εκχύλισης και απολυμαντικό. Ωστόσο, οι ποσότητες αιθανόλης που χρησιμοποιούνται για αυτούς τους σκοπούς είναι σημαντικά μικρότερες σε σύγκριση με αυτές που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ενέργειας στη χημική βιομηχανία και στη βιομηχανία τροφίμων (Baras et al., 2002).

3.4 Εγκεκριμένες Νόμιμες Χρήσεις της Αιθανόλης

Ο Οργανισμός Τροφίμων και Φαρμάκων των Ηνωμένων Πολιτειών (FDA) θέτει μια σειρά από κανόνες που επιτρέπουν κάποιες πολύ συγκεκριμένες χρήσεις της αιθανόλης σε προετοιμασία/αποθήκευση τροφίμων για ανθρώπους και ζώα. Για τους ανθρώπους, ο FDA θεωρεί ότι η αιθανόλη «Γενικά Αναγνωρίζεται ως Ασφαλής» (GRAS, Generally Recognized As Safe) όταν προστίθεται απευθείας σε ανθρώπινη τροφή. Ο κανόνας δηλώνει ότι «το συστατικό χρησιμοποιείται ως αντιμικροβιακός παράγοντας σε κρούστες πίτσας πριν από το τελικό ψήσιμο σε επίπεδα που δεν υπερβαίνουν το 2,0% κατά βάρος του προϊόντος». Η κατάσταση GRAS της αιθανόλης σε άλλα επεξεργασμένα τρόφιμα έχει επίσης αναθεωρηθεί. Για παράδειγμα, η αιθανόλη είναι GRAS όταν χρησιμοποιείται ως συντηρητικό στη γέμιση κρουασάν σε συγκέντρωση 107 ppm (FDA, 2004). Επίσης η αιθανόλη έχει δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως αρωματικό σε πρόσθετα χρώματος για τη σήμανση τροφίμων και το χρωματισμό των αυγών με το κέλυφος (FDA, 2013). Σύμφωνα με το 21 CFR 583.200, η αιθανόλη που περιέχει μικρές ποσότητες οξικού αιθυλεστέρα είναι μια τροφική ουσία που επιβεβαιώνεται ως GRAS στις ζωοτροφές και στο πόσιμο νερό ζώων. Συγκεκριμένα, ο κανόνας αναφέρει:

«Το πρόσθετο ζωοτροφών που περιέχει οξικό αιθυλεστέρα πληροί τις απαιτήσεις του 27 CFR 21.62, το οποίο είναι τουλάχιστον 92,5% αιθυλική αλκοόλη, με κάθε 100 γαλιόνια να έχει προσθέσει το ισοδύναμο 4,25 γαλονιών 100% οξικού αιθυλεστέρα. Χρησιμοποιείται σύμφωνα με τις καλές πρακτικές διατροφής σε συμπληρώματα διατροφής μηρυκαστικών ως πηγή προστιθέμενης ενέργειας» (Demirbas et al., 2011).

Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (US EPA) ρυθμίζει όλες τις μη εδώδιμες εφαρμογές της αιθανόλης, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης της ως φυτοφαρμάκου και ρυθμιστή ανάπτυξης φυτών. Σύμφωνα με την Απόφαση Επιλεξιμότητας Επανεγγραφής (RED) για τις αλειφατικές αλκοόλες, η αιθανόλη και η ισοπροπανόλη καταχωρήθηκαν στις ΗΠΑ ήδη από το 1948 ως δραστικά συστατικά σε απολυμαντικά εσωτερικού χώρου (US EPA, 1995). Περίπου 48 προϊόντα αιθανόλης καταγράφηκαν για

χρήση ως απολυμαντικά και μυοκτονίες επεξεργασίας σκληρών επιφανειών από το 2012 (US EPA, 2012a). Η αιθανόλη είναι επίσης το δραστικό συστατικό σε ορισμένα προϊόντα ρυθμιστή ανάπτυξης φυτών. Συγκεκριμένα, η αιθανόλη χρησιμοποιείται για τον «καπνισμό αποθηκευμένων εμπορευμάτων» ως παράγοντας ωρίμανσης σε εσπεριδοειδή, αχλάδια, αβοκάντο, μπανάνα, παπάγια, πεπόνια και ντομάτες (Demirbas et al., 2011).

3.5 Βιοαιθανόλη ως Καύσιμο

Η βιοαιθανόλη είναι σίγουρα και κατά πολύ το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο βιοκαύσιμο για μεταφορές σε όλο τον κόσμο (Demirbas et al., 2011). Είναι ένα κοινό βιοκαύσιμο πρώτης γενιάς που χρησιμοποιείται γενικά ως μείγμα με περιεκτικότητα έως και 85% (E85). Είναι το βιοκαύσιμο που χρησιμοποιείται περισσότερο σε παγκόσμιο επίπεδο, με τις ΗΠΑ να είναι σήμερα ο μεγαλύτερος παραγωγός στον κόσμο και τη Βραζιλία να είναι ο μεγαλύτερος εξαγωγέας, που αντιπροσωπεύει το 70% της παγκόσμιας παραγωγής και το 90% της αιθανόλης που χρησιμοποιείται για καύσιμα. Στη Σουηδία και τις ΗΠΑ, ένα υψηλής αναλογίας μείγμα βιοαιθανόλης E85 (85% αιθανόλη και 15% βενζίνη) χρησιμοποιείται για τα Οχήματα Ευέλικτου Καυσίμου (FFV - Flexible Fuel Vehicles) με τροποποιημένους κινητήρες που μπορούν να λειτουργούν είτε με E85 είτε με βενζίνη είτε με οποιοδήποτε μείγμα από τα δύο. Το E85 μπορεί σήμερα να αγοραστεί επίσης σε πολλά πρατήρια καυσίμων στο Ηνωμένο Βασίλειο (Εικόνα 14). Η καθαρή αιθανόλη (E100) έχει επίσης χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη κλίμακα στη Βραζιλία σε ειδικά τροποποιημένους κινητήρες (Luque et al., 2008).



Εικόνα 14: Το μείγμα βιοαιθανόλης E85 μπορεί να βρεθεί σε ανταγωνιστικές τιμές κόστους σε πολλά πρατήρια καυσίμων σε όλο το Ηνωμένο Βασίλειο (Luque et al., 2008).

Η βιοαιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε αυτοκίνητα που έχουν σχεδιαστεί για να λειτουργούν με καθαρή αιθανόλη ή αναμειγνύεται με βενζίνη για να παραχθεί το λεγόμενο "gasohol". Απαιτείται άνυδρη βιοαιθανόλη για ανάμειξη με βενζίνη. Συνήθως δεν απαιτείται τροποποίηση του κινητήρα για τη χρήση του μείγματος. Η βιοαιθανόλη είναι ένα οξυγονωμένο καύσιμο που περιέχει 35% οξυγόνο, το οποίο μειώνει τις εκπομπές σωματιδίων και NO_x από την καύση (Demirbas et al., 2011). Η βιοαιθανόλη πρώτης γενιάς προσφέρει ένα πολύ βολικό μείγμα με βενζίνες για κινητήρες λόγω του υψηλότερου αριθμού οκτανίων (πάνω από 100), του χαμηλότερου αριθμού κετανίων (λιγότερο από 10) και της υψηλότερης θερμότητας εξάτμισης σε σύγκριση με τη βενζίνη. Τέτοιες ιδιότητες επιτρέπουν υψηλότερο λόγο συμπίεσης, μικρότερο χρόνο καύσης και πιο λεπτό κινητήρα καύσης, πράγματα που οδηγούν σε θεωρητικά πλεονεκτήματα απόδοσης σε σχέση με τη βενζίνη σε έναν κινητήρα εσωτερικής καύσης (Balat et al., 2008). Η βιοαιθανόλη πιστεύεται επίσης ότι δίνει 70% μείωση διοξειδίου του άνθρακα σε σύγκριση με τη βενζίνη, μειώνοντας επίσης την εκπομπές σωματιδίων και NO_x (Luque et al., 2008).

Εντωμεταξύ , ένα από τα κύρια μειονεκτήματα της είναι , ότι η βιοαιθανόλη είναι υγροσκοπική , χαρακτηριστικό μη θεμιτό για την χρήση της ως καυσίμου μεταφοράς. Η ανάμειξη βιοαιθανόλης με βενζίνη πρέπει να γίνει ακριβώς πριν από τη χρήση της. Ως εκ τούτου, προκύπτουν ζητήματα αποθήκευσης και διανομής των βιοκαυσίμων, επιβαρύνοντας το κόστος του τελικού προϊόντος. Ακόμα , η βιοαιθανόλη έχει αρκετά προβλήματα όσον αφορά τις φυσικές ιδιότητές της, με αποτέλεσμα οι κινητήρες των αυτοκινήτων να χρειάζονται τροποποίηση για να λειτουργούν σε μείγμα που περιέχει περισσότερο από 5% (E5, Ευρώπη) έως 10% (E10, Βόρεια Αμερική) βιοαιθανόλη σύμφωνα με τους αντίστοιχους κανονισμούς EN228 και ASTM D5798. Η βιοαιθανόλη έχει επίσης χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα (πάνω από 30% λιγότερη ενέργεια από τη βενζίνη, αν και αυτό είναι δυνατόν να αντισταθμιστεί εν μέρει από την καλύτερη απόδοση της, μειώνοντάς την σε περίπου 10–12%) (Balat et al., 2008), χαμηλή φωτεινότητα φλόγας και χαμηλότερη πίεση ατμών από τη βενζίνη (κάνει κρύες εκκινήσεις δύσκολες). Είναι επίσης διαβρωτική, αναμίξιμη με το νερό και σχετικά τοξική για τα οικοσυστήματα (Luque et al., 2008).

3.6 Πρώτες Ύλες για την Παραγωγή της Βιοαιθανόλης

Η βιοαιθανόλη μπορεί να παραχθεί από διάφορα είδη πρώτων υλών. Οι πρώτες ύλες ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες γεωργικών πρώτων υλών: πρώτες ύλες που περιέχουν σακχαρόζη (π.χ. ζαχαροκάλαμο, ζαχαρότευτλα, γλυκό σόργο και φρούτα), υλικά αμύλου (π.χ. καλαμπόκι, σιτάρι, ρύζι, πατάτες, μανιόκα, γλυκοπατάτες και κριθάρι) και λιγνοκυτταρινικά υλικά (π.χ. ξύλο, άχυρο και χόρτα) (Balat, 2011). Πάρα τα αυτά , αυτές οι πρώτες ύλες (πρώτης γενιάς) που περιέχουν ζάχαρη και άμυλο ανταγωνίζονται τη χρήση τους ως τρόφιμα ή ζωοτροφές, επηρεάζοντας έτσι την προσφορά τους. Έτσι, η λιγνοκυτταρινική βιομάζα (δεύτερης γενιάς) αντιπροσωπεύει μια εναλλακτική πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοαιθανόλης λόγω του χαμηλού κόστους, της διαθεσιμότητας, της ευρείας διανομής της και δεν είναι ανταγωνιστική με τις καλλιέργειες τροφίμων και ζωοτροφών (Tomás-Rejó et al., 2011).

3.6.1 Σακχαρούχες Πηγές

Το ζαχαροκάλαμο και τα τεύτλα είναι τα σημαντικότερα φυτά παραγωγής ζάχαρης στον κόσμο. Τα δύο τρίτα της παγκόσμιας παραγωγής ζάχαρης προέρχονται από ζαχαροκάλαμο και το ένα τρίτο προέρχεται από ζαχαρότευτλα. Μπορούν εύκολα να υδρολυθούν από το ένζυμο ινβερτάση, το οποίο συντίθεται από τα περισσότερα είδη *Saccharomyces*. Επομένως, δεν απαιτείται προεπεξεργασία για την παραγωγή βιοαιθανόλης από τις πρώτες ύλες που περιέχουν ζάχαρη (σακχαρόζη), γεγονός που καθιστά αυτή τη βιοδιεργασία πιο εφικτή από ό,τι από πρώτες ύλες που περιέχουν άμυλο (Linoj et al., 2006). Οι καλλιέργειες ζάχαρης χρειάζονται μόνο μια διαδικασία άλεσης για την εκχύλιση των σακχάρων στο μέσο της ζύμωσης, και εδώ η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί απευθείας από το χυμό ή τη μελάσα (Bušić et al., 2018).

Το ζαχαροκάλαμο είναι μια ημιετής καλλιέργεια που δεν απαιτεί πολλές γεωργικές εργασίες που συνήθως χρειάζονται για την επεξεργασία των πρώτων καλλιεργειών. Το ζαχαροκάλαμο είναι λιγότερο ακριβό από άλλες πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαιθανόλης λόγω της ευκολότερης επεξεργασίας και της υψηλότερης παραγωγικότητας

(Tabak, 2009). Παράλληλα όμως, πολλές προσπάθειες εξακολουθούν να στοχεύουν στη βελτίωση της παραγωγής βιοαιθανόλης από ζαχαροκάλαμο. Αυτό περιλαμβάνει την ανάπτυξη νέων ποικιλιών ζαχαροκάλαμου με υψηλότερη περιεκτικότητα σε ζάχαρη και αντοχή σε ασθένειες, μεγαλύτερη απόδοση και μεγαλύτερη μακροζωία (Bušić et al., 2018).

Η παραγωγή ζάχαρης στην Ευρώπη, βασίζεται κυρίως στη χρήση ζαχαρότευτλων ως πρώτης ύλης. Ο ακατέργαστος, λεπτός και παχύρρευστος χυμός, ως ενδιάμεσο προϊόν που σχηματίζεται κατά την επεξεργασία των ζαχαρότευτλων, όπως και η κρυσταλλική ζάχαρη υψηλής καθαρότητας, θα μπορούσαν να μετατραπούν σε βιοαιθανόλη ή/και προϊόντα βιολογικής βάσης (Bušić et al., 2018).

Ένα κύριο υποπροϊόν της βιομηχανίας ζάχαρης η μελάσα χρησιμεύει κυρίως ως υπόστρωμα για την παραγωγή μαγιάς και βιοαιθανόλης, επιπλέον μπορεί να είναι κατάλληλη για την παραγωγή ζωοτροφών. Τα συνολικά υπολειμματικά σάκχαρα στη μελάσα μπορεί να ανέρχονται σε 50–60% (m/V), εκ των οποίων περίπου το 60% είναι σακχαρόζη, γεγονός που καθιστά αυτό το υπόστρωμα κατάλληλο για παραγωγή βιοαιθανόλης μεγάλης κλίμακας (Senthilkumar et al., 2009). Η μελάσα από ζαχαροκάλαμο και τεύτλα είναι υποπροϊόν της παρασκευής ή του εξευγενισμού της σακχαρόζης από ζαχαροκάλαμο και τεύτλα (Bušić et al., 2018).

Ένα άλλο υλικό που περιέχει ζάχαρη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαιθανόλης είναι ο ορός γάλακτος, ένα υποπροϊόν της τυροκομίας, που περιέχει περίπου 4,9% (m/V) λακτόζη. Λόγω της σχετικά χαμηλής περιεκτικότητας σε ζάχαρη, ένα φυτό βιοαιθανόλης μέτριου μεγέθους απαιτεί σημαντικό όγκο ορού γάλακτος (Ling, 2008).

3.6.2 Αμυλούχες Πηγές

Οι καλλιέργειες σιτηρών (π.χ. καλαμπόκι, κριθάρι, σιτάρι ή σόργο κόκκου) και οι καλλιέργειες ρίζας (π.χ. μανιόκα, πατάτα, γλυκοπατάτα, αγκινάρα ή κάκτος) περιέχουν μεγάλες ποσότητες αμύλου (Jobling, 2004). Το απομονωμένο φυσικό άμυλο από διαφορετικές πηγές μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω μετατροπή σε προϊόντα βιολογικής βάσης ή/και την παραγωγή βιοαιθανόλης. Το υπόλειμμα από την απομόνωση αμύλου περιέχει πρωτεΐνες και φυτικές ίνες, οι οποίες έχουν μεγάλες δυνατότητες εφαρμογής στην παραγωγή τροφίμων και ζωοτροφών. Στις ΗΠΑ, το καλαμπόκι αποτελεί πηγή πάνω από το 95% της παραγωγής βιοαιθανόλης και το υπόλοιπο παράγεται από κριθάρι, σιτάρι, ορό γάλακτος και υπολείμματα ποτών (Solomon et al., 2007). Οι περιοχές καλλιέργειας σόργου στις ΗΠΑ δείχνουν αυξανόμενο ενδιαφέρον για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Ακόμα, η οικονομική βιωσιμότητα της παραγωγής βιοαιθανόλης από μανιόκα στην Ταϊλάνδη είναι και αυτή 6+9 υπό έρευνα. Οι κόνδυλοι μανιόκας περιέχουν σχεδόν 80% κατά μάζα άμυλο και κάτω από 1,5% κατά μάζα πρωτεΐνες (Bušić et al., 2018).

Το άμυλο είναι ένα μείγμα γραμμικών (αμυλόζη) και διακλαδισμένων (αμυλοπηκτίνη) πολυγλυκανών. Το κρίσιμο ένζυμο για την υδρόλυση αμύλου είναι η α -αμυλάση, ενεργή στους δεσμούς α -1,4, αλλά όχι στους α -1,6 στην αμυλοπηκτίνη (Mousdale, 2008). Για την παραγωγή βιοαιθανόλης από πρώτες ύλες που περιέχουν άμυλο, είναι απαραίτητο να γίνει η υδρόλυση αμύλου (κυρίως με α -αμυλάση και γλυκοαμυλάση) σε σιρόπι γλυκόζης, το οποίο

μπορεί να μετατραπεί σε αιθανόλη από τη μαγιά *Saccharomyces cerevisiae*. Αυτό το βήμα είναι ένα πρόσθετο κόστος σε σύγκριση με την παραγωγή βιοαιθανόλης από τις σακχαρούχες πηγές (Bušić et al., 2018).

Υπό αναερόβιες συνθήκες, η μαγιά *S. cerevisiae* μεταβολίζει τη γλυκόζη σε αιθανόλη. Η μέγιστη απόδοση μετατροπής της γλυκόζης σε αιθανόλη είναι 51% κατά μάζα. Ωστόσο, η μαγιά χρησιμοποιεί επίσης γλυκόζη για την ανάπτυξη των κυττάρων και τη σύνθεση άλλων μεταβολικών προϊόντων, μειώνοντας έτσι τη μέγιστη απόδοση μετατροπής. Στην πράξη, 40-48% κατά μάζα γλυκόζης μετατρέπεται σε αιθανόλη (Lee et al., 2007).

Σε σύγκριση με την παραγωγή αιθανόλης από πρώτες ύλες που περιέχουν ζάχαρη, η αιθανόλη που λαμβάνεται από άμυλο βελτιώνει την εφαρμογή ενζύμων και τα στελέχη μαγιάς με υψηλή ανοχή σε αιθανόλη (Schubert, 2006).

Τα μικροφύκη είναι μια πιθανή ανανεώσιμη πηγή βιομάζας για την παραγωγή βιοκαυσίμων επειδή είναι ικανά να μετατρέψουν το CO₂ σε λιπίδια και πολυσακχαρίτες. Έτσι, το βιομηχανικό CO₂ θα μπορούσε να συλλεχθεί και να χρησιμοποιηθεί για την καλλιέργεια μικροφυκών ως μέρος της στρατηγικής για τη μείωση των εκπομπών CO₂ στην ατμόσφαιρα. Τα μικροφύκη μπορούν να συσσωρεύσουν άμυλο ως εφεδρικό πολυσακχαρίτη, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοαιθανόλης (τρίτης γενιάς) μετά τη διαδικασία προεπεξεργασίας. Ακόμα, η υπολειμματική βιομάζα (που περιέχει οργανική ύλη και μέταλλα) μετά την παραγωγή βιοαιθανόλης μπορεί να χρησιμεύσει ως βιολίπασμα. Ως εκ τούτου, είναι προφανές ότι η χρήση της ιδέας του βιοδιυλιστηρίου μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την παραγωγή βιοαιθανόλης από μικροφύκη (Bušić et al., 2018).

3.6.3 Λιγνοκυτταρινικές Πηγές

Η παραγωγή βιοαιθανόλης από τις πρώτες ύλες που περιέχουν λιγνοκυτταρίνη είναι ελκυστική και βιώσιμη επειδή η λιγνοκυτταρινική βιομάζα είναι ανανεώσιμη και μη ανταγωνιστική με τις καλλιέργειες τροφίμων. Επιπλέον, η χρήση βιοαιθανόλης που λαμβάνεται από λιγνοκυτταρινική βιομάζα σχετίζεται με τη σημαντική μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου (Binod et al., 2010). Η λιγνοκυτταρινική βιομάζα κατανέμεται σχεδόν εξίσου στη Γη, σε σύγκριση με τους ορυκτούς πόρους, γεγονός που παρέχει ασφάλεια εφοδιασμού με τη χρήση εγχώριων πηγών ενέργειας. Μπορεί να ληφθεί από διαφορετικά υπολείμματα ή να συλλεχθεί απευθείας από το δάσος και η τιμή του είναι συνήθως χαμηλότερη από τις πρώτες ύλες που περιέχουν ζάχαρη ή άμυλο, οι οποίες απαιτούν πλήρη προσέγγιση γεωργικής εκτροφής (Cherubini et al., 2011). Οι πρώτες ύλες που περιέχουν λιγνοκυτταρίνη για την παραγωγή βιοαιθανόλης σχηματίζουν έξι κύριες ομάδες: υπολείμματα καλλιέργειας (βαγάσα από ζαχαροκάλαμο και γλυκό σόργο, καλαμπόκι, διαφορετικοί τύποι άχυρου, φλούδες ρυζιού, κουκούτσια και πολτός ελιάς), σκληρό ξύλο (ασπένι, λεύκα), μαλακό ξύλο (πεύκο, έλατο), απόβλητα κυτταρίνης (π.χ. απορρίμματα χαρτιού και ανακυκλωμένη λάσπη χαρτιού), ποώδη βιομάζα (σανός μηδικής, χλοοτάπητα και άλλα είδη χόρτων) και αστικά στερεά απόβλητα (Bušić et al., 2018).

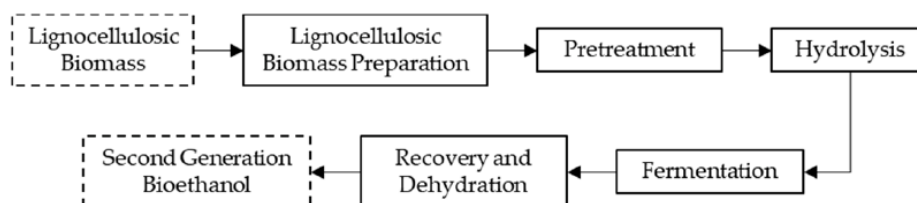
Η μέση λιγνοκυτταρινική βιομάζα περιέχει 43% κυτταρίνη, 27% λιγνίνη, 20% ημικυτταρίνη και 10% άλλα συστατικά (Cherubini et al., 2011). Αυτή η ετερογενής δομή της

λιγνοκυτταρινικής βιομάζας απαιτεί πιο πολύπλοκες χημικές διεργασίες από ό,τι ομοιόμορφες και σταθερές πρώτες ύλες που απαιτούνται στη χημική βιομηχανία. Επιπλέον, η συγκομιδή λιγνοκυτταρινικών καλλιεργειών συνήθως δεν είναι δυνατή καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, γεγονός που την καθιστά δυσκολότερο για τους προμηθευτές βιομάζας. Επομένως, αυτό το πρόβλημα πρέπει να λυθεί με σταθεροποίηση βιομάζας προκειμένου να είναι διαθέσιμο για μακροπρόθεσμη αποθήκευση και να εξασφαλιστεί η συνεχής εργασία του βιοδιυλιστηρίου καθ' όλη τη διάρκεια του έτους (Bužić et al., 2018).

3.7 Παραγωγή Βιοαιθανόλης

Γενικά, η μετατροπή της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας σε βιοαιθανόλη ξεκινά συνήθως με ένα προκαταρκτικό στάδιο προετοιμασίας της πρώτης ύλης που περιλαμβάνει καθαρισμό και μείωση μεγέθους με άλεση ή κοπή, η οποία είναι και από τις πιο ενεργειακά κοστοβόρες διεργασίες της διαδικασίας (Sebayang et al., 2016). Στη συνέχεια, η διαδικασία ακολουθεί τέσσερα βασικά βήματα όπως φαίνεται στην Εικόνα 15:

1. Προεπεξεργασία, για την αποικοδόμηση του λιγνοκυτταρινικού δικτύου στα κλάσματά του.
2. Υδρόλυση/Σακχαροποίηση, για τη λήψη ζυμώσιμων σακχάρων.
3. Ζύμωση, για τη μετατροπή των σακχάρων σε αιθανόλη.
4. Ανάκτηση και αφυδάτωση, για διαχωρισμό και καθαρισμό της ληφθείσας αιθανόλης (Branco et al., 2019).



Εικόνα 15: Βήματα για τη μετατροπή της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας σε βιοαιθανόλη (Zabed et al., 2017).

3.7.1 Προεπεξεργασία

Πριν από τη ζύμωση κυτταρίνη και οι ημικυτταρίνες πρέπει να υδρολύονται σε απλά σάκχαρα. Η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη συνδέονται στενά με την κυτταρίνη και μειώνουν την προσβασιμότητα του παράγοντα υδρόλυσης. Ακόμα, η κρυσταλλική δομή της κυτταρίνης αντιπροσωπεύει υψηλότερη αντίσταση στην υδρόλυση και η παρουσία λιγνίνης περιορίζει την ενζυματική υδρόλυση λόγω της προσρόφησης των ενζύμων (Sun et al., 2016). Ετσι, αναπτύχθηκαν αρκετές προεπεξεργασίες για να διαταράξουν τη συμπαγή και πολύπλοκη δομή της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας, αλλάζοντας τόσο τη μικρο- όσο και τη μακρο-δομή της. Η προεπεξεργασία εκτελεί απολιγνίνωση, δηλαδή διασπά και αφαιρεί τη λιγνίνη. Ακόμα, σε αυτή τη διαδικασία, θα πρέπει επιπλέον να συμβεί η αποικοδόμηση των ημικυτταρινών και η μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης. Οι προεπεξεργασίες μπορούν να ταξινομηθούν σε φυσικές (π.χ. άλεσμα), χημικές (οξύ, αλκάλιο, οζονόλυση και ιοντικά υγρά),

φυσικοχημικές (έκρηξη ατμού, έκρηξη ινών αμμωνίας, έκρηξη CO₂, υγρό ζεστό νερό και υγρή οξείδωση) και βιολογικές (Branco et al., 2019).

Η προεπεξεργασία θεωρείται ότι είναι το κυριότερο εμπόδιο στην ανάπτυξη μιας οικονομικά αποδοτικής παραγωγής βιοαιθανόλης από λιγνοκυτταρινική βιομάζα και αντιπροσωπεύει περίπου το 40% του συνολικού κόστους. Ακόμα, κατά την προεπεξεργασία, είναι δυνατόν να δημιουργηθούν ενώσεις παράγωγες της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας, οι οποίες συχνά έχουν ανασταλτική επίδραση σε ένζυμα και μικροοργανισμούς, μειώνοντας την απόδοση σακχαροποίησης της υδρόλυσης και επηρεάζοντας αρνητικά τις βιοκαταλυτικές διαδικασίες ζύμωσης. Ο σχηματισμός αυτών των προϊόντων αποδόμησης εξαρτάται από τον τύπο της πρώτης ύλης, τη μέθοδο προεπεξεργασίας και τις πειραματικές συνθήκες που επιλέγονται (Kim, 2018). Αυτοί οι αναστολείς περιλαμβάνουν (i) φουρφουράλη και HMF (5-υδροξυμεθυλ-2-φουραλδεΐδη), από την αποικοδόμηση εξόζων και πεντόζων, αντίστοιχα, τα οποία μπορούν περαιτέρω να αποικοδομηθούν σε μυρμηκικό και λεβουλινικό οξύ, (ii) οξικό οξύ που προέρχεται από ημικυτταρίνες και (iii) φαινολικές ενώσεις από την αποικοδόμηση λιγνίνης. Τα φουράνια, δηλαδή η φουρφουράλη και η HMF, αναστέλλουν τη μικροβιακή ανάπτυξη και αυξάνουν τη φάση υστέρησης, μειώνοντας την ογκομετρική απόδοση αιθανόλης και την παραγωγικότητα (Ximenes et al., 2013). Οργανικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους όπως το οξικό, το μυρμηκικό, το γαλακτικό και το λεβουλινικό οξύ είναι τοξικά για τους μικροοργανισμούς και μπορούν να επηρεάσουν την ανάπτυξή τους, καθώς μπορούν να μεταφερθούν μέσω της κυτταρικής μεμβράνης οξινίζοντας το κυτταρόπλασμα ανάλογα με το ενδοκυτταρικό pH και τη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου. Φαινολικές ενώσεις όπως η βανιλίνη, η συριγγαλδεΐδη, το trans-κινναμικό οξύ και το υδροξυβενζοϊκό οξύ, = αναστέλλουν τις κυτταρινάσες (Branco et al., 2019).

Έχουν ήδη αναπτυχθεί αρκετές τεχνολογίες αποτοξίνωσης για την απομάκρυνση των αναστολέων: (i) φυσική εξάτμιση, εκχύλιση και προσρόφηση, (ii) χημική εξουδετέρωση, αλκαλική αποτοξίνωση και ιοντική ανταλλαγή και (iii) βιολογική-ενζυματική και μικροβιακή αποτοξίνωση. Ωστόσο, αυτές οι τεχνολογίες αντιπροσωπεύουν ένα πρόσθετο κόστος (Amarasekara, 2014). Άλλες στρατηγικές που ερευνήθηκαν για την επίλυση ή τη μείωση της ποσότητας των ανασταλτικών ενώσεων ή, τουλάχιστον, τη μείωση της επίδρασής τους. Αυτές οι στρατηγικές περιλαμβάνουν την επιλογή μιας πρώτης ύλης με χαμηλότερη ποσότητα λιγνίνης. Μια άλλη δυνατότητα είναι η επιλογή μικροοργανισμών με υψηλή αντοχή στους αναστολείς. Επιπλέον διερευνάτε

η προσαρμοστική εξέλιξη των μικροοργανισμών σε αναστολείς ή/και γενετική και μεταβολική μηχανική για την αύξηση της αντοχής τους στους αναστολείς. Ωστόσο, η αναστολή των ενζύμων και των μικροοργανισμών από ενώσεις παραγώγων λιγνοκυτταρινικής βιομάζας είναι ένα εμπόδιο που πρέπει ακόμη να μελετηθεί (Branco et al., 2019).

3.7.1.1 Βιολογική Προεπεξεργασία

Για την εκτέλεση της βιολογικής προεπεξεργασίας χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί. Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη μέθοδο διαθέτουν ειδικά την ικανότητα να αποικοδομούν τα λιγνοκυτταρινικά συστατικά της πρώτης ύλης σε άμορφη μορφή. Οι τυπικοί μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται ως απελευθερωτές της πολύπλοκης λιγνοκυτταρινικής δομής είναι η καφετιά μούχλα, η μαλακή μούχλα και οι μύκητες της λευκής μούχλας. Ο τύπος καφέ μούχλας είναι ικανός να αποικοδομεί την κυτταρίνη, ενώ τόσο η μαλακή όσο και η λευκή μούχλα μπορούν να αποικοδομήσουν τόσο την κυτταρίνη όσο και τη λιγνίνη (Silveira et al., 2015). Από όλους αυτούς τους τύπους μυκήτων, ο τύπος των μυκήτων της λευκής μούχλας είναι γνωστός ως ο πιο ευνοϊκός βιολογικός παράγοντας προεπεξεργασίας. Η ικανότητα των μυκήτων να αποικοδομούν τη λιγνοκυτταρινική δομή έγκειται στο υδρολυτικό σύστημα και στο λιγνινολυτικό σύστημα, τα οποία είναι υπεύθυνα για την παραγωγή υδρολασών για την απελευθέρωση πολυσακχαρίτη και για τη διάσπαση της δομής της λιγνίνης, αντίστοιχα (Aditiya et al., 2016).

Η βιολογική προεπεξεργασία είναι ευνοϊκή λόγω της βιωσιμότητάς της στο περιβάλλον. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, η βιολογική προεπεξεργασία απαιτεί μόνο ήπια κατάσταση, πράγμα που σημαίνει ότι δεν απαιτείται υπερβολική προσθήκη ενέργειας. Η ενσωματωμένη ικανότητα των μυκήτων να αποικοδομούν το λιγνοκυτταρινικό τοίχωμα κάνει αυτή τη διαδικασία να μην απαιτεί πρόσθετη χημική ουσία. Επομένως, αυτή η προσέγγιση είναι ασφαλής από τυχόν επιβλαβείς επιπτώσεις. Ωστόσο, η προεπεξεργασία της λιγνοκυτταρινικής τροφοδοσίας με αυτή τη μέθοδο έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερο ρυθμό παραγωγής. Έτσι, αυτή η προσέγγιση είναι δυσμενής για τη βιομηχανία μεγάλης κλίμακας. Ως εκ τούτου, αυτή η μέθοδος προεπεξεργασίας είναι χρήσιμη για την παροχή περισσότερων δυνατοτήτων της πρώτης ύλης εάν συνδυαστεί με μια άλλη μέθοδο προεπεξεργασίας (Aditiya et al., 2016).

3.7.1.2 Χημική Προεπεξεργασία

Ειδικές υποστηρικτικές χημικές ουσίες αναμένεται να προστεθούν στη χημική προεπεξεργασία. Ο σκοπός είναι ο ίδιος, να καθοδηγηθούν τα λιγνοκυτταρινικά ή τα αμυλούχα υλικά στην καλύτερη μορφή για τη διαδικασία υδρόλυσης ως το επόμενο στάδιο της σειράς παραγωγής. Παρόλο που δεν υπάρχει η απόλυτη καλύτερη μέθοδος για το στάδιο προεπεξεργασίας, η χημική προεπεξεργασία (προεπεξεργασία αραιού οξέος) πιστεύεται ότι είναι η καταλληλότερη για την εφαρμογή εμπορικής κλίμακας (Kuila et al., 2016). Η χημική προεπεξεργασία είναι προσιτή λόγω της αρεστότητάς της: οι χημικές ουσίες αποκτώνται ευκολότερα, φθηνότερα και δεν επηρεάζονται από την τεχνολογική εξέλιξη (σε αντίθεση με τα ένζυμα, τα κατασκευασμένα ένζυμα κοστίζουν περισσότερο από τα παραδοσιακά ένζυμα), είναι λιγότερη η ταλαιπωρία στην αποθήκευση και οι χημικές ουσίες είναι ως επί το πλείστον ανθεκτικές με την κατάλληλη αποθήκευση. Οι χημικές ουσίες αποικοδομούν τα τοιχώματα του λιγνοκυτταρινικού και της σύνθετης υδατανθρακικής αλυσίδας του αμύλου μέσω άμεσης χημικής αντίδρασης που απαιτεί μόνο λιγότερη ενέργεια (σε μορφή θέρμανσης), παρόλο που χρειάζεται περισσότερος χρόνος και παράγει συγκριτικά μικρότερη απόδοση σακχαροποίησης (Aditiya et al., 2016).

Υπάρχουν αρκετά κοινά οξέα που χρησιμοποιούνται στην προεπεξεργασία με οξύ, για παράδειγμα, υδροχλωρικό οξύ, φωσφορικό οξύ, νιτρικό οξύ και θειικό οξύ ως τα πιο δημοφιλή που χρησιμοποιούνται σε λιγνοκυτταρινικό υλικό. Ακόμα χρησιμοποιούνται αρκετά οργανικά οξέα όπως το υπεροξικό οξύ, το μηλεϊνικό οξύ, το γαλακτικό οξύ και το οξικό οξύ. Γενικά, η προεπεξεργασία με οξύ μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο μεθόδους: προεπεξεργασία με συμπυκνωμένο οξύ και προεπεξεργασία με αραιό οξύ. Στην προεπεξεργασία με συμπυκνωμένο οξύ, απαιτείται μόνο μικρότερος χρόνος και ήπια θερμοκρασία για να παραχθούν τα μονομερή σακχάρου (Kuila et al., 2016). Αυτή η μέθοδος είναι επίσης ικανή να παράγει μονοσακχαρίτες αποικοδομώντας τους γλυκοσιδικούς δεσμούς του πολυσακχαρίτη. Στην πράξη, το συμπυκνωμένο οξύ έχει μειονεκτήματα καθώς σχηματίζει αναστολές, διαβρώνει εύκολα τον εξοπλισμό παραγωγής και αυξάνει την τάση αποικοδόμησης του μονομερούς σακχάρου. Σε σχέση με αυτό το θέμα, χρησιμοποιείται προκατεργασία με αραιό οξύ για την καλύτερη διεξαγωγή. Η προεπεξεργασία με αραιό οξύ οδηγεί στο ίδιο αποτέλεσμα με την προεπεξεργασία με συμπυκνωμένο οξύ που θα δώσει τα μονομερή σακχάρου, αν και συμπεριφέρεται διαφορετικά. Συνήθως, η προεπεξεργασία με αραιό οξύ μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διαφορετικών οδών: διαδικασία παρτίδας με χαμηλή θερμοκρασία (κάτω από 433 K ή 160 °C) και υψηλή φόρτιση υποστρωμάτων (εύρος 10–40 w/w%), και συνεχής διαδικασία με υψηλή θερμοκρασία (πάνω από 433 K ή 160 °C) και χαμηλή φόρτιση υποστρωμάτων (εύρος 5–10 w/w%). Η προεπεξεργασία με αραιό οξύ δεν απαιτεί ανάκτηση οξέος και έχει αμελητέα απώλεια οξέος (Aditiya et al., 2016).

3.7.1.3 Μηχανική Προεπεξεργασία

Ακόμα ένας τρόπος για την προεπεξεργασία της βιομάζας είναι η μηχανική προεπεξεργασία, όπου το μέγεθος της βιομάζας μειώνεται φυσικά μέσω της μεθόδου κοπής, τεμαχισμού ή θραύσης του υλικού. Παρόμοια με οποιαδήποτε άλλη μέθοδος προεπεξεργασίας, η μηχανική προεπεξεργασία έχει σκοπό να υποβαθμίσει την κρυσταλλικότητα της βιομάζας, ενισχύοντας έτσι τις υπόλοιπες διαδικασίες παραγωγής βιοαιθανόλης. Συμβατικά, η μείωση του φυσικού μεγέθους μπορεί να γίνει με φρεζάρισμα με υγρό δίσκο, άλεση με σφαίρες, άλεση με δονήσεις, άλεση συμπίεσης, φρέζα με σφυροκόπηση και φρέζα με ρολό. Πραγματοποιήθηκε μια μελέτη σύγκρισης και έδειξε ότι το μικρότερο μέγεθος του καλαμποκιού (περίπου 53–75 mm) παρήγαγε μεγαλύτερο αποτέλεσμα κατά 1,5 φορές από το υπόστρωμα μεγαλύτερου μεγέθους. Αυτό αποδεικνύει ότι ο μηχανικός θρυμματισμός μπορεί να προσφέρει 5-25% βελτίωση του προϊόντος υδρόλυσης και ενισχύει το ποσοστό υδρόλυσης κατά 23-59%, ανάλογα με τις τεχνικές άλεσης. Η συνηθέστερη πρόκληση για τη μηχανική προεπεξεργασία είναι η τεράστια κατανάλωση ενέργειας. Έχει αναφερθεί ότι η προσέγγιση φυσικής μείωσης με μηχανική προεπεξεργασία χρησιμοποιεί το ένα τρίτο της συνολικής κατανάλωσης ενέργειας ολόκληρης της παραγωγής βιοαιθανόλης. Μια μελέτη αποκάλυψε ότι η είναι 51,6 και 11,4 kWh/τόνο πρώτης ύλης για την παραγωγή μεγεθών 0,8 και 3,2 mm, αντίστοιχα. Η κατανάλωση ενέργειας για μηχανικό θρυμματισμό μπορεί να ελεγχθεί ρυθμίζοντας τα μεγέθη της αρχικής εισόδου και του επιθυμητού τελικού υποστρώματος. Επιπλέον, τα ξυλώδη χαρακτηριστικά του υλικού και η περιεκτικότητα σε υγρασία επηρεάζουν επίσης την ισχύ εισόδου για αυτήν την προεπεξεργασία (Silveira et al., 2015). Είναι επιθυμητό να έχουμε λεπτή μορφή βιομάζας από μηχανική προεπεξεργασία, αλλά όταν η επακόλουθη διαδικασία

περιλαμβάνει υγρό, η χρήση εξαιρετικά μικρού μεγέθους βιομάζας μπορεί να σχηματίσει σβώλους (Aditiya et al., 2016).

Μια πιο προηγμένη μέθοδος μηχανικής θρυμματισμού είναι η εξώθηση. Η προεπεξεργασία βιομάζας με εξώθηση διευρύνει την πρόσβαση του ενζύμου για να χτυπήσει τους καλύτερα εκτεθειμένους υδατάνθρακες. Περιλαμβάνει διάτμηση και ανάμειξη της πρώτης ύλης για να περάσει μέσα από τον εξωθητή σε συγκεκριμένη υψηλή θερμοκρασία, προκαλώντας παραμόρφωση της βιομάζας φυσικά, ακόμη και χημικά (Horisawa et al., 2015). Παράγοντες, όπως η ταχύτητα του κοχλίου, η θερμοκρασία και ο λόγος συμπίεσης, θα πρέπει να ελέγχονται για να επιτευχθεί η αποτελεσματικότητα της προεπεξεργασίας με εξώθηση (Aditiya et al., 2016).

Η ακτινοβολία μικροκυμάτων εφαρμόζει ηλεκτρομαγνητικό πεδίο για να προκαλέσει εσωτερική θέρμανση ενός αντικειμένου. Στην παραγωγή βιοαιθανόλης, αυτή η προσέγγιση είναι εφαρμόσιμη με σκοπό τη δομική διάσπαση της προεπεξεργασμένης βιομάζας. Στο λιγνοκυτταρινικό υλικό, τα μικροκύματα επιτίθενται στους πολικούς δεσμούς δονώντας τη δομή μέχρι το υλικό να θερμανθεί εσωτερικά. Ως αποτέλεσμα, η σύνθετη λιγνοκυτταρινική δομή σπάει, διευρύνοντας την πρακτική περιοχή για την επακόλουθη ενζυματική επίθεση. Η θεραπεία με μικροκύματα θεωρείται ως μια προσπάθεια βελτίωσης μέσω της βοήθειας άλλων μεθόδων θεραπείας (Aditiya et al., 2016).

3.7.1.4 Φυσικοχημική Προεπεξεργασία

Η προεπεξεργασία με έκρηξη ατμού εφαρμόζει συνδυασμό υδροθερμικής και ξαφνικής αλλαγής πίεσης στην επεξεργασία της βιομάζας. Αρχικά η βιομάζα εκτίθεται σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση για λίγα δευτερόλεπτα έως λεπτά, στη συνέχεια η διαδικασία τελειώνει αφού λάβει χώρα η αποσυμπίεση στη βιομάζα. Αυτή η μέθοδος κατηγοριοποιείται στην φυσικοχημική προεπεξεργασία για τα συντηγμένα μηχανικά και χημικά χαρακτηριστικά της. Μηχανικά, ο ατμός χτυπά τη βιομάζα προκαλώντας διαχωρισμό των ινών και μειώνει φυσικά τις ίνες. Από την άλλη πλευρά από χημική άποψη, η αυτο-υδρόλυση των ομάδων ακετυλίου που υπάρχει στην ημικυτταρίνη λαμβάνει χώρα σε υψηλή θερμοκρασία, σχηματίζοντας οξικό οξύ και το όξινο περιβάλλον μπορεί να ξεκινήσει όταν το νερό υποβάλλεται σε επεξεργασία σε υψηλή θερμοκρασία (Kamei et al., 2012). Για αυτή τη φύση, η έκρηξη ατμού θα ήταν πιο ωφέλιμη σε βιομάζα πλούσια σε ημικυτταρίνη. Έχοντας οφέλη από υψηλή παραγωγή ανάκτησης ξυλόζης (περίπου 45-65%), μικρότερη χρήση ενέργειας και φιλική προς το περιβάλλον, η έκρηξη ατμού είναι ευνοϊκή οικονομικά για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Από την άλλη πλευρά, ο σχηματισμός αναστολέων ως υποπροϊόν της μεθόδου έκρηξης ατμού είναι μια σημαντική πρόκληση που μπορεί να διαταράξει τη μικροβιακή δραστηριότητα στο επόμενο στάδιο παραγωγής (ζύμωση) (Aditiya et al., 2016).

3.7.2 Υδρόλυση/Σακχαροποίηση

Η διαδικασία υδρόλυσης διαχωρίζει τη μακριά αλυσίδα υδατανθράκων (από κυτταρίνη ή άμυλο) με την προσθήκη μορίων νερού και συνήθως καταλύεται από κάποιο ένζυμο ή οξύ. Αυτό το στάδιο είναι κρίσιμο για την παραγωγή της βιοαιθανόλης, καθώς η ποιότητα του υδρολυμένου προϊόντος θα επηρεάσει την επακόλουθη διαδικασία ζύμωσης, η οποία συνδέεται με την ποιότητα της αιθανόλης ως τελικό προϊόν. Η διαδικασία υδρόλυσης

απαιτείται αφού οι μικροοργανισμοί (που χρησιμοποιούνται στην τελευταία διαδικασία ζύμωσης) είναι ικανοί να αφομοιώσουν μόνο την απλούστερη μορφή σακχάρου που προέρχεται από τον σύνθετο υδατάνθρακα της βιομάζας. Η ενζυματική υδρόλυση είναι γνωστή για την οικονομική της πρόκληση λόγω του υψηλού κόστους των ενζύμων και θεωρείται μη πρακτική για εμπορικούς σκοπούς. Ωστόσο, σε σύγκριση με την όξινη υδρόλυση, τα ένζυμα λειτουργούν σε ήπιο περιβάλλον, επομένως χρειάζεται λιγότερο κόστος συντήρησης εξοπλισμού. Ένα σημαντικό πρόβλημα της όξινης υδρόλυσης είναι η ικανότητα του οξέος να αποικοδομεί σταδιακά τα μονομερή σακχάρου μόλις σχηματιστούν σε ένα εχθρικό όξινο περιβάλλον με υψηλή θερμοκρασία (Aditiya et al., 2016).

3.7.2.1 Όξινη Υδρόλυση

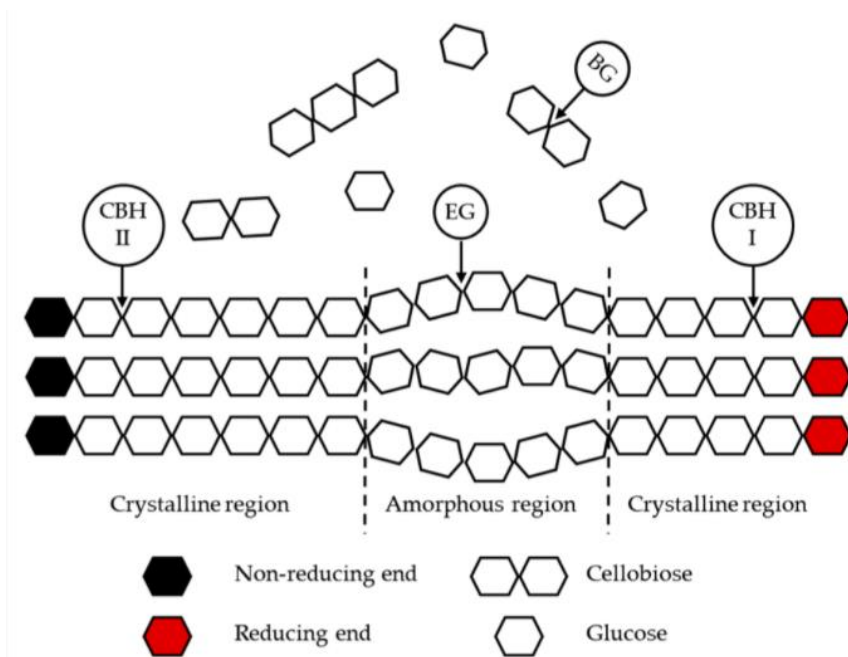
Η όξινη υδρόλυση συνήθως περιλαμβάνει τη χρήση θειικών ή υδροχλωρικών οξέων για τη διάσπαση της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών. Η συμπυκνωμένη όξινη υδρόλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες και επιτυγχάνεται υψηλή απόδοση σακχαροποίησης (δηλαδή το 90% της θεωρητικής απόδοσης γλυκόζης). Ωστόσο, απαιτεί υψηλές συγκεντρώσεις οξέος, συνήθως στην περιοχή 30-70%, που οδηγεί σε διάβρωση του εξοπλισμού. Επομένως, η συμπυκνωμένη όξινη υδρόλυση συνεπάγεται οικονομικά και περιβαλλοντικά προβλήματα (Kennes et al., 2016). Αντίθετα, η αραιωμένη όξινη υδρόλυση απαιτεί πολύ μικρότερη ποσότητα οξέος, 2-5%, και εφαρμόζεται πιο συχνά στη βιομηχανία. Ωστόσο, απαιτεί θερμοκρασία περίπου 200 °C, η οποία μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό διαφορετικών ανασταλτικών ενώσεων, όπως οξικό οξύ, φουρφουράλη, HMF και φαινόλες. Αυτές οι ενώσεις όχι μόνο επηρεάζουν αρνητικά το επόμενο στάδιο ζύμωσης αλλά μειώνουν και την απόδοση σακχαροποίησης (Branco et al., 2019).

3.7.2.2 Ενζυματική Υδρόλυση

Η υδρόλυση μπορεί να καταλυθεί από εξαιρετικά ειδικά ένζυμα που είναι σε θέση να μετατρέψουν τους σύνθετους υδατάνθρακες της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας σε απλά μονομερή. Η ενζυματική υδρόλυση απαιτεί ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και pH (δηλαδή, 50–60 °C και pH 4,5–5,5). Αυτές οι συνθήκες απαιτούν λιγότερη ενέργεια και δεν οδηγούν στο σχηματισμό ανασταλτικών ενώσεων ή στη διάβρωση του εξοπλισμού. Το πιο σημαντικό είναι ότι η ενζυματική υδρόλυση επιτυγχάνει υψηλές αποδόσεις σακχαροποίησης, περίπου 80-95%, και έχει μειωμένες περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Kamzon et al., 2016). Το κόστος των ενζύμων, το οποίο εκτιμάται ότι αντιπροσωπεύει περίπου το 20% του κόστους παραγωγής αιθανόλης, εξακολουθεί να αποτελεί σημαντικό περιορισμό της ενζυματικής υδρόλυσης. Ένα άλλο μειονέκτημα της χρήσης ενζύμων είναι η βραδύτητα των αντιδράσεων, η οποία οδηγεί σε μεγάλους χρόνους υδρόλυσης (π.χ. μιάμιση ημέρα) (Branco et al., 2019).

Οι κυτταρινάσες και οι ημικυτταρινάσες είναι τα ένζυμα που συνήθως χρησιμοποιούνται για την υδρόλυση της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας. Οι κυτταρινάσες, για την υδρόλυση της κυτταρίνης, συνήθως περιλαμβάνουν τρεις συμπληρωματικές ομάδες ενζύμων που είναι σε θέση να υδρολύουν τους β-(1, 4)-γλυκοσιδικούς δεσμούς: ενδογλυκανάσες (EG), κυτταροβιοϋδρολάσες (CBH) και β-γλυκοσιδάσες (BG). Οι EG (ενδο-1, 4-β-d-γλυκανάσες) διασπούν τις άμορφες περιοχές της κυτταρίνης. Οι CBH (εξω-1, 4-β-d-γλυκανάσες) υδρολύουν τα ελεύθερα άκρα της αλυσίδας της κυτταρίνης στο δισακχαρίτη κυτταροβιοζή

και διαιρούνται σε CBHI και CBHII που δρουν στα αναγωγικά και μη αναγωγικά άκρα, αντίστοιχα. Το BG υδρολύει την κυτταροβιόζη για να παράγει γλυκόζη. Αυτές οι ομάδες ενζύμων λαμβάνονται συνήθως σε βιομηχανικό επίπεδο από τον μύκητα *Trichoderma reesei*. Η Εικόνα 16 περιγράφει τη δράση των διαφορετικών ενζύμων στην υδρόλυση κυτταρίνης (Branco et al., 2019).



Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση της ενζυματικής υδρόλυσης της κυτταρίνης (Branco et al., 2019).

Λόγω της ετερογένειας και της πολυπλοκότητας των ημικυτταρινών, απαιτείται ένας εκτεταμένος αριθμός ημικυτταρινάσων, ικανών να υδρολύουν τη ραχοκοκαλιά και τις πλευρικές ομάδες των ημικυτταρινών. Κατά συνέπεια, οι μηχανισμοί που εμπλέκονται στην υδρόλυση των ημικυτταρινών δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητοί (Gurpta et al., 2016). Εκτός από τις κυτταρινάσες και τις ημικυτταρινάσες, υπάρχουν επίσης μη υδρολυτικές βοηθητικές πρωτεΐνες που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αποικοδόμηση της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας, όπως μονοοξυγενάσες λυτικού πολυσακχαρίτη, μονάδες δέσμησης υδατανθράκων και εξανσίνες ή πρωτεΐνες που μοιάζουν με την εξαπανσίνη (Branco et al., 2019).

Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που επηρεάζουν αρνητικά την ενζυματική υδρόλυση των πολυσακχαριτών της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας. Η λιγνίνη που συνδέεται με ημικυτταρίνες αποτελεί δομικό φραγμό για τα ένζυμα μειώνοντας την προσβασιμότητά τους στην κυτταρίνη. Επιπλέον, όσο υψηλότερη είναι η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης τόσο πιο μικρή είναι η διαθέσιμη επιφάνεια για προσβολή ενζύμων. Τα ένζυμα μπορούν επίσης να μην συνδεθούν σωστά στη λιγνίνη. Όλοι αυτοί οι παράγοντες υπογραμμίζουν τη σημασία των

προεπεξεργασιών της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας (Volynets et al., 2017). Η προσθήκη επιφανειοδραστικών ουσιών, που δεσμεύονται στη λιγνίνη αντί για ένζυμα, αυξάνει την αποτελεσματικότητα της ενζυματικής υδρόλυσης, μειώνοντας την ανάγκη φόρτωσης ενζύμου και κατά συνέπεια το κόστος επεξεργασίας. Επιπλέον, τα προϊόντα αποικοδόμησης μυρμηκικού οξέος, φουρφουράλης και λιγνίνης που παράγονται κατά τη διάρκεια προεπεξεργασιών είναι ανασταλτικά τόσο για τις κυτταρινάσες όσο και για τις ημικυτταρινάσες. Επίσης, κατά τη διάρκεια της ενζυματικής υδρόλυσης, μπορεί να συμβεί θερμική μετουσίωση των ενζύμων και, κατά συνέπεια, εκτεταμένη έρευνα επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη θερμοσταθερών ενζύμων, τα οποία μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες 60-100 °C. Η CBH και η BG αναστέλλονται έντονα από τα προϊόντα αντίδρασής τους, την κυτταροβιόζη και τη γλυκόζη, αντίστοιχα. Ομοίως, η ξυλόζη, η ξυλάνη και οι ξυλο-ολιγοσακχαρίτες μπορούν επίσης να αναστείλουν την ενζυματική υδρόλυση της LCB. Ως εκ τούτου, τα διαλυτά σάκχαρα, δηλαδή τα μονομερή σάκχαρα και οι βραχείς ολιγοσακχαρίτες, που προκύπτουν από την υδρόλυση, μπορούν να θεωρηθούν ως ανασταλτικές ενώσεις (Branco et al., 2019).

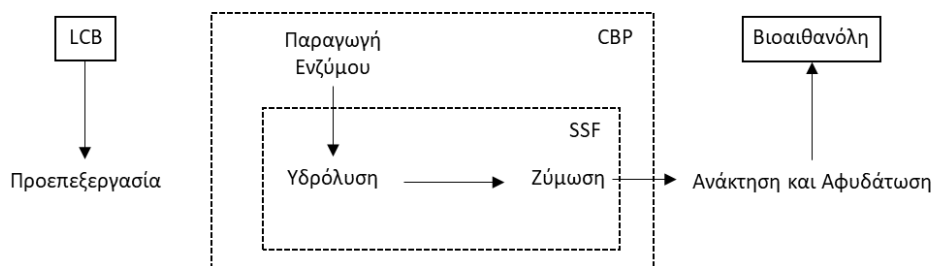
Ο Πίνακας 9 συνοψίζει τα κύρια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τριών τύπων υδρόλυσης. Αν και η ενζυματική υδρόλυση είναι πιο αργή από την όξινη υδρόλυση, οι ήπιες συνθήκες αντίδρασης την καθιστούν την τεχνική υδρόλυσης που συνήθως επιλέγεται για βιομηχανικές εφαρμογές (Branco et al., 2019).

Πίνακας 9: Παράγοντες υδρόλυσης, πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα διαφορετικών τύπων υδρόλυσης (Branco et al., 2019).

| Υδρόλυση | Συμπυκνωμένο οξύ | Αραιωμένο οξύ | Ενζυματική |
|-----------------------------|---|---|--|
| Παράγοντας υδρόλυσης | 30-70% H ₂ SO ₄ /HCl | 2-5% H ₂ SO ₄ /HCl | Κυτταρινάσες και ημικυτταρινάσες |
| Πλεονεκτήματα | Χαμηλή θερμοκρασία. Υψηλή απόδοση σακχαροποίησης. | Χαμηλή κατανάλωση οξέος. | Ήπιες συνθήκες. Χωρίς σχηματισμό αναστολέων. Υψηλή απόδοση σακχαροποίησης. |
| Μειονεκτήματα | Υψηλή ποσότητα οξέων. Διάβρωση εξοπλισμού. Θέματα περιβάλλοντος και κόστους | Υψηλή θερμοκρασία. Σχηματισμός αναστολέων. Χαμηλή απόδοση σακχάρου. | Υψηλό κόστος. Αργές αντιδράσεις. |

3.7.3 Ζύμωση Σακχάρων

Υπάρχουν διαφορετικές δυνατότητες ενσωμάτωσης των βιοδιαδικασιών της υδρόλυσης και της ζύμωσης. Αυτές οι διαμορφώσεις περιλαμβάνουν την χωριστή υδρόλυση και ζύμωση (SHF, separate hydrolysis and fermentation), την ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (SSF, simultaneous saccharification and fermentation) και την ενοποιημένη βιοεπεξεργασία (CBP, consolidated bioprocessing). Η Εικόνα 17 παρουσιάζει τις πιθανές διαμορφώσεις παραγωγής βιοαιθανόλης από την λιγνοκυτταρινική βιομάζα (Branco et al., 2019).



Εικόνα 17: Πιθανές διαμορφώσεις της διαδικασίας παραγωγής βιοαιθανόλης από τη λιγνοκυτταρινική βιομάζα (Branco et al., 2019).

Η SHF αποτελείται από δύο διαδοχικά βήματα: πρώτον, την ενζυμική υδρόλυση και δεύτερον, την ακολουθούμενη μικροβιακή ζύμωση. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της διαμόρφωσης είναι ότι και οι δύο διεργασίες μπορούν να πραγματοποιηθούν υπό τις βέλτιστες συνθήκες τους, κάτι που είναι πολύ σημαντικό λόγω των διαφορών στις βέλτιστες θερμοκρασίες λειτουργίας των υδρολυτικών ενζύμων και των μικροβιακών στελεχών που παράγουν αιθανόλη, συνήθως περίπου 50 και 28–37 °C, αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, η αναστολή του τελικού προϊόντος της BG από το προϊόν της γλυκόζης, κατά το πρώτο βήμα είναι ένα σημαντικό μειονέκτημα του SHF. Η αναστολή του τελικού προϊόντος εξαλείφεται στην SSF, καθώς η υδρόλυση και η ζύμωση εκτελούνται ταυτόχρονα στο ίδιο δοχείο. Με αυτόν τον τρόπο, τα υδρολυμένα σάκχαρα ζυμώνονται αμέσως σε αιθανόλη, βελτιώνοντας τόσο την αποτελεσματικότητα της ενζυμικής υδρόλυσης όσο και την απόδοση της αιθανόλης. Ένα άλλο πλεονέκτημα της διαμόρφωσης SSF είναι ο μικρότερος αριθμός βημάτων και αντιδραστήρων, που οδηγεί σε χαμηλότερο κόστος (Choudhary et al., 2016). Το κύριο μειονέκτημα της SSF είναι η διαφορά στη βέλτιστη θερμοκρασία που απαιτείται από τα υδρολυτικά ένζυμα και τους ζυμωτικούς μικροοργανισμούς. Αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με τη μείωση της θερμοκρασίας, παρά τη μείωση της υδρολυτικής αποτελεσματικότητας της κυτταρινάσης. Εναλλακτικά, η θερμοκρασία θα μπορούσε να αυξηθεί, αλλά, όταν εκτεθούν σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τη βέλτιστη θερμοκρασία τους οι ζυμομύκητες, η μορφολογία και η φυσιολογία τους αλλάζουν και μπορεί να προκληθούν κυτταρικές βλάβες, μειώνοντας τη βιωσιμότητά τους και τον μεταβολισμό τους. Έτσι, η υψηλή θερμοκρασία οδηγεί σε χαμηλότερη συγκέντρωση, απόδοση και παραγωγικότητα αιθανόλης. Αρκετοί θερμοφιλοί μικροοργανισμοί που ανήκουν σε είδη, όπως το *Clostridium*, το *Thermoanaerobacterium*, το *Thermoanaerobacter* και το *Kluyveromyces* αναγνωρίστηκαν ως πιθανοί παραγωγοί λιγνοκυτταρινικής αιθανόλης για τη διαμόρφωση SSF. Παρόλα αυτά, αυτοί οι μικροοργανισμοί εξακολουθούν να παρουσιάζουν αρκετούς περιορισμούς,

συμπεριλαμβανομένης της παραγωγής πολλαπλών υποπροϊόντων και των χαμηλών αποδόσεων και ρυθμών παραγωγής αιθανόλης (Branco et al., 2019).

Στην CBP, η παραγωγή ενζύμων, η υδρόλυση βιομάζας και η ζύμωση συμβαίνουν σε ένα μόνο βήμα. Η συγκεκριμένη διαμόρφωση μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των επενδύσεων κεφαλαίου, καθώς καταργούνται οι επιχειρήσεις κοινής ωφέλειας που σχετίζονται με την παραγωγή ενζύμων. Παρόλο που υπάρχει μειωμένη λειτουργική πολυπλοκότητα καθώς οι τρεις διεργασίες συμβαίνουν σε ένα μόνο δοχείο, η CBP απαιτεί την ανάπτυξη μηχανικών μικροβιακών στελεχών που είναι ικανά να παράγουν υδρολυτικά ένζυμα και, ταυτόχρονα, να έχουν αποτελεσματική παραγωγής αιθανόλης (Choudhary et al., 2016). Η τροποποίηση στελεχών CBP μπορεί να επικεντρωθεί στην τροποποίηση κυτταρολυτικών μικροοργανισμών, επίσης, προκειμένου να παραχθεί αιθανόλη, ή στη γονιδιακή τροποποίηση φυσικών αιθανογενών μικροοργανισμών για την παραγωγή κυτταρολυτικών ενζύμων (Aditiya et al., 2016). Παρόλο που η τροποποίηση βακτηρίων, ζυμομυκήτων και νηματοειδών μυκήτων για την CBP μέσω γενετικών και μεταβολικών τεχνικών έχει εξελιχθεί τα τελευταία χρόνια, η ανάπτυξη μικροοργανισμών που μπορούν να παράγουν αποτελεσματικά υδρολυτικά ένζυμα και αιθανόλη είναι μια σημαντική πρόκληση. Στην πραγματικότητα, οι μικροοργανισμοί που λαμβάνονται δεν είναι ακόμα ικανοποιητικοί, καθώς δεν μπορούν να παράγουν υψηλά επίπεδα αιθανόλης χωρίς την προσθήκη εξωγενών ενζύμων (Branco et al., 2019).

3.7.4 Ανάκτηση και Αφυδάτωση

Γενικά, στο τέλος του σταδίου της ζύμωσης, το μίγμα περιέχει μόνο περίπου 5% κατά βάρος βιοαιθανόλη, μια χαμηλή τιμή σε σύγκριση με την πρώτη γενιά βιοαιθανόλης, η οποία μπορεί να φτάσει το 12% κατά βάρος. Το μίγμα ζύμωσης αρχικά αποστάζεται σε στήλη απογυμνωτή που συμπυκνώνει την αιθανόλη σε ποσοστό άνω του 20% κατά βάρος και, στη συνέχεια, το ρεύμα αιθανόλης συμπυκνώνεται περαιτέρω σε μια στήλη ανορθωτή σε όχι περισσότερο από 95,6% κατά βάρος αιθανόλη σε νερό, λόγω του σχηματισμού ενός ελάχιστου αζεότροπου που βράζει στους 78,15 °C και στην 1 atm. Η απόσταση είναι ενεργοβόρα, αντιπροσωπεύοντας το 60–80% του συνολικού κόστους διαχωρισμού της βιοαιθανόλης από το νερό, ιδιαίτερα λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης αιθανόλης στο μίγμα. Για να αναμειχθεί με βενζίνη, θα πρέπει να ληφθεί άνυδρη αιθανόλη (>99,5 % κατά βάρος αιθανόλη) και απαιτείται ένα στάδιο αφυδάτωσης μετά την απόσταση. Στο παρελθόν, η αφυδάτωση γινόταν συνήθως με αζεοτροπική απόσταση. Λόγω της υψηλής ζήτησης σε ενέργεια, η αζεοτροπική απόσταση αντικαταστάθηκε από προσρόφηση με μοριακά κόσκινα ζεόλιθου (Galbe et al., 2013).

4. Οικιακά Απορρίμματα – Βιοαπόβλητα

4.1 Εισαγωγή

Η κύρια σύσταση των αστικών στερεών αποβλήτων αποτελείται από είδη καθημερινής χρήσης, όπως συσκευασίες προϊόντων, αποκόμματα χόρτου, έπιπλα, ρούχα, μπουκάλια, υπολείμματα τροφίμων, άχρηστα χαρτιά, συσκευές, μπιονιές και μπαταρίες. Κατά μέσο όρο, περίπου το 80% αποτελείται από οργανικό υλικό, το οποίο ορίζεται ως το βιοαποδομήσιμο μέρος των οικιακών απορριμμάτων, των σκουπιδιών της αγοράς, των σκουπιδιών της αυλής και των ζωικών και ανθρώπινων απορριμμάτων. Λαμβάνοντας υπόψιν του κανείς τη ποσότητα οργανικών γεωργικών αποβλήτων, όπως μίσχοι καλαμποκιού, φύλλα και άχυρο σίτου από εγκαταστάσεις επεξεργασίας σιταριού, πριονίδι και άλλα υπολείμματα από ξυλουργεία, θα καταλάβαινε ότι αυτό το συστατικό των στερεών αποβλήτων θα μπορούσε να αποτελέσει κύριο πόρο για τη βιοανάπτυξη. Τα υλικά οργανικής προέλευσης είναι γνωστά ως βιομάζα (όρος που περιγράφει ενεργειακά υλικά που προέρχονται από βιολογικές πηγές) και είναι μείζονος σημασίας για την αειφόρο ανάπτυξη, επειδή είναι ανανεώσιμα σε αντίθεση με τα μη οργανικά υλικά και τους ορυκτούς υδατάνθρακες (Jacobus, 2001).

Η διαχείριση απορριμμάτων τροφίμων (FWM, Food Waste Management) είναι μια περιβαλλοντικά, καθώς και κοινωνικά, κατάλληλη προσέγγιση στα δύσκολα προβλήματα της τρέχουσας αστικής ζωής (Loizia et al., 2019). Τα απόβλητα τροφίμων (FW, Food Waste) αποτελούν σημαντικό συστατικό των βιοαποδομήσιμων αποβλήτων (Lipinski et al., 2013). Μπορεί να υπολογιστεί ότι το ένα τρίτο της παραγωγής τροφίμων σπαταλάται ετησίως σε παγκόσμια κλίμακα (Guo et al., 2019). Οι κύριοι παράγοντες που συμβάλλουν στη σπατάλη τροφίμων είναι τα νοικοκυριά στην περίπτωση των ανεπτυγμένων οικονομιών (Chen et al., 2018, Růžičková et al., 2021).

Τα οικιακά απορρίμματα τροφίμων αποτελούνται από τρεις κατηγορίες: τα απόβλητα τροφίμων που μπορούν να αποφευχθούν, τα απόβλητα τροφίμων που πιθανόν να μπορούν να αποφευχθούν και τα αναπόφευκτα απόβλητα τροφίμων. Τα απόβλητα τροφίμων που μπορούν να αποφευχθούν σχηματίζονται από τα προϊόντα που θα μπορούσαν να είχαν καταναλωθεί και από τα αναπόφευκτα μέρη τους (μέρος των απορριμμάτων που δεν μπορούν να καταναλωθούν, π.χ. φλούδες, κουκούτσια κ.λπ.). Η μέση σύνθεση του μέρους των οικιακών απορριμμάτων τροφίμων που θα μπορούσαν να αποφευχθούν αντιπροσωπεύεται από κρέας (10%), ψωμί (15%), γαλακτοκομικά (3,0%), λαχανικά και φρούτα (37%), παρασκευασμένα τρόφιμα-ζυμαρικά, ρύζι και πατάτες (27%). Ένα αναπόφευκτο μέρος των οικιακών απορριμμάτων τροφίμων σχηματίζεται από τον καφέ/τσάι (19%), τις φλούδες (66%), τα κόκαλα (9,5%) και άλλα (Schott et al., 2015). Επιπλέον, τα απορρίμματα τροφίμων που δυνητικά μπορούν να αποφευχθούν αναφέρονται σε τρόφιμα που δεν καταναλώνονται από όλους τους ανθρώπους (π.χ. κρούστα, φλούδα πατάτας κ.λπ.). Τα απόβλητα τροφίμων χαρακτηρίζονται ως πρώτη ύλη με χαμηλή αναλογία άνθρακα:αζώτου (C:N = 15–30) και υγρασία μεγαλύτερη από 65% (Fan et al., 2018). Οι μακρομοριακές ενώσεις των αποβλήτων τροφίμων αντιπροσωπεύονται από άμυλο, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, λιπίδια και λιγνοκυτταρινική μήτρα (Růžičková et al., 2021).

Σύμφωνα με τη νέα στρατηγική της ευρωπαϊκής κυκλικής οικονομίας, όλες οι χώρες μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης πρέπει να περάσουν σε μια οικονομία που εξοικονομεί πόρους και επαναχρησιμοποιεί τα απόβλητα (Hueso-González et al., 2018). Η επεξεργασία των απορριμμάτων τροφίμων και η παραγωγή βιολιπασμάτων μπορεί να αυξήσει τη διατροφική ικανότητα του εδάφους, να μειώσει τις ανάγκες χρήσης συνθετικών λιπασμάτων και να έχει άμεση επίδραση στην αύξηση της παραγωγής τροφίμων (Du et al., 2018) (Růžičková et al., 2021).

4.2 Μέθοδοι Διαχείρισης Στερεών Οικιακών Απορριμμάτων - Βιοαποβλήτων

Όταν τα απόβλητα δεν διαχειρίζονται σωστά, μπορεί να προκαλέσουν κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Επί του παρόντος, τα βιολογικά απόβλητα αντιμετωπίζονται με διάφορους τρόπους, όπως η υγειονομική ταφή, η κομποστοποίηση, η καύση, η ανακύκλωση και η παράνομη απόρριψη. Οι χώροι υγειονομικής ταφής είναι σχεδιασμένες περιοχές στις οποίες τα απόβλητα θάβονται στη γη με διάφορα συστήματα και διασφαλίσεις για την πρόληψη της μόλυνσης των υπόγειων υδάτων, αλλά τα απόβλητα εξακολουθούν να ενέχουν κινδύνους για την υγεία επειδή παράγουν ορισμένα αέρια θερμοκηπίου. Γενικά, τα αέρια χωματερής αποτελούνται από πέντε κύρια συστατικά: το μεθάνιο, το διοξείδιο του άνθρακα, το υδρογόνο, το οξυγόνο και το άζωτο. Αέρια ενώσεων σε ίχνη, όπως κορεσμένοι και ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, όξινοι υδρογονάνθρακες, οργανικές αλκοόλες, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, θειούχες ενώσεις και ανόργανες ενώσεις, απελευθερώνονται επίσης από τους δημοτικούς χώρους υγειονομικής ταφής (Jacobus, 2001).

Μια άλλη μέθοδος αντιμετώπισης των βιοαποβλήτων είναι η κομποστοποίηση, δηλαδή η αποσύνθεση τέτοιων υλικών από μικροοργανισμούς (κυρίως βακτήρια και μύκητες) για την παραγωγή μιας ουσίας που μοιάζει με χούμο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα. Αυτή η οργανική ουσία είναι ένα εξαιρετικό εδαφοβελτιωτικό γιατί είναι σταθεροποιημένη και αποσυντίθεται αργά, πράγμα που σημαίνει ότι παραμένει αποτελεσματική για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, ένα πρόβλημα που αντιμετωπίζει η μέθοδος κομποστοποίησης είναι ότι ως συνέπεια του εκσυγχρονισμού, η σύνθεση των απορριμμάτων αλλάζει συνέχεια και έτσι φυτοφάρμακα και πολυχλωριωμένα διφαινίλια, καθώς και βαρέα μέταλλα, ενδέχεται να υπάρχουν σε τόσο υψηλές συγκεντρώσεις που να κάνουν το κομπόστ ανεπιθύμητο για εφαρμογή στο έδαφος ως εδαφοβελτιωτικά (Jacobus, 2001).

Τα κομπόστ που παράγονται από τα οικιακά απορρίμματα τροφίμων έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε θρεπτικά συστατικά και οργανικό άνθρακα. Είναι επιθυμητό να βρεθούν λύσεις για την αξιοποίησή τους μέσω της εξάλειψης των παραγόντων κινδύνου. Η κομποστοποίηση των οικιακών απορριμμάτων τροφίμων υποστηρίζεται από απόφαση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου σχετικά με την αποδοτικότητα των πόρων που απαιτεί τη μείωση τουλάχιστον κατά 30% του βάρους των αποβλήτων τροφίμων στα κράτη μέλη της ΕΕ έως το 2020 (Edjabou et al., 2016). Έχει φανεί ότι αυξάνεται η σημασία της χρήσης της οικιακής κομποστοποίησης ως πιθανού τρόπου διαχείρισης των απορριμμάτων, ιδιαίτερα σε μικρές κοινότητες (Chan et al., 2011). Η οικιακή κομποστοποίηση μπορεί να περιοριστεί από την

έλλειψη γνώσης και τεχνολογίας για την απόκτηση ενός προϊόντος υψηλής ποιότητας (Fan et al., 2018). Οι μικροοργανισμοί που περιέχονται στα αρχικά υλικά επηρεάζουν τον μετασχηματισμό της οργανικής ύλης και τις παραμέτρους του τελικού κομπόστ (Bohacz, 2018, Růžičková et al., 2021).

Διάφορες τεχνολογίες των παραμέτρων κομποστοποίησης (Barrena et al., 2014) που ελέγχουν τη διαδικασία (Rasaroor et al. 2016), καθώς και ο χαρακτήρας και η σύνθεση του υλικού εισόδου (Costa et al. 2017), επηρεάζουν την ποιότητα της κομποστοποίησης που προκύπτει. Η ελαχιστοποίηση των δαπανών που σχετίζονται με τη συλλογή, τη μεταφορά, την τεχνολογική επεξεργασία και την τελική εμπορική αξιοποίηση του προϊόντος θεωρείται πλεονέκτημα της οικιακής κομποστοποίησης. Μια σωστά εκτελούμενη οικιακή κομποστοποίηση μπορεί να προσφέρει υψηλή σταθερότητα (Barrena et al., 2014). Η χρήση αυτόματων οικιακών κομποστοποιητών προσφέρει και άλλες δυνατότητες στον τομέα της επεξεργασίας των οικιακών απορριμμάτων τροφίμων (Kliorova et al. 2019) (Růžičková et al., 2021).

Η αποτέφρωση είναι μια άλλη μέθοδος διαχείρισης στερεών αποβλήτων και είναι δημοφιλής σε χώρες με σοβαρή έλλειψη χώρων υγειονομικής ταφής. Περιγράφεται ως η ελεγχόμενη καύση αποβλήτων με πρωταρχικό σκοπό τη μείωση του εύφλεκτου τμήματός τους και την ανάκτηση της διαθέσιμης ενέργειας από τη διαδικασία. Αυτή η αμφιλεγόμενη διαδικασία παρουσιάζεται ως ο χειρότερος τρόπος αντιμετώπισης των βιοαποβλήτων επειδή καταστρέφει τους πόρους για βιοανακύκλωση ή κομποστοποίηση. Η ανακύκλωση απορριμμάτων αποδεικνύεται μια αποτελεσματική επιλογή διαχείρισης, διότι δεν συνεπάγεται την εκπομπή πολλών αερίων του θερμοκηπίου και ρύπων του νερού. Αυτή η προσέγγιση εξοικονομεί ενέργεια, προμηθεύει πολύτιμες πρώτες ύλες στη βιομηχανία, τονώνει την ανάπτυξη πράσινων τεχνολογιών, εξοικονομεί φυσικούς πόρους και μειώνει την ανάγκη για νέους χώρους υγειονομικής ταφής και αποτεφρωτές (Jacobus, 2001).

4.3 Αξιοποίηση Βιοαποβλήτων

Εκτός από τις παραδοσιακές μεθόδους διαχείρισης απορριμμάτων, τα βιοαπόβλητα έχουν χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή καθαρής ενέργειας όπου αντικαθιστούν τον άνθρακα, το πετρέλαιο ή τα φυσικά αέρια για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω της καύσης. Αυτή η διαδικασία μετατροπής αποβλήτων σε ενέργεια έχει αποδειχθεί ασφαλής, φιλική προς το περιβάλλον και μειώνει τον εισερχόμενο όγκο κατά 90% περίπου. Η εναπομείνασα τέφρα χρησιμοποιείται ως υλικό οδοστρώματος ή ως υλικό υγειονομικής ταφής. Με την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων, αυτή η τεχνολογία έχει το πρόσθετο πλεονέκτημα της μείωσης των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και η καύση βιοαποβλήτων μειώνει επίσης τις εκπομπές διοξειδίου του θείου σε σχέση με το επίπεδο που παράγεται από μια μονάδα παραγωγής ενέργειας που κινείται με άνθρακα. Αυτό παρέχει επίσης μια ασφαλή και αποτελεσματική μέθοδο για την καταστροφή οργανισμών που θα μπορούσαν να αποτελέσουν σοβαρή απειλή για την υγεία (Bušić, 2018).

5. Πειραματικό Μέρος

5.1 Σκοπός

Τα οικιακά απορρίμματα περιέχουν σημαντική ποσότητα οργανικού φορτίου και παράγονται σε μεγάλες ποσότητες καθημερινά. Ως εκ τούτου, στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνάται η δυνατότητα και η αποτελεσματικότητα παραγωγής βιοαιθανόλης σε πιλοτική κλίμακα με πρώτη ύλη προδιαλεγμένα οικιακά οργανικά απόβλητα που συλλέχθηκαν από τον δήμο Βάρης-Βούλας-Βουλιαγμένης (BBB). Εξετάστηκαν διαφορετικές παρτίδες πρώτων υλών με στόχο τη βελτιστοποίηση ολόκληρης της διαδικασίας.

5.2 Πειραματική Μεθοδολογία

5.2.1 Πρώτη Ύλη

Στην παρούσα διπλωματική ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκαν προδιαλεγμένα οικιακά απορρίμματα. Η Βιώσιμη Πόλη (SUST) προχώρησε σε όλες τις απαραίτητες ρυθμίσεις με τον Δήμο Βάρης-Βούλας-Βουλιαγμένης (BBB) προκειμένου να συλλέγονται τα απόβλητα αυτά. Ο Δήμος BBB εφαρμόζει ένα πρόγραμμα συλλογής προδιαλεγμένων οικιακών αποβλήτων από το 2016. Πολίτες με πλήρη ενημέρωση συμμετέχουν και συλλέγουν τα βιοαπόβλητα ξεχωριστά και η υπηρεσία καθαρισμού του δήμου συλλέγει τα απόβλητα αυτά σε προκαθορισμένες ημερομηνίες. Το ΕΜΠ έλαβε την πρώτη παρτίδα πρώτων υλών στις 30/6/2020. Έκτοτε, η πρώτη ύλη παρέχεται στο ΕΜΠ σε δεκαπενθήμερη βάση (δηλαδή, κάθε δεύτερη Τρίτη) με διαλείμματα κατά τη διάρκεια των διακοπών, των καταλήψεων ή και της καραντίνας. Πιο συγκεκριμένα, ο Πίνακας 10 παρουσιάζει τις ημερομηνίες παραλαβής των αποβλήτων, καθώς και τις ποσότητες που ελήφθησαν κατά τη διάρκεια της διπλωματικής αυτής εργασίας. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα οργανικά απόβλητα μεταφέρθηκαν στις εγκαταστάσεις του ΕΜΠ μετά από ειδική άδεια που είχε χορηγηθεί από τις αρμόδιες υπηρεσίες του ιδρύματος σε φορτηγό του δήμου, τοποθετημένα σε πορτοκαλί και καφέ πλαστικές σακούλες.

Πίνακας 10: Ημερομηνίες παραλαβής και ληφθείσες ποσότητες των βιοαποβλήτων.

| Παραλαβή βιοαποβλήτων | Ημερομηνία παραλαβής | Ποσότητα (kg) |
|-----------------------|----------------------|---------------|
| «I» | 23/01/2022 | 121,08 |
| «II» | 07/02/2021 | 157,60 |
| «III» | 22/02/22 | 140,25 |
| «IV» | 3/8/2022 | 129,89 |
| «V» | 22/03/22 | 114,5 |

| | | |
|---------------|----------|----------------|
| «VI» | 4/5/2022 | 128,76 |
| «VII» | 5/3/2022 | 135,84 |
| «VIII» | 18/05/22 | 163,35 |
| «IX» | 6/1/2022 | 123,98 |
| «X» | 21/06/22 | 167,26 |
| ΣΥΝΟΛΟ | | 1382,51 |

Να σημειωθεί ότι η εμφάνιση των δειγμάτων ήταν ιδιαίτερα ετερογενής, όπως αναμενόταν για αυτού του είδους τα απόβλητα. Κατά την παραλαβή, τα απόβλητα τοποθετούνταν σε πλαστικούς κάδους των 250L εντός της Μονάδας Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, όπου ξηραίνονταν, ομογενοποιούνταν και μετατρέπονταν σε σκόνη (διαμέτρου \approx 1-5 mm). Η ξήρανση πραγματοποιούνταν σε ένα εμπορικό σύστημα ξήρανσης Gaia GC-100.

Τα προξηραμένα οργανικά απόβλητα, αφού ομογενοποιούνταν, αποθηκεύονταν σε συνηθισμένους σάκους απορριμμάτων υψηλής αντοχής πριν την περαιτέρω επεξεργασία τους. Οι πρώτες ύλες αυτές χαρακτηρίζονταν ως προς τις ακόλουθες παραμέτρους, σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ανάλυσης που περιγράφονται στο υποκεφάλαιο 5.2.3:

- Υπολειπόμενη υγρασία
- Λίπη και Έλαια
- Άμυλο
- Κυτταρίνη
- Ημικυτταρίνη
- Διαλυτή σε οξύ λιγνίνη
- Μη διαλυτό σε οξύ υπόλειμμα

5.2.2 Βιοαντιδραστήρας

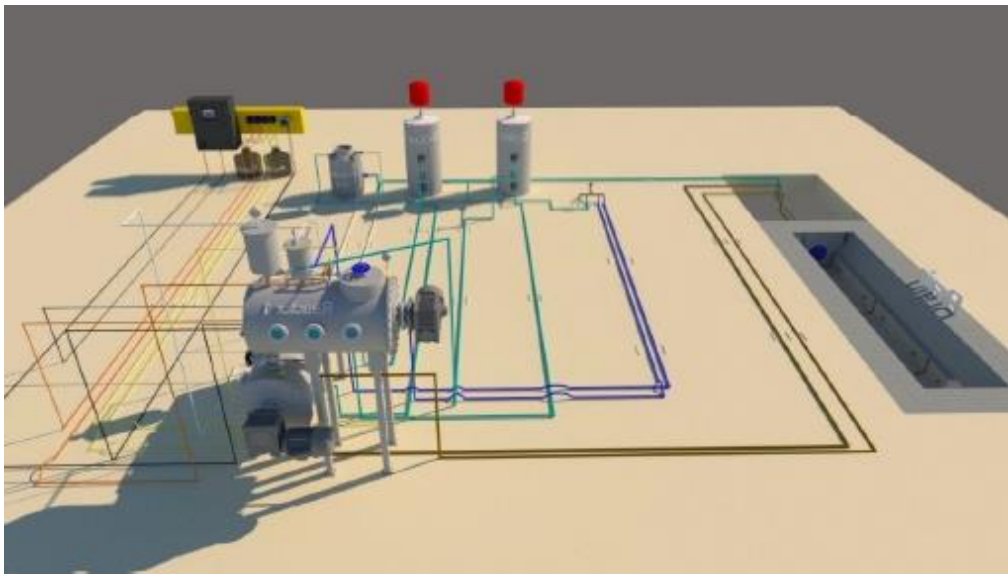
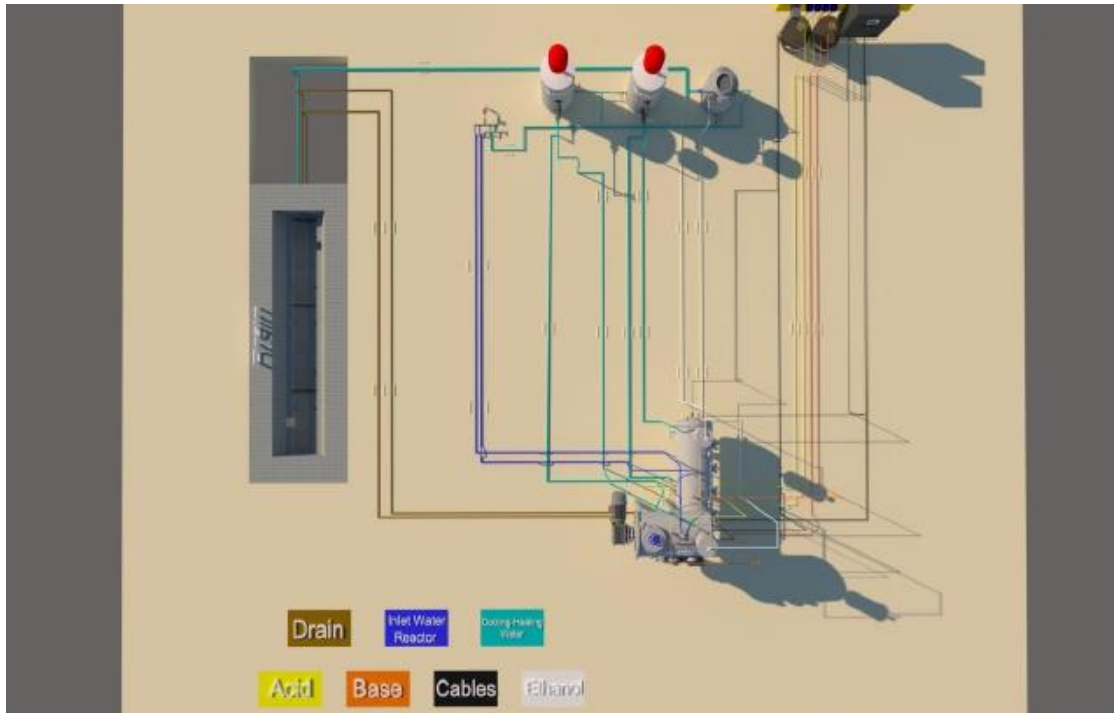
Η βιοαιθανόλη θα μπορούσε να είναι το μεταβολικό προϊόν από το υδρόλυμα του οργανικού κλάσματος των αστικών αποβλήτων μέσω ζύμωσης. Τα συστήματα ζύμωσης μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τον τρόπο λειτουργίας τους ως continuous flow (συνεχής ροής), fed-batch (το βιοαπόβλητο τροφοδοτείται κατά παρτίδες) ή batch (όλη η τροφοδοσία στον χρόνο μηδέν της διεργασίας). Τα χαρακτηριστικά του υδρολύματος, οι κινητικές ιδιότητες της μαγιάς και οι τεχνοοικονομικές παράμετροι είναι οι παράμετροι για την επιλογή του καταλληλότερου συστήματος.

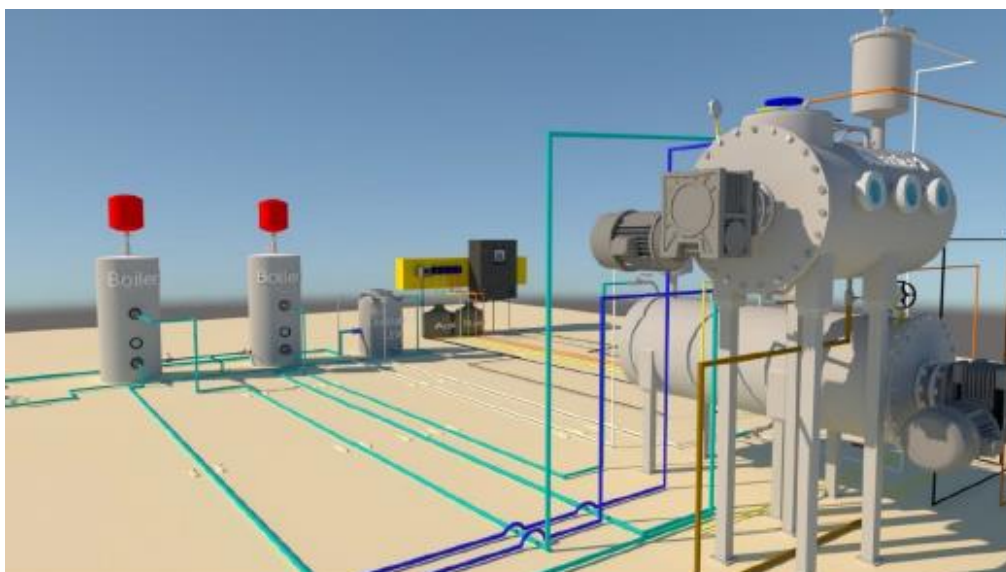
Εκτός από τον τρόπο λειτουργίας, η ζύμωση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μετά είτε ταυτόχρονα με την υδρόλυση. Έτσι, έχουν προταθεί διάφορες διαμορφώσεις διεργασίας ζύμωσης. Η ξεχωριστή υδρόλυση και ζύμωση (SHF), η ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (SSF), η μη ισοθερμική ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (NSSF) και η

ταυτόχρονη σακχαροποίηση και συν-ζύμωση (SSCF) έχουν αναφερθεί για παραγωγή βιοαιθανόλης από βιοαπόβλητα.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία η λειτουργία του βιοαντιδραστήρα ήταν batch και SSF, δηλαδή η τροφοδοσία, τα ένζυμα και η μαγιά προσθέτονταν ταυτόχρονα με την εκκίνηση του πειράματος, σε χρόνο μηδέν. Η ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (SSF) προτάθηκε προκειμένου να ξεπεραστούν οι αδυναμίες του SHF, και συνδυάζει σε μια διαδικασία εντός ενός αντιδραστήρα τη ζύμωση και την ενζυμική υδρόλυση. Με αυτόν τον τρόπο, η συνολική διάρκεια της διαδικασίας, καθώς και οι λειτουργικές δαπάνες μειώνονται, και παράγονται λιγότερες παρεμποδιστικές ενώσεις. Έτσι, ο ρυθμός υδρόλυσης αυξάνεται. Η ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση είναι μια ενθαρρυντική εναλλακτική λύση για την παραγωγή βιοαιθανόλης από βιοαπόβλητα και για το λόγο αυτό εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία.







Εικόνα 18: Τρισδιάστατη απεικόνιση βιοαντιδραστήρα, καθώς και σωληνώσεις και καλωδιώσεις από διαφορετική οπτική γωνία.

Η μονάδα βιομετατροπής (Εικόνα 18 και 19) αποτελείται από δύο διασυνδεδεμένους οριζόντιους κυλινδρικούς βιοαντιδραστήρες των 200 L, με έναν περιστρεφόμενο άξονα για την ανάμιξη του υλικού (Εικόνα 20). Η θερμοκρασία ελέγχεται με νερό που κυκλοφορεί σε εξωτερικά τοιχώματα γύρω από τον κάθε αντιδραστήρα. Κάθε βιοαντιδραστήρας έχει ανεξάρτητο κύκλωμα θέρμανσης οπότε η θερμοκρασία του μείγματος αντίδρασης ρυθμίζεται και ελέγχεται μέσω του Πίνακα ελέγχου (PLC) (Εικόνα 21). Τέσσερις κεντρικές οθόνες θερμοκρασίας περιλαμβάνονται στον κεντρικό πίνακα. Ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να ρυθμίζει τόσο τη θερμοκρασία αντίδρασης όσο και τη θερμοκρασία του ανακυκλωμένου νερού. Το pH παρακολουθείται και ελέγχεται, μέσω ενός πλήρως αυτοματοποιημένου συστήματος που περιλαμβάνει ανιχνευτές pH και 4 περισταλτικές αντλίες για την προσθήκη

των απαραίτητων χημικών. Η λειτουργία του πιλοτικού σταθμού ελέγχεται πλήρως μέσω του αναβαθμισμένου πίνακα ελέγχου PLC Siemens S7-1200. Ο χειριστής μπορεί να ορίσει όλες τις παραμέτρους λειτουργίας (Θερμοκρασία, pH, χρόνος και κατεύθυνση ανάμιξης, συνολική διάρκεια ανάδευσης) μέσω της εγκατεστημένης οθόνης αφής 7" Siemens. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και αποθηκευμένα προγράμματα.



Εικόνα 19: Βιοαντιδραστήρας.



Εικόνα 20: Οριζόντιοι κυλινδρικοί βιοαντιδραστήρες.



Εικόνα 21: Σύστημα θέρμανσης των βιοαντιδραστήρων (αριστερά) και κεντρικός πίνακας ελέγχου PLC (δεξιά).

Εφαρμόζεται ένα μόνο στάδιο απόσταξης για την ανάκτηση της αιθανόλης. Όταν τελειώσει η ζύμωση, το μίγμα ζύμωσης θερμαίνεται στους 70 °C και εφαρμόζεται αντλία κενού με χαμηλό κενό. Οι ατμοί που παράγονται μέσω μονωμένων σωλήνων διέρχονται μέσω της σπείρας του εναλλάκτη θερμότητας και του συμπυκνώματος. Το συμπύκνωμα που προκύπτει συλλέγεται στον πυθμένα του δοχείου. Η Εικόνα 22 απεικονίζει τον εναλλάκτη θερμότητας της μονάδας απόσταξης.



Εικόνα 22: Εναλλάκτης θερμότητας για την συμπύκνωση της αιθανόλης.

Όσον αφορά την ικανότητα επεξεργασίας του συστήματος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι αυτό σχετίζεται στενά με κρίσιμες λειτουργικές παραμέτρους όπως τη φόρτιση των στερεών, τη διάρκεια της υδρόλυσης και τη ζύμωση. 10% φόρτιση στερεών, ενζυμική υδρόλυση 6 ωρών και ζύμωση 16 ωρών αντιστοιχεί σε δυναμικότητα συστήματος 40 kg/d ξηρών βιοαποβλήτων. Από την άλλη πλευρά, 10% φόρτιση στερεών και 12 ώρες ταυτόχρονης διαδικασίας ζύμωσης και σακχαροποίησης αντιστοιχεί σε 80 kg/d ξηρών βιοαποβλήτων. Έτσι, είναι προφανές ότι η δυναμικότητα θα μπορούσε να ρυθμιστεί μέσω των επιλογών των λειτουργικών παραμέτρων.

5.2.3 Μέθοδοι Ανάλυσης

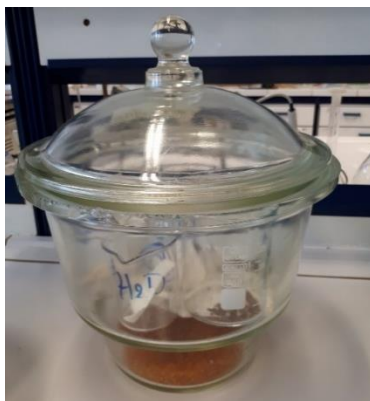
5.2.3.1 Προσδιορισμός ολικών στερεών (TS)

Για τον προσδιορισμό των ολικών στερεών TS ζυγίστηκε ποσότητα 10 g για κάθε δείγμα βιοαποβλήτου σε ζυγό ακριβείας τριών δεκαδικών ψηφίων. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένες κάψες πορσελάνης και μπήκαν σε φούρνο ξήρανσης Carbolite στους 105°C για 24 ώρες (Εικόνα 23).



Εικόνα 23: Φούρνος ξήρανσης Carbolite.

Μετά το πέρας των 24 ωρών τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον αφυγραντήρα (Εικόνα 24) για περίπου 15 λεπτά, ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου, και ζυγίστηκαν ξανά.



Εικόνα 24: Αφυγραντήρας.

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

$$\%TS = \frac{\text{τελική μάζα δείγματος}}{\text{αρχική μάζα δείγματος}} * 100$$

5.2.3.2 Προσδιορισμός πτητικών στερεών (VS)

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

Αρχικά, ζυγίστηκε περίπου 0,5-1 g για κάθε δείγμα TS και αυτά τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένες κάψες. Μετά, τα δείγματα μπήκαν στο φούρνο Barnstead Thermolyne στους 550 °C για 4 ώρες. Ο φούρνος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των πτητικών στερεών απεικονίζεται στην παρακάτω Εικόνα 25.



Εικόνα 25: Φούρνος μέτρησης πτητικών στερεών.

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

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

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

$$\%κ.β. VS = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) * 100$$

όπου:

m_i = αρχική μάζα ξηρού δείγματος

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

5.2.3.3 Προσδιορισμός ελαίων και λιπών

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

Για την απομάκρυνση των ελαίων και των λιπών επιλέγεται η διάταξη της Soxhlet, όπως φαίνεται στην Εικόνα 26, με μη πολικό διαλύτη, το εξάνιο. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε αναλύεται παρακάτω.



Εικόνα 26: Διάταξη της Soxhlet.

Αρχικά ζυγίζεται ποσότητα ξηρού στερεού περίπου 20-30 g και τοποθετείται σε προζυγισμένη χαρτούσα. Στην συνέχεια, η χαρτούσα μπαίνει στην Soxhlet και μαζί της ελάχιστη ποσότητα εξανίου περίπου 60 ml. Ακολούθως ζυγίζεται η φιάλη με τους πυρήνες βρασμού και προστίθενται 300 ml εξανίου.

Κατόπιν, ξεκινάει η θέρμανση του εξανίου στους 65 °C και αφήνεται για 4-5 ώρες, μέχρι την πλήρη απομάκρυνση των ελαίων. Μετά τις 4-5 ώρες, δεν υπάρχουν λάδια για να απομάκρυνση και φαίνεται στο εξάνιο όταν μετά από 2-3 συνεχόμενους κύκλους είναι διαυγές.

Μετά το πέρας των 4-5 ωρών, η χαρτούσα αφήνεται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά ώστε να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και να ζυγιστεί. Έπειτα, η φιάλη με το εξάνιο και τα έλαια οδηγείται σε απόσταξη για τον διαχωρισμό τους. Στο τέλος της απόσταξης, ζυγίζεται ξανά η φιάλη μαζί με τα περιεχόμενα έλαια.

Ο υπολογισμός των ελαίων προκύπτει με βάση την μάζα τους και την αρχική μάζα του στερεού, όπως φαίνεται στην πιο κάτω σχέση:

$$\% \kappa. \beta. \text{Oils} = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_{\text{solid}}} \right) * 100$$

όπου:

m_1 = μάζα φιάλης με πυρήνες βρασμού

m_2 = μάζα φιάλης με πυρήνες βρασμού και έλαια

m_{solid} = αρχική μάζα στερεού στην χαρτούσα

5.2.3.4 Προσδιορισμός υδατοδιαλυτών στερεών (WS – Water Soluble Solids)

Για τον προσδιορισμό των ολικών υδατοδιαλυτών στερεών αρχικά λαμβάνονται 1,25 g από κάθε δείγμα TS. Αυτά τοποθετούνται μαζί με 50 mL απιονισμένου νερού σε γυάλινα μπουκαλάκια τα οποία σφραγίζονται. Στη συνέχεια, τα γυάλινα μπουκαλάκια τοποθετούνται στο ανακινούμενο αερόλουτρο IKA KS 30001 control σε θερμοκρασία 50 °C και ταχύτητα ανάδευσης 130 rpm για 1 ώρα (Εικόνα 27).



Εικόνα 27: Ανακινούμενο αερόλουτρο IKA KS 30001 control.

Μετά το πέρας της 1 ώρας, τα δείγματα φυγοκεντρώνται (Εικόνα 28) για να συλλεχθεί η στερεή φάση. Η στερεή φάση των δειγμάτων ζυγίζεται και τοποθετείται σε προζυγισμένες κάψες οι οποίες μπαίνουν στον φούρνο ξήρανσης στους 105 °C για 24 ώρες. Μετά το πέρας των 24 ωρών, τα δείγματα τοποθετούνται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά και ακολούθως ζυγίζονται.



Εικόνα 28: Φυγόκεντρος IEC CENTRA CL2.

Τα ολικά υδατοδιαλυτά στερεά υπολογίζονται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\%WS = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) * 100$$

όπου:

m_i = αρχική μάζα στερεού

m_f = τελική μάζα στερεού

5.2.3.5 Προσδιορισμός κυτταρίνης (Cellulose)

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

- Λαμβάνονται 300 mg από το κάθε δείγμα στερεού υπολείμματος που προέκυψε κατά τον προσδιορισμό WS και τοποθετούνται σε γυάλινα μπουκαλάκια. Εκεί προστίθενται 3 mL H₂SO₄ 72% w/w.
- Τα γυάλινα μπουκαλάκια σφραγίζονται και τοποθετούνται σε ανακινούμενο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 30 °C και ταχύτητα ανάδευσης 150 rpm για 1 ώρα.
- Μετά το πέρας 1 ώρας προστίθενται σε κάθε μπουκαλάκι 84 mL απιονισμένου νερού και τα δείγματα τοποθετούνται στον αποστειρωτή ISOLAB Laborgerate GmbH Autoclave για μία ώρα και σε θερμοκρασία 121 °C. Στην παρακάτω Εικόνα 29 φαίνεται ο αποστειρωτής:



Εικόνα 29: Κλίβανος αποστείρωσης ISOLAB Laborgerate GmbH Autoclave.

- Μετά την αποστείρωση, τα δείγματα αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου και εν συνεχεία διηθούνται. Τα διηθήματα αποθηκεύονται σε falcon tubes των 50 mL, ενώ τα στερεά υπολείμματα σε πορσελάνινες κάψες.
- Από τα διηθήματα που προκύπτουν λαμβάνονται 20 mL από το καθένα και εξουδετερώνονται, υπό ανάδευση, με χρήση CaCO₃ έως ότου το pH να κυμαίνεται μεταξύ 5 και 5,5.
- Μετά την εξουδετέρωση τα δείγματα αφήνονται να ηρεμήσουν και συλλέγεται το υπερκείμενο υγρό μέσω φυγοκέντρησης.
- Το συλλεχθέν υπερκείμενο υγρό κάθε δείγματος αραιώνεται κατάλληλα και ακολουθεί η μέθοδος προσδιορισμού της ελεύθερης γλυκόζης GOD/PAP. Από το υπερκείμενο υγρό λαμβάνονται 100 µL τα οποία τοποθετούνται σε γυάλινα φιαλίδια στα οποία προστίθενται και 2 mL αντιδραστηρίου σακχάρου. Ακολουθώντας, τα φιαλίδια τοποθετούνται στο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 37 °C για 15 λεπτά. Τέλος, λαμβάνει χώρα φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 510 nm (Εικόνα 30).



Εικόνα 30: Φωτόμετρο.

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

Πιο συγκεκριμένα:

$$Total\ gluc\ (\% \ w/w) = \frac{0,71 * ABS_{mean} * D * 86,73 * 10^{-3}}{initial\ solid} * \frac{100}{0,897}$$

όπου:

ABS_{mean} = ο μέσος όρος απορρόφησης

D = η αραιώση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα

86,73 (mL) = προκαθορισμένη τιμή

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

0,897 = συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της γλυκόζης

Τέλος, η ποσότητα της κυτταρίνης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Κυτταρίνη (\% W/W)} = \text{Total gluc (\% W/W)} * 0,9$$

όπου:

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

5.2.3.6 Προσδιορισμός ημικυτταρίνης (Hemicellulose)

Από το υπερκείμενο υγρό που προέκυψε μετά την εξουδετέρωση κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης λαμβάνονται 0,5 mL από κάθε δείγμα και τοποθετούνται σε γυάλινα φιαλίδια. Σε αυτά προστίθενται 0,5 mL αντιδραστηρίου DNS και τα δείγματα αφήνονται σε βραστό νερό για 5 λεπτά. Μετά, προστίθενται 4 mL νερού στο καθένα και ακολουθεί φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 540 nm.

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

Αρχικά υπολογίζεται η απορρόφηση της ξυλόζης στα 540 nm:

$$ABS_{\text{xyL}} = ABS_{\text{ημικυτ}} - \frac{(0,71 * ABS_{\text{κυτ}})}{1,4268}$$

όπου:

ABS_{xyL} = η απορρόφηση της ξυλόζης σε μήκος κύματος 540 nm

$ABS_{\text{ημικυτ}}$ = ο μέσος όρος απορρόφησης της ημικυτταρίνης (η απορρόφηση που μετρήθηκε στο συγκεκριμένο στάδιο)

$ABS_{\text{κυτ}}$ = ο μέσος όρος απορρόφησης της κυτταρίνης (όπως βρέθηκε κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης)

Κατόπιν, υπολογίζεται η συνολική περιεκτικότητα κατά βάρος ξυλόζης:

$$\text{Total xylose (\% W/W)} = \frac{(1,3861 * ABS_{\text{xyL}})}{0,86}$$

όπου:

$ABS_{\text{xy}} = \eta$ απορρόφηση της ξυλόζης σε μήκος κύματος 540 nm

0,86 = συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της ξυλόζης

Τέλος, η ποσότητα της ημικυτταρίνης υπολογίζεται από τη σχέση:

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

όπου:

132/150 = συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της ξυλόζης

86,73 (mL) = προκαθορισμένη τιμή

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

5.2.3.7 Προσδιορισμός λιγνίνης (Lignin)

5.2.3.7.1 Διαλυτή Λιγνίνη

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

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

$$\text{Λιγνίνη (\% W/W)} = \frac{ABS_{\text{mean}} * D * 86,73 * 10^{-3}}{\epsilon * \text{initial solid}} * 100$$

όπου:

ABS_{mean} = ο μέσος όρος απορρόφησης

D = Η αραίωση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα

86,73 (mL) = προκαθορισμένη τιμή

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

ϵ = σταθερά που εξαρτάται από το είδος της πρώτης ύλης ($\epsilon=30 \text{ l/(g*cm)}$)

5.2.3.9 Κατασκευή καμπύλης αναφοράς με τη μέθοδο GOD/PAP

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

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

- Χρησιμοποιείται πρότυπο διάλυμα γλυκόζης 10 mg/mL. Πραγματοποιούνται αραιώσεις του παραπάνω διαλύματος με απιονισμένο νερό, έτσι ώστε να προκύψουν διαλύματα γλυκόζης 0,1 , 0,2 , 0,4 , και 0,6 mg/mL.
- Σε οχτώ δοκιμαστικούς σωλήνες (δύο για κάθε συγκέντρωση γλυκόζης) προστίθενται 2 mL διαλύματος εργασίας και 0,1 mL από το κάθε διάλυμα γλυκόζης.
- Στη συνέχεια σε δύο ακόμα δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθενται 2 mL διαλύματος εργασίας και 0,1 mL απιονισμένου νερού (τυφλό).
- Όλοι οι δοκιμαστικοί σωλήνες επωάζονται σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 37 °C για 15 min.
- Επιλέγεται στο φωτόμετρο το μήκος κύματος των 510 nm. Το όργανο μηδενίζεται με απιονισμένο νερό, οι δοκιμαστικοί σωλήνες αναδεύονται στη συσκευή Vortex- Genie 2, της εταιρείας Scientific Industries, και μετρούνται οι απορροφήσεις των διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης.

Για τον προσδιορισμό της ελεύθερης γλυκόζης στα προς μελέτη υλικά άγνωστης συγκέντρωσης, χρησιμοποιήθηκαν τα διηθήματα που προέκυψαν μετά από την ενζυμική υδρόλυση των δειγμάτων. Στα διηθήματα αυτά, αρχικά πραγματοποιήθηκε αραιώση 1:10. Στη συνέχεια, προστέθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες 2 mL διαλύματος εργασίας και 0,1 mL διηθήματος από κάθε αραιωμένο διάλυμα. Για την παρασκευή του τυφλού, προστέθηκαν σε δοκιμαστικό σωλήνα 2 mL διαλύματος εργασίας και 0,1 mL απιονισμένου νερού. Ακολούθως, οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετήθηκαν για επώαση στο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 37 °C για 15 λεπτά. Στο παρακάτω σχήμα 17 απεικονίζονται τα διαλύματα μετά το πέρας των 15 λεπτών στο υδατόλουτρο.

Μετά το πέρας της επώασης κάθε ένας δοκιμαστικός σωλήνας αναδεύεται στη συσκευή Vortex-Genie 2 και ακολουθεί η φωτομέτρηση, σε φωτόμετρο Spectroquant Pharo 300 Merck, σε μήκος κύματος 510 nm. Το φωτόμετρο πριν την έναρξη της φωτομέτρησης των δειγμάτων μηδενίστηκε με απιονισμένο νερό.

Σημείωση: Η παρουσία γλυκόζης στο δείγμα φαίνεται στον χρωματισμό του σακχάρου από άχρωμο σε ελαφρύ ρόζ κατά την προσθήκη δείγματος. Στην περίπτωση που το δείγμα δε χρωματιζόταν αυτό θα σήμαινε ή ότι το δείγμα δεν περιείχε γλυκόζη ή ότι η γλυκόζη έχει καταναλωθεί από μικροοργανισμούς αν τυχόν το διήθημα είχε μείνει αρκετή ώρα εκτός ψυγείου.

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

$$\text{Ελεύθερη γλυκόζη (\% w/w)} = \frac{0,71 * ABS_{mean} * D * (V_{tot}) * 10^{-3}}{\text{initial solid}} * 100$$

όπου:

ABS_{mean} = ο μέσος όρος απορρόφησης

D = η αραίωση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα (D=1 όταν το διάλυμα παραμένει χωρίς αραίωση, D=10 όταν η αραίωση είναι 1:10)

V_{tot} = ο συνολικός όγκος του διηθήματος

initial solid: η αρχική μάζα του δείγματος.

5.2.3.10 Προσδιορισμός Ολικού Αμύλου (Starch)

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

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

- Από τα στερεά υπολείμματα τα οποία προέκυψαν από τη διαδικασία προσδιορισμού των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων λαμβάνεται μάζα ίση με 100 mg και τοποθετείται σε γυάλινα φιαλίδια.
- Εκτός από τα ανωτέρω γυάλινα φιαλίδια ετοιμάζονται και δύο ακόμα με την πρόσθεση 100 mg απιονισμένου νερού (τυφλό).
- Στα γυάλινα φιαλίδια προστίθενται 0,2 mL αιθανόλης (80% v/v) και τα φιαλίδια αναδεύονται στη συσκευή ανάδευσης Vortex Genie 2.
- Στα γυάλινα φιαλίδια προστίθενται 2mL KOH 2M και τα φιαλίδια τοποθετούνται σε παγόλουτρο για 20 min, με παράλληλη ανάδευση κάθε 5 min.
- Μετά την αφαίρεση τους από το παγόλουτρο ακολουθεί η προσθήκη 8 mL ρυθμιστικού διαλύματος οξικού νατρίου (sodium acetate buffer) με pH = 3,8, 0,1 mL α-αμυλάσης (α-amylase) και 0,1 mL αμυλογλυκοσιδάσης (AMG: amyloglucosidase).
- Τα δείγματα αναδεύονται και τοποθετούνται σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 50 °C για 30 min με παράλληλη ανάδευση τους κάθε 10 min. Μετά το πέρας των 30 min τα δείγματα τοποθετούνται για φυγοκέντρωση για 10 min, με ταχύτητα φυγοκέντρωσης 3000 rpm, στη συσκευή φυγοκέντρωσης IEC/ CENTRA CL2 .

- Μετά τη φυγοκέντριση ακολουθείται η μέθοδος προσδιορισμού της ελεύθερης γλυκόζης GOD/PAP στο υπερκείμενο υγρό. Το υπερκείμενο υγρό αραιώνεται με λόγο αραιώσης 1:5 και στη συνέχεια για κάθε δείγμα συμπεριλαμβανομένων και των τυφλών, ετοιμάζονται
- Δύο δοκιμαστικοί σωλήνες στους οποίους προστίθενται 0,1 mL αραιωμένου διαλύματος και 2 mL διαλύματος εργασίας. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες επωάζονται για 15 min σε υδατόλουτρο και τέλος φωτομετρώνται σε μήκος κύματος 510 nm, μετά από ανάδευση στη συσκευή ανάδευσης Vortex Genie 2 και μηδενισμό του φωτομέτρου με απιονισμένο νερό.

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

$$C_{\text{γλυκόζης}} (\% \text{ W/W}) = \frac{0,71 * ABS_{\text{mean}} * D * 10,4 * 10^{-3}}{\text{initial solid}} * 100$$

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

όπου:

ABS_{mean} = ο μέσος όρος απορρόφησης.

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

10,4 (mL) = προκαθορισμένη τιμή

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

$$0,9 = Mr_{\text{glucose}}/Mr_{\text{starch}}$$

5.2.3.11 Προσδιορισμός Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TOC) και Ολικού Αζώτου (TN)

Για τον προσδιορισμό της επί της εκατό κατά όγκο περιεκτικότητας ολικού οργανικού άνθρακα TOC και αζώτου TN χρησιμοποιήθηκε η συσκευή TOC της εταιρείας Shimadzu η οποία απεικονίζεται στην παρακάτω Εικόνα 32.



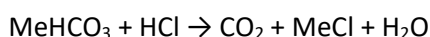
Εικόνα 32: Συσκευή μέτρησης TOC.

- Αρχή προσδιορισμού ολικού άνθρακα (TC)

Το σκαφίδιο με το προετοιμαζόμενο στερεό δείγμα εισάγεται στο σωλήνα καύσης που περιέχει τον καταλύτη. Ο ολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται (καίγεται στους 900 °C) στον σωλήνα καύσης και σχηματίζεται διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας) ρέει μέσα από το σωλήνα καύσης και παραλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα και τα υπόλοιπα προϊόντα της καύσης τα οποία μεταφέρει σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχονται τα αέρια της καύσης. Ακολούθως το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα. Το εύρος μετρήσεων είναι από 0,2 mg C έως 30 mg C.

- Αρχή προσδιορισμού ανόργανου άνθρακα (TIC)

Το δείγμα οξυνίζεται με φωσφορικό οξύ (H₃PO₄ 85%) και εισάγεται στον φούρνο στους 200 °C. Τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Κατόπιν διαβιβάζεται από το δείγμα το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας), οπότε το διοξείδιο του άνθρακα που παράχθηκε οδηγείται σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία. Ακολούθως το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων, (όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει το δείγμα) για να καταλήξει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου το διοξείδιο του άνθρακα

ανιχνεύεται.

Το εύρος μετρήσεων είναι από 0,1 mg C έως 20 mg C.

5.2.3.12 Προσδιορισμός Αιθανόλης

Για τον προσδιορισμό της αιθανόλης ακολουθείται η εξής διαδικασία:

1. Τοποθετούνται σε γυάλινο φιαλίδιο 2 mL από το πρότυπο διάλυμα αιθανόλης Reagent 1 και προστίθεται 0,1 mL από το δείγμα.
2. Σε ένα άλλο γυάλινο φιαλίδιο κατασκευάζεται το τυφλό δείγμα όπου τοποθετούνται σε γυάλινο φιαλίδιο 2 mL από το πρότυπο δείγμα αιθανόλης Reagent 1 και προστίθεται 0,1 mL από απιονισμένο νερό.
3. Μετά το πέρας 3 λεπτών προστίθενται στα γυάλινα φιαλίδια 0,5 mL από το πρότυπο διάλυμα αιθανόλης Reagent 2 και αφήνονται σε ηρεμία.
4. Μετά το πέρας 7 λεπτών τα δείγματα φωτομετρώνται εφόσον έχει επιλεχθεί η μέθοδος με τον AutoSelector, μετά από ανάδευση στη συσκευή ανάδευσης Vortex Genie 2 και μηδενισμό του φωτομέτρου με απιονισμένο νερό.

5.2.3.13 Προσδιορισμός Φωσφόρου

Για τον προσδιορισμό των φωσφορικών ακολουθείται η εξής διαδικασία:

1. Ελέγχεται η τιμή του pH του δείγματος, η οποία θα πρέπει να είναι μεταξύ 0 και 10, με τη βοήθεια πεχαμετρικού χαρτιού.
2. Εάν δεν είναι η τιμή του pH εντός αυτού του εύρους διορθώνεται με αραιό υδροξείδιο του νατρίου ή θειικό οξύ σταγόνα – σταγόνα.
3. Γίνεται προσθήκη με μία πιπέτα 5 mL του δείγματος σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα.
4. Γίνεται προσθήκη 5 σταγόνων του αντιδραστηρίου P-1 και αναμειγνύεται το δείγμα.
5. Γίνεται προσθήκη ενός κοφτού μπλε μικροκουταλακίου του αντιδραστηρίου P-2.
6. Ανακινείται δυνατά το δείγμα μέχρι να διαλυθεί το στερεό αντιδραστήριο.
7. Μετά ακολουθεί μία αναμονή των 5 λεπτών που το δείγμα αφήνεται σε ηρεμία.
8. Αδειάζεται το διάλυμα στην επιθυμητή κυψελίδα.
9. Επιλέγεται η μέθοδος με τον AutoSelector.
10. Τοποθετείται η κυψελίδα στον υποδοχέα κυψελίδων και το διάλυμα φωτομετράται.

5.2.3.14 Προσδιορισμός της Περιεκτικότητας του Ολικού Αζώτου σε Στερεά Δείγματα

Η μέθοδος βασίζεται στην τροποποιημένη κατά Kjeldahl μέθοδο προσδιορισμού αζώτου.

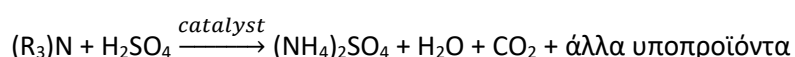
Στην κλασσική μέθοδο Kjeldahl πραγματοποιείται η μετατροπή του οργανικού αζώτου και ελεύθερου αμμωνίου σε άλας θειικού αμμωνίου στην διάρκεια χώνευσης παρουσία θειικού οξέος και καταλυτών. Στην συνέχεια η αμμωνία αποστάζεται και προσδιορίζεται ογκομετρικά με τιτλοδότηση. Τα νιτρικά και νιτρώδη άλατα δεν διασπώνται με την χώνευση κατά Kjeldahl οπότε πρέπει να γίνει μετατροπή τους σε αμμωνιακά.

Στην τροποποιημένη μέθοδο κατά Kjeldahl, το διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂) χρησιμοποιείται ως καταλύτης αντί σεληνίου. Η μετατροπή (αναγωγή) των νιτρικών (N-NO₃) και νιτρώδη ενώσεων (N-NO₂) σε αμμωνιακά γίνεται με χρήση σαλικυλικού οξέος και θειοθειικού νάτριου.

Η διαδικασία της μεθόδου ουσιαστικά μπορεί να χωριστεί σε τρία μέρη: (1) χώνευση, (2) απόσταξη και (3) τιτλοδότηση.

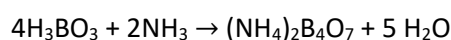
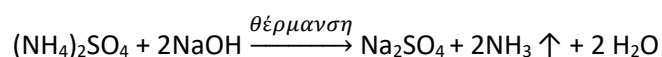
1. Χώνευση δείγματος

Στην παρούσα τροποποιημένη μέθοδο Kjeldahl η προζυγισμένη ποσότητα του δείγματος προεπεξεργάζεται πριν την χώνευση με το διάλυμα του σαλικυλικού οξέος διαλυμένου στο πυκνό θειικό οξύ. Οι νίτρο-ενώσεις που σχηματίζονται σε όξινο περιβάλλον στην αντίδραση του σαλικυλικού οξέος με νιτρικό άζωτο δείγματος, ανάγονται σε αμινο-ενώσεις υπό θέρμανση του δείγματος με θειοθειικό νάτριο. Στην συνέχεια το μίγμα θερμαίνεται κοντά στους 400°C και πραγματοποιείται χημική αποσύνθεση του δείγματος. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ένα διάλυμα θειικού αμμωνίου. Η γενική εξίσωση (1) για την χώνευση ενός οργανικού δείγματος φαίνεται παρακάτω:



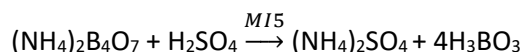
2. Απόσταξη αμμωνίας

Μετά τον σχηματισμό του θειικού αμμωνίου, η αμμωνία ελευθερώνεται σε αλκαλικό περιβάλλον (2). Στην συνέχεια η αμμωνία αποστάζεται και δεσμεύεται σε διάλυμα βορικού οξέος (3), όπου και προσδιορίζεται εμμέσως.



3. Τιτλοδότηση

Το ποσό παρούσας αμμωνίας (ως εκ τούτου το ποσό παρόντος αζώτου στο δείγμα) καθορίζεται με τιτλοδότηση με πρότυπο διάλυμα θειϊκού οξέος (4) παρουσία καταλλήλου δείκτη.



Η διαδικασία ανάλυσης της μεθόδου προσδιορισμού του ολικού αζώτου είναι η ακόλουθη:

- Διαδικασία χώνευσης

Ανάλογα με τον τύπο του δείγματος (αποξηραμένου στον αέρα) ζυγίζεται διαφορετική ποσότητα στερεού, όπως περιγράφεται στο Πίνακα 12:

Πίνακας 11: Βάρος ποσότητας του στερεού ανάλογα με τον τύπο δείγματος.

| Τύπος δείγματος | Αναμενόμενη περιεκτικότητα σε άζωτο | Ποσότητα δείγματος |
|-----------------|-------------------------------------|--------------------|
| Χώμα | 0,05 – 0,5% | 1 - 10 g |
| Κόμποστ | 0,5 – 2% | 0,5 - 1 g |
| Λάσπη | 1 – 10% | 0.1 – 0,5 g |

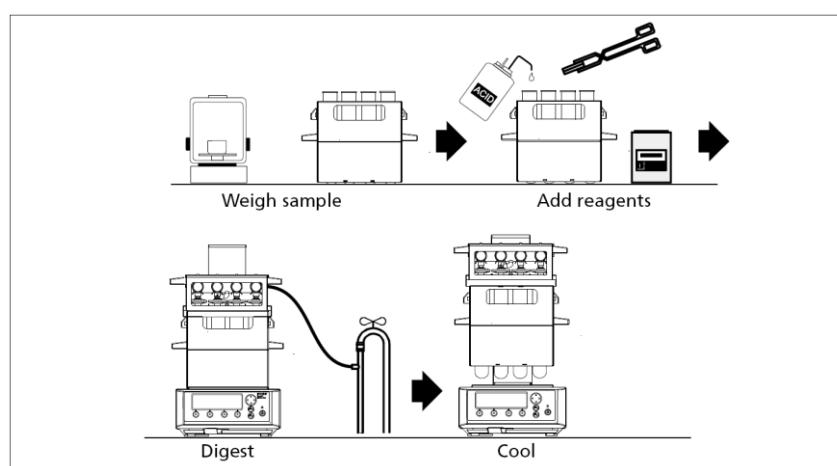
Τα βήματα που έπονται είναι τα εξής:

1. Σε ειδικό σωλήνα καύσης μεταφέρεται ποσοτικά η ζυγισμένη ποσότητα στερεού δείγματος, και στη συνέχεια 20 mL του διαλύματος σαλικυλικού οξέος σε θειϊκό οξύ. Ο σωλήνας ανακινείται μέχρις ότου το οξύ να αναμιχθεί καλά με το στερεό δείγμα. Το μίγμα αφήνεται για αρκετές ώρες (ή όλη τη νύχτα).
2. Στην συνέχεια προσθέτονται 2,5 g θειοθειϊκού νάτριου μέσω στεγνού χωνιού στον πάτο του σωλήνα και το μίγμα θερμαίνεται στους 170 ± 10 °C στην ειδική συσκευή καύσης Gerhard Kjeldatherm KB/KBL για 30 λεπτά (μέχρι ο αφρισμός να σταματήσει) – Πρόγραμμα 5.
3. Ύστερα, ο σωλήνας ψύχεται και προσθέτονται 5,5 g μίγματος καταλύτη.
4. Ο σωλήνας ξαναποθετείται στην συσκευή καύσης όπου θερμαίνεται ήπια έως σε

συνθήκες έντονου βρασμού για 2 ώρες στους 400 ± 10 °C. Ο σωλήνας αφήνεται να ψυχθεί ($10 \text{ min}/300 \pm 10$ °C, $10 \text{ min}/200 \pm 10$ °C) – Πρόγραμμα 6.

Σημείωση: Η θερμοκρασία του διαλύματος δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 400 °C. Το μίγμα βράζει ήπια έως 5 ώρες, έτσι ώστε το θειϊκό οξύ υγροποιείται περίπου στο 1/3 της διαδρομής μέχρι το λαιμό του σωλήνα. Στις περισσότερες περιπτώσεις 2 h βρασμού είναι επαρκείς.

5. Στο τέλος της χώνευσης ο σωλήνας αφήνεται να κρυώσει και μεταφέρεται στη συσκευή απόσταξης VaroDest.
6. Επίσης, φτιάχνεται ταυτόχρονα και τουλάχιστον ένα τυφλό δείγμα (20 mL διαλύματος σαλικυλικού οξέος/θειϊκού οξέος, 2,5 g θειοθειϊκού νατρίου και 5,5 g μείγματος καταλύτη) το οποίο ακολουθεί την ίδια διαδικασία χώνευσης, απόσταξης και τιτλοδότησης.



Εικόνα 33: Διαδικασία χώνευσης.

- Διαδικασία απόσταξης

Ανοίγοντας την συσκευή απόσταξης αμέσως ανοίγεται και η βρύση με την οποία είναι συνδεδεμένο το όργανο, ώστε να υπάρχει ροή στο σύστημα και να ψύχει τους σχηματιζόμενους ατμούς. Κατά την έναρξη λειτουργίας της συσκευής απόσταξης χρειάζεται ένα τέταρτο μέχρι να προθερμανθεί. Υπάρχουν τέσσερα προγράμματα στην συσκευή:

00 TEST: αρχικός καθαρισμός της συσκευής κατά την έναρξη λειτουργίας της με φιάλη κενή.

01 AZOTO: Διαδικασία προσδιορισμού αζώτου. Αυτόματα προστίθενται 100 mL διαλύματος καυστικού νατρίου 40% w/w και 100 mL απιονισμένου νερού. Αμέσως ξεκινάει η απόσταξη

για τη δέσμευση της αμμωνίας, που ελευθερώνεται στο αλκαλικό περιβάλλον, από 25 mL διαλύματος βορικού οξέος 2% w/v που περιείχε και διαλύματος δείκτη (σε κωνική φιάλη).

02 CLEAN: Πραγματοποιείται μετά από κάθε ανάλυση δείγματος για καθαρισμό λόγω επιμολύνσεων

03 KATH: Πραγματοποιείται στο τέλος όλων των αναλύσεων για τον τελικό καθαρισμό της συσκευής

Ακόλουθη διαδικασία:

1. Πραγματοποιείται αρχικός καθαρισμός της συσκευής με πρόγραμμα 00 TEST.
2. Ο σωλήνας με το χωνεμένο δείγμα προσαρμόζεται στην συσκευή απόσταξης.
3. Προστίθενται 25 mL βορικού οξέος σε κωνική φιάλη 250 mL και 3-4 σταγόνες δείκτη και η φιάλη τοποθετείται κάτω από το ψυκτήρα της συσκευής απόσταξης.
4. Πραγματοποιείται το πρόγραμμα απόσταξης 01 AZOTO.
5. Συλλεγμένο απόσταγμα στην κωνική φιάλη μεταφέρεται στην τιτλοδότηση.
6. Πραγματοποιείται το πρόγραμμα απόσταξης 02 CLEAN.
7. Στο τέλος όλων αποστάξεων πραγματοποιείται το πρόγραμμα απόσταξης 03 KATH.

- Διαδικασία τιτλοδότησης

Συλλεγμένο απόσταγμα στην κωνική φιάλη ογκομετρείται με το θειϊκό οξύ μέχρι τελικού σημείου με αλλαγή χρώματος από πράσινο σε βιολετί.

- Υπολογισμός Ολικού Αζώτου (TN)

Η περιεκτικότητα του δείγματος σε ολικό άζωτο σε mg/g υπολογίζεται από παρακάτω τύπο:

$$TN = \frac{(V_{\Delta} - V_T) \times c(H^+) \times M_N}{m} \times \frac{100 + \%Y_{E.B.}}{100}$$

Όπου:

V_{Δ} = ο όγκος, σε ml, του θειϊκού οξέος που χρησιμοποιούνται για την τιτλοδότηση του δείγματος.

V_T = ο όγκος, σε ml, του θειϊκού οξέος που χρησιμοποιούνται για την τιτλοδότηση του τυφλού.

$c(H^+)$ = η συγκέντρωση των H^+ σε θειϊκό οξύ, σε mole/l.

M_N = το μοριακό βάρος του αζώτου, σε g/mole (= 14.0067).

m = η μάζα, σε g, του ξηραμένου στερεού δείγματος.

$\%Y_{\text{ε.β.}}$ = η υγρασία δείγματος σε ξηρή βάση (%) σύμφωνα με την ΟΕ-702Γ-1.

Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται με δύο σημαντικά ψηφία.

Τα αποτελέσματα του TN αναφέρονται ως μέσος ορός για τουλάχιστον δύο μετρήσεις παραμέτρου. Η διαφορά μεταξύ δύο διαφορετικών προσδιορισμών δεν πρέπει να υπερβαίνει το 15% της μετρούμενης περιεκτικότητας σε ολικό άζωτο (μέσο όρου δυο μετρήσεων), όταν η περιεκτικότητα είναι μικρότερη από 2 mg/g , και του 10%, όταν η περιεκτικότητα είναι μεγαλύτερη από 2 mg/g.

Εναλλακτικά η περιεκτικότητα του δείγματος σε ολικό άζωτο εκφράζεται σε %N με ακόλουθο τύπο:

$$\%TN = TN \text{ (mg/g) } / 10$$

6. Πειραματικό Πρωτόκολλο

Για κάθε δοκιμή, αρχικά κοσκινίστηκαν και ζυγίστηκαν 25 kg από την πρώτη ύλη, η οποία βρισκόταν σε ξηρή μορφή (υπολειπόμενη υγρασία 5-7%). Πριν την τοποθέτηση αυτής στον βιοαντιδραστήρα για την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας λαμβανόταν από το κοσκινισμένο προϊόν μικρή ποσότητα για τον προσδιορισμό της ελεύθερης γλυκόζης και για την μέτρηση της υπολειπόμενης υγρασίας έτσι ώστε το άμυλο και η κυτταρίνη (που χρειάζονταν για τον υπολογισμό των ποσοτήτων των ενζύμων) να αναχθούν σε ξηρή βάση. Εν συνεχεία η πορεία της πειραματικής διαδικασίας ήταν η ακόλουθη:

1. Αρχικά, ζυγίζεται το ξηρό στερεό ανάλογα με το φορτίο που ορίστηκε και τοποθετείται σε πλαστική σακούλα. Ακολούθως, ο αντιδραστήρας γεμίζεται με το αντίστοιχο φορτίο νερού (75 L) και αφήνεται μία ημέρα έτσι ώστε ο αναβραστήρας να προλάβει να προθερμανθεί μέχρι τους 35 °C και έτσι να είναι έτοιμος ο βιοαντιδραστήρας για την έναρξη της πειραματικής διαδικασίας την επόμενη ημέρα.
2. Τη δεύτερη ημέρα, μέχρι να φτάσει η θερμοκρασία στον βιοαντιδραστήρα τους 35 °C γίνεται προσθήκη του ξηρού στερεού στον βιοαντιδραστήρα και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για καλύτερη ομογενοποίηση. Εν συνεχεία, γίνεται η προσθήκη των ενζύμων (του αμυλολυτικού Spirizyme XL και του κυτταρινολυτικού NS87014) και της μαγιάς *Saccharomyces cerevisiae* (*S. Cerevisiae*) 2% της μάζας του ξηρού στερεού που τροφοδοτήθηκε. Να σημειωθεί ότι το κυτταρινολυτικό ένζυμο είναι μη εμπορικό ένζυμο παρασκευασμένο για την αποδόμηση κυτταρίνης διατροφικών αποβλήτων από την εταιρεία Novozymes, η οποία διατηρεί στενή συνεργασία με τη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, ενώ το αμυλολυτικό ένζυμο είναι εμπορικό της εταιρείας Novozymes. Η δοσολογία του αμυλολυτικού ενζύμου είναι σταθερή στα 40μL ανά g αμύλου στο ξηρό στερεό, ενώ η ποσότητα του κυτταρινολυτικού ενζύμου είναι σταθερή στα 170μL ανά g κυτταρίνης στο ξηρό στερεό. Στο σημείο αυτό, ορίζεται η αρχή του χρόνου της διαδικασίας δηλαδή της ζύμωσης, και λαμβάνεται το πρώτο δείγμα με falcon των 50 mL.
3. Ομοίως, συλλέγεται δείγμα ανά 1 ώρα για τις επόμενες περίπου 9 ώρες και ένα τελικό στις 24 ώρες για τη μελέτη της κινητικής της παραγόμενης αιθανόλης.
4. Τέλος, μετά τις 24 ώρες, το μίγμα θερμαίνεται στους 70 °C για την ανάκτηση του βιοκαυσίμου-αιθανόλης μέσω απόσταξης με τη βοήθεια αντλίας κενού.

Για κάθε δείγμα που λαμβάνεται από τις μηδέν ώρες ως τις 24 ώρες μελετάται η παραγόμενη αιθανόλη και γλυκόζη κατά την εξέλιξη της υδρόλυσης και ζύμωσης μέσα στον βιοαντιδραστήρα. Για να γίνει αυτό, τα δείγματα φυγοκεντρώνται και συλλέγεται το υγρό κλάσμα το οποίο διηθείται και από αυτό λαμβάνονται οι επιθυμητές μετρήσεις.

➤ Δειγματοληψία στις μηδέν ώρες

Στο δείγμα που λαμβάνεται στην έναρξη της ζύμωσης ακολουθείται η ίδια διαδικασία, με τη μόνη διαφορά ότι αποθηκεύεται τόσο το υγρό κλάσμα όσο και το στερεό. Πιο συγκεκριμένα, οι αναλύσεις που γίνονται στο υγρό κλάσμα είναι οι ακόλουθες:

- pH
- TOC (Συνολικός οργανικός άνθρακας) (g/L)
- TN (ολικό άζωτο) (g/L)
- TRS (ολικά αναγωγικά σάκχαρα) (g/L)
- Φώσφορος (mg/L)
- Γλυκόζη (g/L)
- Αιθανόλη (g/L).

Το στερεό κλάσμα τοποθετείται σε ποτήρια ζέσεως τα οποία αποθηκεύονται σε φούρνο στους 105 °C για την απομάκρυνση της υγρασίας. Έπειτα από το πέρας μίας ημέρας, θρυμματίζονται, λαμβάνουν την μορφή σκόνης και συλλέγονται σε falcon των 50 mL. Στο στερεό αυτό κλάσμα, οι αναλύσεις που πραγματοποιούνται είναι οι ακόλουθες:

- TOC (g/L)
- TN (g/L).

➤ Δειγματοληψία στις 24 ώρες

Στις 24 ώρες από την έναρξη της ζύμωσης στον βιοαντιδραστήρα λαμβάνονται δείγματα σε 5 falcon των 50 mL και ακολουθείται η ίδια διαδικασία, με τη μόνη διαφορά ότι αποθηκεύεται τόσο το υγρό κλάσμα όσο και το στερεό. Πιο αναλυτικά, στα δείγματα μετά την φυγοκέντρηση μετράται η ποσότητα του υγρού κλάσματος σε mL και ζυγίζεται το στερεό κλάσμα σε ποτήρια ζέσεως. Τα τελευταία ακολούθως αποθηκεύονται σε φούρνο στους 105 °C για την απομάκρυνση της υγρασίας. Έπειτα από το πέρας μίας ημέρας, ζυγίζονται ξανά, θρυμματίζονται, λαμβάνουν την μορφή σκόνης και συλλέγονται σε falcon των 50 mL. Οι ζυγίσεις του στερεού κλάσματος και οι μετρήσεις του υγρού κλάσματος αποσκοπούν στον υπολογισμό των ολικών διαλυτών στερεών (TSS).

Οι αναλύσεις που γίνονται στο υγρό κλάσμα είναι οι ακόλουθες:

- TRS (ολικά αναγωγικά σάκχαρα) (g/L)
- Φώσφορος (mg/L)

- Γλυκόζη (g/L)
- Αιθανόλη (g/L).

Οι αναλύσεις που γίνονται στο στερεό κλάσμα είναι οι ακόλουθες:

- Λίπη και Έλαια (% σε ξηρή βάση)
- Υδατοδιαλυτά στερεά (% σε ξηρή βάση)
- Άμυλο (% σε ξηρή βάση)
- Κυτταρίνη (% σε ξηρή βάση)
- Ημικυτταρίνη (% σε ξηρή βάση)
- Διαλυτή σε οξύ λιγνίνη (% σε ξηρή βάση)
- Μη διαλυτό σε οξύ υπόλειμμα (% σε ξηρή βάση).

Έτσι, με την εύρεση των παραπάνω παραμέτρων μπορούν να υπολογισθούν τα ποσοστά αποικοδόμησης.

➤ Ορισμοί

Προκειμένου να γίνουν κατανοητοί οι υπολογισμοί που ακολουθούν για τις αποδομήσεις και αποδόσεις της αιθανόλης, παρατίθενται κάποιοι ορισμοί που είναι χρήσιμοι.

Θεωρητική γλυκόζη βάση κυτταρίνης είναι η γλυκόζη που θα παραγόταν αν πραγματοποιούνταν πλήρης διάσπαση της κυτταρίνης. Βάση της θεωρίας προκύπτει ότι:

$$\text{Θεωρητική γλυκόζη βάση κυτταρίνης (g)} = \frac{\text{Θεωρητική κυτταρίνη (g)}}{0,9}$$

Όπου:

$$\text{Θεωρητική κυτταρίνη (g)} = \text{Κυτταρίνη\%} * \text{Αρχικό στερεό κλάσμα (g)}$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής 0,9 προκύπτει με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, καθώς και από τον λόγο των μοριακών βαρών της γλυκόζης και της κυτταρίνης.

Θεωρητική γλυκόζη βάση αμύλου είναι η γλυκόζη που θα παραγόταν αν πραγματοποιούνταν πλήρης διάσπαση του αμύλου. Βάση της θεωρίας προκύπτει ότι:

$$\text{Θεωρητική γλυκόζη βάση αμύλου (g)} = \frac{\text{Θεωρητικό άμυλο (g)}}{0,9}$$

Όπου:

$$\text{Θεωρητικό άμυλο (g)} = \text{Άμυλο\%} * \text{Αρχικό στερεό κλάσμα (g)}$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής 0,9 προκύπτει και πάλι με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, καθώς και από τον λόγο των μοριακών βαρών της γλυκόζης και του αμύλου.

Έτσι, ορίζεται ως θεωρητική αιθανόλη η αιθανόλη που θα παραγόταν εάν γινόταν πλήρης διάσπαση της κυτταρίνης και του αμύλου σε γλυκόζη, και με τη σειρά της, η παραγόμενη γλυκόζη και η ελεύθερη γλυκόζη μετατρέπονταν πλήρως σε αιθανόλη. Πιο συγκεκριμένα, βάση θεωρίας προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} & \text{Θεωρητική αιθανόλη} \\ & = (\text{Θεωρητική γλυκόζη βάση κυτταρίνης} \\ & + \text{Θεωρητική γλυκόζη βάση αμύλου} + \text{ελεύθερη γλυκόζη}) * 0,511 \end{aligned}$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής 0,511 προκύπτει με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

Ως παραγόμενη αιθανόλη με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου ορίζεται η αιθανόλη που παράγεται από τη διασπώμενη κυτταρίνη και το άμυλο που μετατρέπονται σε γλυκόζη, και στη συνέχεια η παραγόμενη γλυκόζη και η ελεύθερη γλυκόζη μετατρέπονται πλήρως σε αιθανόλη. Πιο συγκεκριμένα, προκύπτει ότι:

$$\text{Παραγόμενη αιθανόλη (g)} = \left(\frac{\text{Διασπώμενη κυτταρίνη (g)}}{0,9} + \frac{\text{Διασπώμενο άμυλο (g)}}{0,9} + \text{ελεύθερη γλυκόζη (g)} \right) * 0,511$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής 0,511 προκύπτει με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, ενώ ο συντελεστής 0,9 προκύπτει με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, καθώς και από τον λόγο των μοριακών βαρών της γλυκόζης και του αμύλου.

Τέλος, ορίζεται ως παραγόμενη αιθανόλη με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου η αιθανόλη που παράγεται από τη διασπώμενη κυτταρίνη και το άμυλο που μετατρέπονται σε γλυκόζη, και έτσι, η παραγόμενη γλυκόζη μετατρέπεται πλήρως σε αιθανόλη. Πιο συγκεκριμένα, προκύπτει ότι:

$$\text{Παραγόμενη αιθανόλη (g)} = \left(\frac{\text{Διασπώμενη κυτταρίνη (g)}}{0,9} + \frac{\text{Διασπώμενο άμυλο (g)}}{0,9} \right) * 0,511$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συντελεστής 0,511 προκύπτει με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης.

➤ Υπολογισμός αποδομήσεων και αποδόσεων

Η αποδόμηση στερεού υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Αποδόμηση στερεού (g)} = \frac{\text{Αρχική ποσότητα στερεού (g)} - \text{Τελική ποσότητα στερεού(g)}}{\text{Αρχική ποσότητα στερεού (g)}}$$

Ομοίως υπολογίζονται και οι αποδομήσεις της κυτταρίνης και του αμύλου.

Η απόδοση σε αιθανόλη βάση συγκέντρωσης, υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{Απόδοση σε αιθανόλη (\%)} = \frac{\text{Μάζα παραγόμενης αιθανόλης (g)}}{\text{Μάζα θεωρητικής αιθανόλης (g)}} 100\%$$

Όπου:

Μάζα παραγόμενης αιθανόλης (g) = Συγκέντρωση παραγόμενης αιθανόλης (g/L) * L υγρού.

Με άλλα λόγια, η απόδοση της αιθανόλης υπολογίζεται από την παραγόμενη αιθανόλη προς την αιθανόλη που εκτιμάται ότι μπορεί να παραχθεί βάση της σύστασης της τροφοδοσίας (θεωρητική αιθανόλη).

Η απόδοση σε αιθανόλη με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{Απόδοση σε αιθανόλη με βάση την αποικοδόμηση της κυτταρίνης, του αμύλου και της ελεύθερης γλυκόζης (\%)} = \frac{\text{Μάζα παραγόμενης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου (g)}}{\text{Μάζα θεωρητικής αιθανόλης (g)}} 100\%$$

Η απόδοση σε αιθανόλη με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{Απόδοση σε αιθανόλη με βάση την αποικοδόμηση της κυτταρίνης, του αμύλου (\%)} = \frac{\text{Μάζα παραγόμενης αιθανόλης με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου (g)}}{\text{Μάζα θεωρητικής αιθανόλης (g)}} 100\%$$

7. Πειραματικά Αποτελέσματα

7.1 Χαρακτηρισμός Πρώτης Ύλης

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκαν προδιαλεγμένα οικιακά απορρίμματα από τον Δήμο Βάρης-Βούλας-Βουλιαγμένης. Στον Πίνακα 12 παρουσιάζεται ο χαρακτηρισμός, δηλαδή η σύσταση των οικιακών αποβλήτων σε ξηρή βάση. Η συνολική ξηρή πρώτη ύλη είναι μια έμμεση ένδειξη των κύριων θρεπτικών συστατικών που διατίθενται στα ένζυμα και τη μαγιά για ανάπτυξη και συντήρηση. Η συνολική περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες είναι ο κύριος στόχος για την παραγωγή ζυμώσιμων σακχάρων.

Η μέση σύνθεση των οικιακών αποβλήτων, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική μελέτη, συνοψίζεται στον Πίνακα 12.

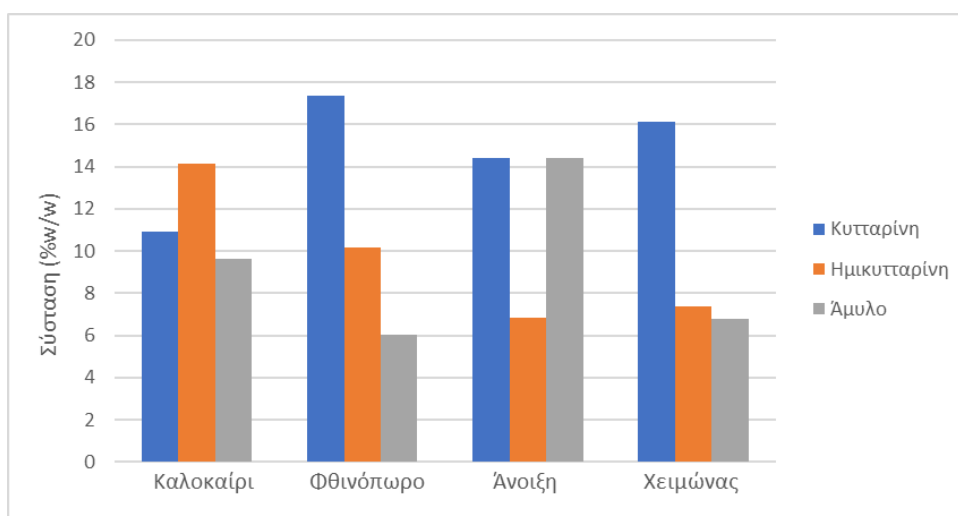
Πίνακας 12: Μέση σύνθεση ξηρής μάζας διατροφικών οικιακών απορριμμάτων.

| Σύσταση (%w/w) | |
|---------------------------|--------------|
| Υγρασία | 75,86 ± 0.6 |
| Έλαια | 11,16 ± 1,21 |
| Υδατοδιαλυτά στερεά | 32,96 ± 1.52 |
| Τέφρα | 9,47 ± 0.77 |
| Κυτταρίνη | 14,55 ± 2.28 |
| Ημικυτταρίνη | 10,48 ± 1,7 |
| Άμυλο | 7,68 ± 1.04 |
| Διαλυτή σε οξύ λιγνίνη | 1,81 ± 0,10 |
| Αδιαλυτό σε οξύ υπόλειμμα | 12,48 ± 1,02 |
| Ελεύθερη γλυκόζη | 1,57 ± 0,5 |

Οι αναλύσεις των οικιακών αποβλήτων έδειξαν ότι η περιεκτικότητα σε υγρασία κυμαίνεται στο εύρος 75-79% w/w, γεγονός που οδηγεί σε 21-25% w/w ξηρή μάζα. Σύμφωνα με τους Baramprouiti et al. (2019), τα λίπη και έλαια ποικίλλουν από 5,6% στην Ιταλία μέχρι 24,7% στην Τουρκία. Οι μέσες τιμές για την λιγνίνη είναι 9.1 ± 6.6%, την κυτταρίνη είναι 15.2 ± 14.6%, την ημικυτταρίνη είναι 7.4 ± 4.6%, το άμυλο είναι 20.2 ± 13.9% και την ελεύθερη γλυκόζη είναι 10.6 ± 6.0%. Σε γενικές γραμμές παρατηρείται ότι οι μέσοι όροι της σύστασης του Πίνακα 20 είναι εντός των ορίων σε σχέση τη βιβλιογραφία.

Πίνακας 13: Χαρακτηρισμός οικιακών αποβλήτων.

| % | | | | | | | | | | | |
|---------------|----------------------|------------|----------------|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------------|---------------------------|------------------|
| Ξηρή βάση (%) | | | | | | | | | | | |
| A/A | Ημερομηνία παραλαβής | Υγρασία | Λίπη και έλαια | Υδατοδιαλυτά στερεά | Τέφρα | Κυτταρίνη | Ημικυτταρίνη | Άμυλο | Διαλυτή σε οξύ λιγνίνη | Αδιάλυτο σε οξύ υπόλειμμα | Ελεύθερη γλυκόζη |
| <<I>> | 23/11/2021 | 76.00±0.57 | 13,39 ± 0,24 | 29,35 ± 1,05 | 9,11 ± 2,21 | 14,42 ± 2,66 | 2,26 ± 0,92 | 10,29 ± 0,92 | 0,91 ± 0,05 | 19,37 ± 0,66 | 1.48±0.31 |
| <<II>> | 12/7/2021 | 78.35±0.32 | 12,03 ± 1,30 | 30,83 ± 2,49 | 11,51 ± 0,30 | 12,67 ± 5,78 | 9,28 ± 1,74 | 7,13 ± 0,12 | 1,80 ± 0,18 | 12,37 ± 0,32 | 2.06±0.05 |
| <<III>> | 22/02/2022 | 76.05±0.41 | 5,55 ± 1,96 | 36,03 ± 1,72 | 9,57 ± 0,88 | 13,64 ± 1,53 | 19,26 ± 2,44 | 11,10 ± 0,98 | 1,77 ± 0,09 | 11,21 ± 1,82 | 2.07±0.11 |
| <<IV>> | 3/8/2022 | 77.27±0.31 | 8,88 ± 0,82 | 38,64 ± 3,01 | 8,83 ± 0,74 | 9,20 ± 2,45 | 12,87 ± 4,37 | 7,84 ± 1,01 | 0,98 ± 0,22 | 9,96 ± 1,20 | 0.95±0.02 |
| <<V>> | 22/03/2022 | 72.32±0.42 | 9,96 ± 1,14 | 42,41 ± 0,49 | 9,64 ± 0,22 | 12,74 ± 0,95 | 14,94 ± 1,51 | 8,00 ± 0,80 | 1,09 ± 0,03 | 8,99 ± 0,53 | 1.01±0.01 |
| <<VI>> | 4/5/2022 | 77.07±0.37 | 6,88 ± 1,31 | 38,16 ± 0,96 | 8,36 ± 0,62 | 9,84 ± 0,55 | 15,59 ± 0,13 | 11,89 ± 0,58 | 1,23 ± 0,11 | 10,70 ± 0,15 | 0.57±2.55 |
| <<VII>> | 5/3/2022 | 74.68±0.12 | 12,09 ± 2,52 | 32,19 ± 1,91 | 9,67 ± 0,35 | 11,47 ± 4,99 | 10,33 ± 6,10 | 10,20 ± 0,99 | 1,91 ± 0,14 | 10,50 ± 1,02 | 0.09±0.45 |
| <<VIII>> | 18/05/2022 | 74.46±0.18 | 8,08 ± 0,74 | 29,51 ± 2,03 | 4,64 ± 0,60 | 15,54 ± 0,33 | 9,86 ± 1,85 | 5,60 ± 0,47 | 1,70 ± 0,08 | 17,84 ± 2,65 | 0.06±0.62 |
| <<IX>> | 6/1/2022 | 78.98±0.19 | 8,85 ± 1,04 | 22,85 ± 0,85 | 8,86 ± 0,28 | 15,24 ± 2,06 | 20,17 ± 0,95 | 9,79 ± 1,17 | 1,17 ± 0,06 | 22,75 ± 1,16 | 0.09 ± 1.45 |
| <<X>> | 21/06/2022 | 75.77±0.32 | 9,89 ± 1,44 | 29,26 ± 2,52 | 4,60 ± 1,53 | 17,90 ± 0,12 | 8,07 ± 2,34 | 4,36 ± 0,85 | 1,24 ± 0,06 | 21,44 ± 1,39 | 0.12±0.62 |



Εικόνα 34: Σύσταση (%w/w) ανά εποχή.

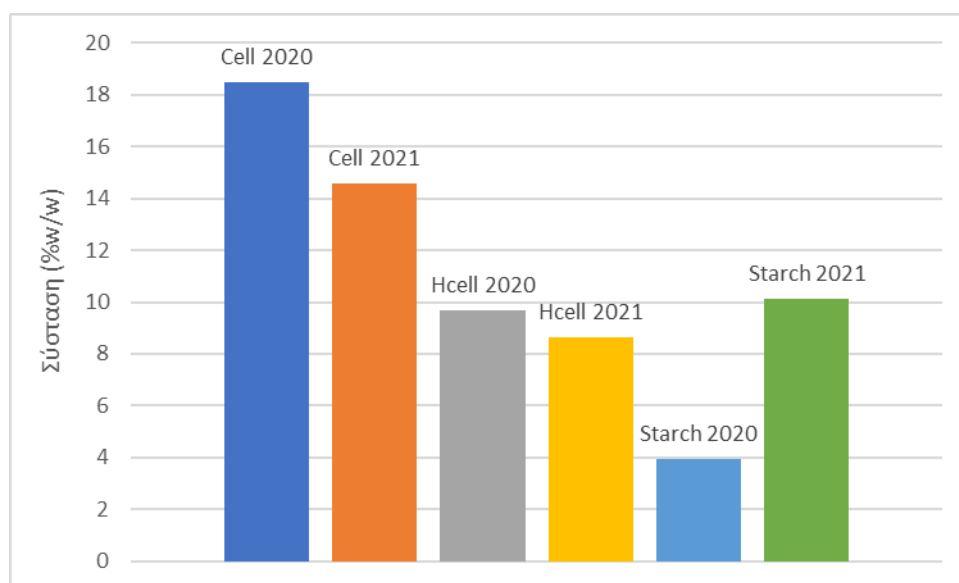
Από την Εικόνα 34 παρατηρείται ότι η κυτταρίνη παρουσιάζει το μέγιστο περιεχόμενό της το φθινόπωρο, η ημικυτταρίνη το καλοκαίρι και το άμυλο την άνοιξη. Μάλιστα η ημικυτταρίνη δείχνει να έχει μία πτωτική τάση μετά το καλοκαίρι και το άμυλο μετά την άνοιξη. Αυτά οφείλονται κυρίως στις διατροφικές συνήθειες οι οποίες αλλάζουν κατά την διάρκεια του έτους. Σε γενικές γραμμές ωστόσο δε φαίνεται η εποχή να επηρεάζει με κάποιο συγκεκριμένο τρόπο τη σύσταση των οικιακών αποβλήτων.

Πίνακας 14: Σύσταση (% w/w) ανά εποχή.

| Συστατικό | Σύσταση (% w/w) | | | |
|--------------|-----------------|-----------|--------|----------|
| | Εποχή | | | |
| | Καλοκαίρι | Φθινόπωρο | Άνοιξη | Χειμώνας |
| Κυτταρίνη | 10,92 | 17,35 | 14,41 | 16,14 |
| Ημικυτταρίνη | 14,12 | 10,18 | 6,82 | 7,40 |
| Άμυλο | 9,63 | 6,02 | 14,43 | 6,78 |

Επίσης από τον Πίνακα 14 φαίνεται ότι η περιεκτικότητα σε άμυλο διέφερε σημαντικά μεταξύ των εποχών μεταξύ 6,02% και 14,43% w/w και βρέθηκε ότι ήταν μικρότερη κατά τη διάρκεια του φθινόπωρου και του χειμώνα σε σύγκριση με τις υπόλοιπες εποχές, καθώς οι συμμετέχοντες πολίτες φαινόταν να ρίχνουν (να μην καταναλώνουν) απόβλητα με μικρότερη περιεκτικότητα σε άμυλο. Σύμφωνα με τους Sotiropoulos et al. (2016), αποτελέσματα σχετικά με την εποχιακή διακύμανση της περιεκτικότητας σε άμυλο των οικιακών βιοαποβλήτων δεν έχουν καταγραφεί μέχρι τώρα. Πρόσθετα στοιχεία για την περιεκτικότητα σε άμυλο οικιακών βιοαποβλήτων έχουν καταγραφεί ίσα με 34,8% w/w από τους Zhang et al. (2011), ενώ οι Moon et al. (2008) ανέφεραν υψηλή περιεκτικότητα σε άμυλο ίση με 30,1% w/w. Θα πρέπει να τονιστεί ότι τόσο υψηλές τιμές δεν καταγράφηκαν καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της διπλωματικής εργασίας όσον αφορά τα οικιακά βιολογικά απόβλητα, κάτι που θα μπορούσε να αποδοθεί στη διαφοροποίηση των συνηθειών των πολιτών στα απόβλητα (Sotiropoulos et al., 2016).

Η περιεκτικότητα των αφυδατωμένων απορριμμάτων σε κυτταρίνη ήταν υψηλότερη κατά τον χειμώνα και το φθινόπωρο. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι σε πολλές σακούλες πρώτων υλών, που χρησιμοποιήθηκαν για τροφοδοσία στον αντιδραστήρα, παρατηρήθηκαν εκτός από διατροφικά απορρίμματα και κλαδέματα (απόβλητα κήπων) που, όπως είναι φανερό, επηρέασαν πολύ τη σύσταση και συνεπώς προέκυψαν μεγάλες διακυμάνσεις. Έτσι, αυτές τις εποχές, η παρουσία απορριμμάτων από κήπους ήταν υψηλότερη, συμβάλλοντας στην αύξηση της εισερχόμενης κυτταρίνης αφού αυτοί οι τύποι απορριμμάτων έχουν σημαντικά υψηλή περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, εμπλουτίζοντας τα δείγματα αποβλήτων. Και σε αυτήν την περίπτωση, σύμφωνα με τους Sotiropoulos et al. (2016), η εποχική διακύμανση της περιεκτικότητας σε κυτταρίνη στα οικιακά βιοαπόβλητα δεν έχει ποτέ καταγραφεί. Με βάση τη βιβλιογραφία, η περιεκτικότητα σε κυτταρίνη σε διάφορα υπολείμματα τροφίμων έχει καταγραφεί από τους Sotiropoulos et al. (2015) και ήταν ίση με 17,2% ενώ οι Matsakas et al. (2014) κατέγραψαν περιεκτικότητα σε κυτταρίνη ίση 18,2% w/w. Τα δεδομένα αυτά συμβαδίζουν με τα αποτελέσματα που βρέθηκαν για την περιεκτικότητα της κυτταρίνης σε αυτή την διπλωματική εργασία. Οι Yan et al. (2012) ανέφεραν σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε κυτταρίνη ίση με 1,98% w/w (Sotiropoulos et al., 2016).



Εικόνα 35: Σύσταση (% w/w) ανά έτος.

Στην Εικόνα 35 παρουσιάζεται η σύσταση (% w/w) της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και του άμυλου το 2020 και το 2021. Παρατηρείται ότι το 2020 η σύσταση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης είναι χαμηλότερη από το 2021, ενώ για το άμυλο ισχύει το αντίθετο. Παρ' όλα αυτά προκειμένου να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα, θα πρέπει να πραγματοποιηθούν δειγματοληψίες σε μεγαλύτερη χρονική διάρκεια.

7.2 Πειραματικά Αποτελέσματα Δοκιμής 1

Για την συγκεκριμένη δοκιμή η τροφοδοσία των διαχωρισμένων στην πηγή διατροφικών υπολειμμάτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν η «Waste Mix 1 I και II», η οποία αρχικά κοσκινίστηκε για την προστασία του μηχανολογικού εξοπλισμού και έπειτα τοποθετήθηκε η κατάλληλη ποσότητά της (24,94 kg) στον βιοαντιδραστήρα. Ακολούθως, συνοψίζονται στον Πίνακα 15 τα κύρια χαρακτηριστικά ενδιαφέροντος της εν λόγω τροφοδοσίας καθώς και η φόρτιση σε στερεά που επιλέχθηκε για τη συγκεκριμένη δοκιμή.

Πίνακας 15: Χαρακτηριστικά Δοκιμής 1.

| | |
|------------------------------------|-------|
| Φόρτιση (%) | 24,95 |
| Κυτταρίνη (% d.b.) | 18,81 |
| Άμυλο (% d.b.) | 7,46 |
| Ελεύθερη γλυκόζη (% στα WS) | 2,59 |

Να σημειωθεί ότι για την εύρεση των ποσοστών της κυτταρίνης και του αμύλου αρχικά μετρήθηκε η υγρασία της τροφοδοσίας «I και II» πριν εκείνη τοποθετηθεί στον βιοαντιδραστήρα για την έναρξη της πειραματικής δοκιμής. Έτσι, πραγματοποιήθηκε η αναγωγή της κυτταρίνης και του αμύλου με βάση την υγρασία για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων ως προς την ξηρή βάση. Τέλος, το ποσοστό ελεύθερης γλυκόζης έχει υπολογιστεί στα υδατοδιαλυτά στερεά. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στον ανωτέρω πίνακα.

Με βάση την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε άμυλο και κυτταρίνη σε ξηρή βάση υπολογίστηκαν οι ποσότητες των ενζύμων (αμυλολυτικό και κυτταρινολυτικό ένζυμο) και της μαγιάς που προστέθηκαν για την πραγματοποίηση της ενζυμικής υδρόλυσης και ζύμωσης αντίστοιχα καθώς και η ποσότητα της τροφοδοσίας «Waste Mix 1 I και II» που προστέθηκε με βάση τη φόρτιση και την υπολειπόμενη υγρασία (Πίνακας 17).

Πίνακας 17: Ποσότητες των προστιθέμενων υλικών για τη Δοκιμή 1.

| | |
|--|--------|
| Ξηρά υπολειμμάτων τροφών (kg) | 24,94 |
| Αμυλολυτικό ένζυμο Spirizyme XL(mL) | 74,38 |
| Κυτταρινολυτικό ένζυμο NS87014 (mL) | 558,99 |
| Μαγιά (g) | 498,8 |

Επίσης, με βάση την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε ελεύθερη γλυκόζη και υδατάνθρακες πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της θεωρητικά μέγιστης ποσότητας γλυκόζης και αιθανόλης που μπορεί να παραχθεί από την συγκεκριμένη τροφοδοσία. Τα δεδομένα αυτά παρατίθενται στον Πίνακα 18.

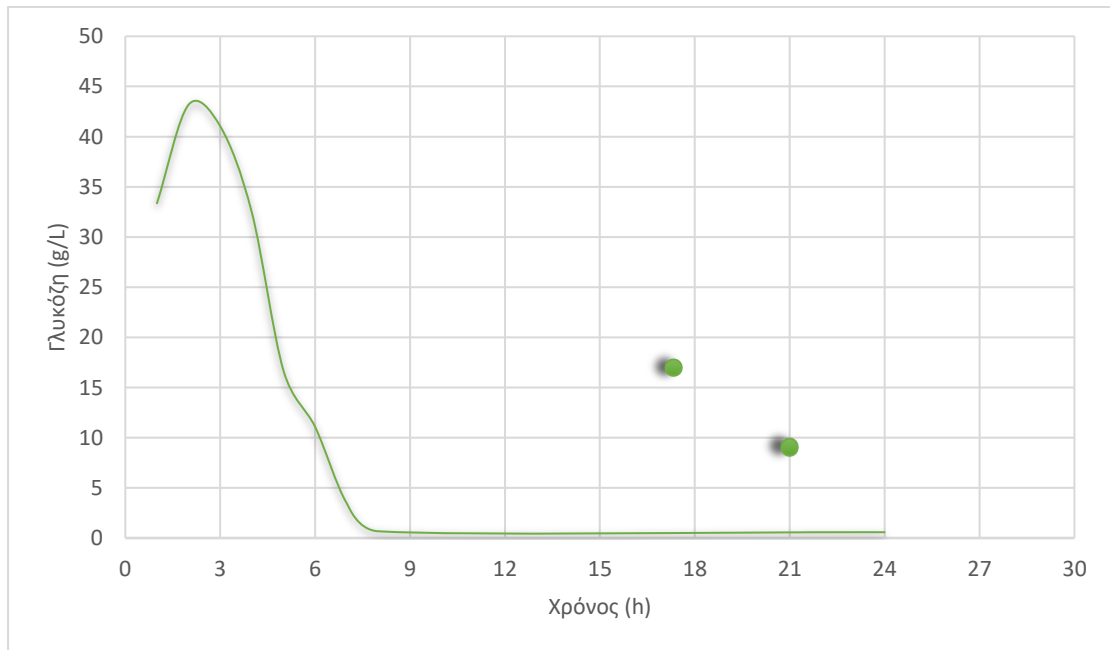
Πίνακας 18: Δυναμικό παραγωγής γλυκόζης και αιθανόλης Δοκιμής 1.

| | |
|---------------------------|---------|
| Ελεύθερη Γλυκόζη (%) (g) | 2,59 |
| Ελεύθερη Γλυκόζη d.b. (g) | 645,45 |
| Περιεχόμενο άμυλο (g) | 1859,61 |
| Περιεχόμενη κυτταρίνη (g) | 3194,21 |
| Θεωρητική γλυκόζη (g) | 6260,80 |
| Θεωρητική αιθανόλη (g) | 3199,27 |

Έτσι, μετά την τοποθέτηση της τροφοδοσίας και την ταυτόχρονη προσθήκη των ενζύμων και της μαγιάς μέσα στον βιοαντιδραστήρα, πραγματοποιήθηκε στον τελευταίο η έναρξη λειτουργίας του, όπου καταγράφηκε η ενεργειακή κατανάλωση, και έγινε δειγματοληψία κάθε μία ώρα για 8 ώρες και την τελευταία να λάβει χώρα στις 24 ώρες από την έναρξη του πειράματος, όπου και πάλι καταγράφηκε η ενεργειακή κατανάλωση. Τα δείγματα αυτά αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε γλυκόζη και αιθανόλη με τη χρήση φωτομέτρου. Στον Πίνακα 19, φαίνονται οι τιμές της συγκέντρωσης της γλυκόζης και της αιθανόλης, αντίστοιχα, για το παρατηρούμενο χρονικό διάστημα. Η χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης της γλυκόζης και της αιθανόλης παρουσιάζεται στις Εικόνες 37 ,38 και 39, αντίστοιχα.

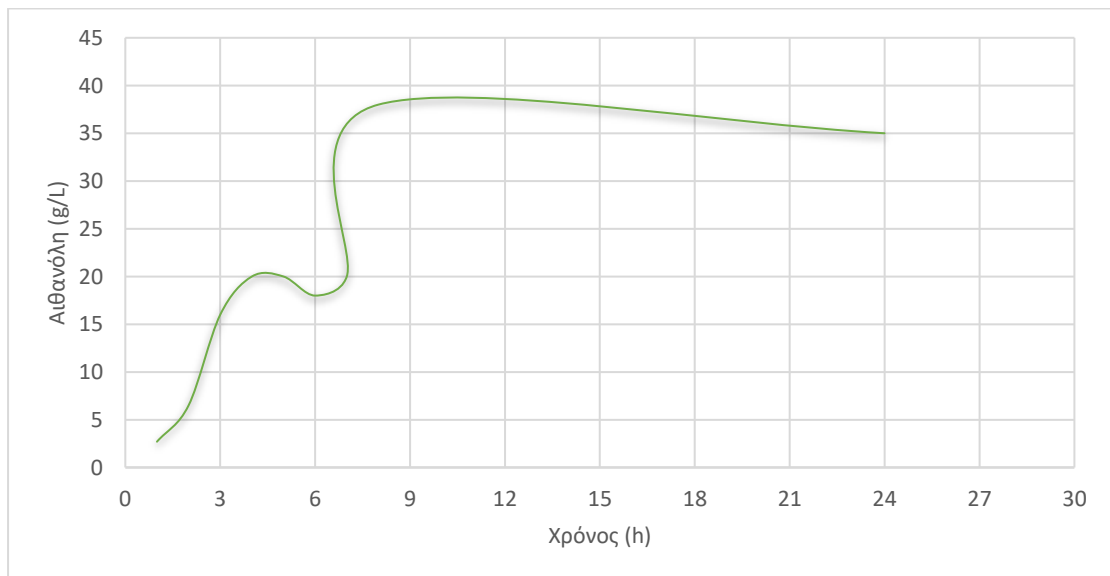
Πίνακας 19: Συγκέντρωση γλυκόζης και αιθανόλης κατά τη διάρκεια της Δοκιμής 1.

| Χρόνος (h) | Γλυκόζη (g/L) | Αιθανόλη (g/L) |
|------------|---------------|----------------|
| 1 | 33,36 | 2,7 |
| 2 | 43,18 | 6,5 |
| 3 | 41,03 | 16 |
| 4 | 32,43 | 20 |
| 5 | 16,67 | 20 |
| 6 | 11,07 | 18 |
| 7 | 3,46 | 20 |
| 8 | 0,67 | 38 |
| 24 | 0,58 | 35 |



Εικόνα 36: Συγκέντρωση γλυκόζης συναρτήσει του χρόνου.

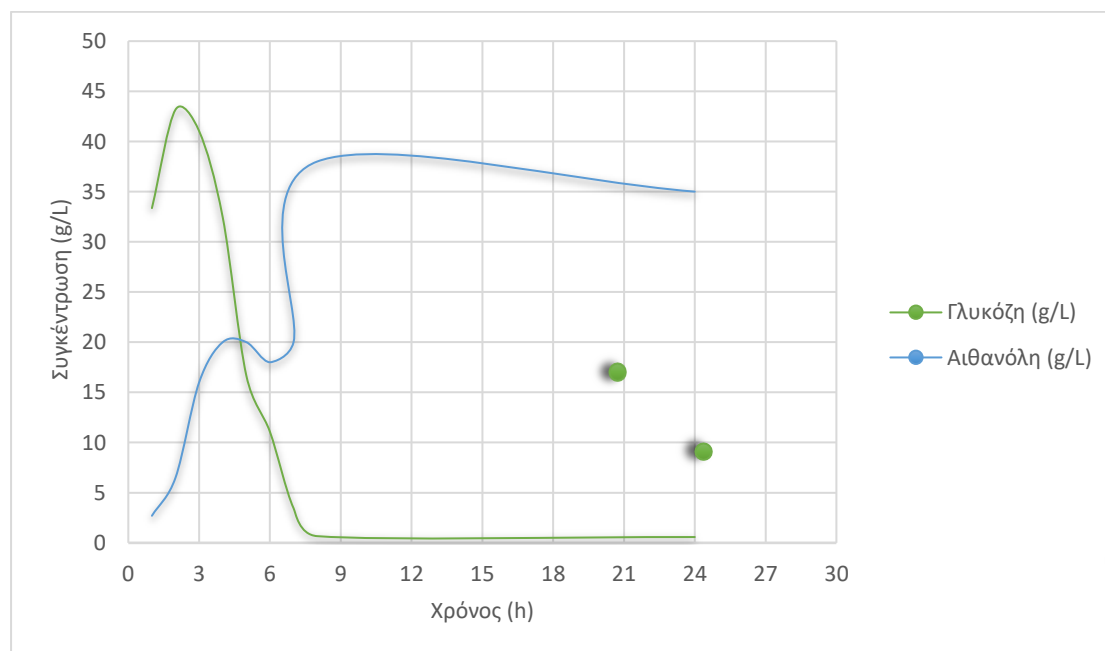
Από την Εικόνα 36 είναι φανερό ότι η μέγιστη συγκέντρωση γλυκόζης από τη διάσπαση των πολυσακχαριτών παρατηρείται στις 2 ώρες και είναι ίση με 43,18 g/L, ενώ η μικρότερη συγκέντρωση παρατηρείται στις 24 ώρες και είναι ίση με 0,58 g/L. Παρ' όλο που μέχρι τις δύο πρώτες ώρες η συγκέντρωση αυξάνεται, τις επόμενες ώρες (μέχρι και τις 24 ώρες) μειώνεται δραματικά. Αυτό ήταν αναμενόμενο να συμβεί καθώς με το πέρασμα του χρόνου αυξάνεται η κατανάλωση της γλυκόζης από τους μικροοργανισμούς λόγω της ζύμωσης για την παραγωγή αιθανόλης.



Εικόνα 37: Συγκέντρωση αιθανόλης συναρτήσει του χρόνου.

Από την Εικόνα 37 είναι φανερό ότι η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης από την κατανάλωση της γλυκόζης από τους μικροοργανισμούς παρατηρείται στις 8 ώρες και είναι ίση με 38,00 g/L, ενώ μικρότερη συγκέντρωση παρατηρείται στη 1 ώρα και είναι ίση με 2,70 g/L. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση της αιθανόλης αυξάνεται μέχρι τις 9 ώρες και έπειτα εμφανίζει σε γενικές γραμμές μία πτωτική τάση.

Επίσης στην εικόνα 38 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα της χρονικής εξέλιξης των συγκεντρώσεων αιθανόλης και γλυκόζης των πιλοτικών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν



Εικόνα 38: Συγκέντρωση αιθανόλης-γλυκόζης συναρτήσει του χρόνου

Το αρχικό και τελικό δείγμα χαρακτηρίστηκε πλήρως. Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκαν οι ακόλουθες παράμετροι στο στερεό κλάσμα

1. Άμυλο
2. Κυτταρίνη
3. Έλαια
4. Υδατοδιαλυτά στερεά (WS)
5. Ημικυτταρίνη
6. Διαλυτή λιγνίνη (ASL)
7. Μη διαλυτό υπόλειμμα (AIR).

Οι παράγοντες αυτοί παρουσιάζονται για την Δοκιμή 1 στον Πίνακα 20.

Πίνακας 20: Ανάλυση στερεού κλάσματος δειγμάτων τροφοδοσίας.

| Παράμετροι | Αρχικό δείγμα | Τελικό Δείγμα |
|-----------------------|---------------|---------------|
| Άμυλο (% d.b.) | 7,46 | 0,84 |
| Κυτταρίνη (% d.b.) | 12,81 | 12,37 |
| Έλαια (% d.b.) | 5,08 | 9,93 |
| WS (% d.b.) | 42,42 | 27,87 |
| Ημικυτταρίνη (% d.b.) | 9,61 | 13,21 |
| ASL (% d.b.) | 2,13 | 2,15 |
| AIR (% d.b.) | 11,22 | 20,07 |

Προκειμένου να καταστρωθούν με όσο το δυνατό μεγαλύτερη ακρίβεια τα ισοζύγια μάζας, λήφθηκαν δείγματα στερεού και αναλύθηκαν ως προς τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS, Total Suspended Solids). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 21.

Πίνακας 21: Υπολογισμός περιεκτικότητας σε TSS στο τέλος της Δοκιμής 1.

| Δείγμα | TSS (% w/v) |
|-----------------------------|--------------|
| 1 | 10,73 |
| 2 | 10,69 |
| 3 | 10,72 |
| 4 | 10,75 |
| Μέση τιμή ± Τυπική απόκλιση | 10,72 ± 0,03 |

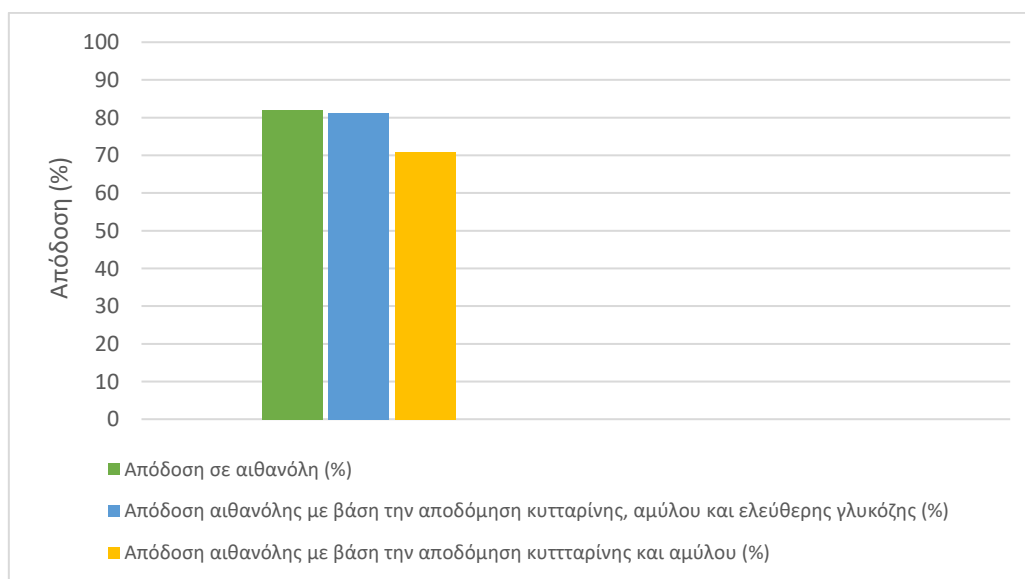
Έτσι υπολογίσθηκε η ποσοστιαία αποδόμηση του στερεού αλλά και της κυτταρίνης και του αμύλου. Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτά. Επιπλέον παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της Δοκιμής 1 ως προς την απόδοση σε αιθανόλη και την ενεργειακή κατανάλωση.

Πίνακας 22: Σύνοψη αποτελεσμάτων Δοκιμής 1.

| | |
|-------------------------------------|-------|
| Αποδόμηση στερεού (%) | 67,76 |
| Αποδόμηση κυτταρίνης (%) | 68,86 |
| Αποδόμηση αμύλου (%) | 96,37 |
| Μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης (g/L) | 38 |
| Απόδοση σε αιθανόλη (%) | 82,05 |

| | |
|---|-------|
| Απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση κυτταρίνης, αμύλου και ελεύθερης γλυκόζης (%) | 81,15 |
| Απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση κυτταρίνης και αμύλου (%) | 70,84 |
| Ενεργειακή κατανάλωση (kWh) | 9,87 |

Ακολούθως παρουσιάζονται διαγραμματικά οι ανωτέρω αποδόσεις αιθανόλης.



Εικόνα 39: Αποδόσεις αιθανόλης (%) για την Δοκιμή 1.

Από την Εικόνα 39 παρατηρείται ότι η απόδοση αιθανόλης και η απόδοση αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου παρουσιάζουν μία μικρή απόκλιση, ενώ θεωρητικά θα έπρεπε να είναι σχεδόν ίσες. Επίσης, η απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου παρουσιάζει απόκλιση από τις άλλες δύο αποδόσεις, πράγμα το οποίο ήταν αναμενόμενο καθώς έτσι αντικατοπτρίζεται η συνεισφορά της διάσπασης του αμύλου και της κυτταρίνης στην συνολική απόδοση. Στη συγκεκριμένη πειραματική δοκιμή η συνεισφορά της κυτταρίνης και του αμύλου στην τελική απόδοση ήταν 76,81%. Από την διαφορά της απόδοσης αιθανόλης με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου και της απόδοσης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου φαίνεται πόσο σημαντικό ρόλο παίζει η ελεύθερη γλυκόζη. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ένα σφάλμα της τάξης ± 1 g/L στη μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης αντιστοιχεί σε σφάλμα της τάξης $\pm 2,49\%$ στην απόδοση αιθανόλης. Με βάση αυτήν ακριβώς την πληροφορία είναι φανερό ότι ένα πιθανό ανθρώπινο σφάλμα κατά την πειραματική διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε πολύ μεγάλη διαφορά μεταξύ της απόδοσης αιθανόλης και της απόδοσης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου, κάτι το οποίο φαίνεται να συνέβη στη συγκεκριμένη περίπτωση.

7.3 Πειραματικά Αποτελέσματα Δοκιμής 2

Για την συγκεκριμένη δοκιμή η τροφοδοσία των διαχωρισμένων στην πηγή διατροφικών υπολειμμάτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν η «Waste Mix 2 III και II», η οποία αρχικά κοσκινίστηκε για την προστασία του μηχανολογικού εξοπλισμού και έπειτα τοποθετήθηκε η κατάλληλη ποσότητά της (24.88 kg) στον βιοαντιδραστήρα. Ακολούθως, συνοψίζονται στον Πίνακα 23 τα κύρια χαρακτηριστικά ενδιαφέροντος της εν λόγω τροφοδοσίας καθώς και η φόρτιση σε στερεά που επιλέχθηκε για τη συγκεκριμένη δοκιμή.

Πίνακας 23: Χαρακτηριστικά Δοκιμής 2.

| | |
|------------------------------------|-------|
| Φόρτιση (%) | 24,91 |
| Κυτταρίνη (% d.b.) | 14,70 |
| Άμυλο (% d.b.) | 7,37 |
| Ελεύθερη γλυκόζη (% στα WS) | 2,49 |

Να σημειωθεί ότι για την εύρεση των ποσοστών της κυτταρίνης και του αμύλου αρχικά μετρήθηκε η υγρασία της τροφοδοσίας «Waste Mix 2 III και II» πριν εκείνη τοποθετηθεί στον βιοαντιδραστήρα για την έναρξη της πειραματικής δοκιμής. Έτσι, πραγματοποιήθηκε η αναγωγή της κυτταρίνης και του αμύλου με βάση την υγρασία για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων ως προς την ξηρή βάση. Τέλος, το ποσοστό ελεύθερης γλυκόζης έχει υπολογιστεί στα υδατοδιαλυτά στερεά. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στον ανωτέρω πίνακα.

Με βάση την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε άμυλο και κυτταρίνη σε ξηρή βάση υπολογίστηκαν οι ποσότητες των ενζύμων (αμυλολυτικό και κυτταρινολυτικό ένζυμο) και της μαγιάς που προστέθηκαν για την πραγματοποίηση της ενζυμικής υδρόλυσης και ζύμωσης αντίστοιχα καθώς και η ποσότητα της τροφοδοσίας «Waste Mix 2 III και II» που προστέθηκε με βάση τη φόρτιση και την υπολειπόμενη υγρασία (Πίνακας 23).

Πίνακας 23: Ποσότητες των προστιθέμενων υλικών για τη Δοκιμή 2.

| | |
|--|--------|
| Ξηρά υπολειμμάτων τροφών (kg) | 24,88 |
| Αμυλολυτικό ένζυμο Spirizyme XL(mL) | 73,34 |
| Κυτταρινολυτικό ένζυμο NS87014 (mL) | 639,89 |
| Μαγιά (g) | 497,6 |

Επίσης, με βάση την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε ελεύθερη γλυκόζη και υδατάνθρακες πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της θεωρητικά μέγιστης ποσότητας γλυκόζης και αιθανόλης που μπορεί να παραχθεί από την συγκεκριμένη τροφοδοσία. Τα δεδομένα αυτά παρατίθενται στον Πίνακα 24.

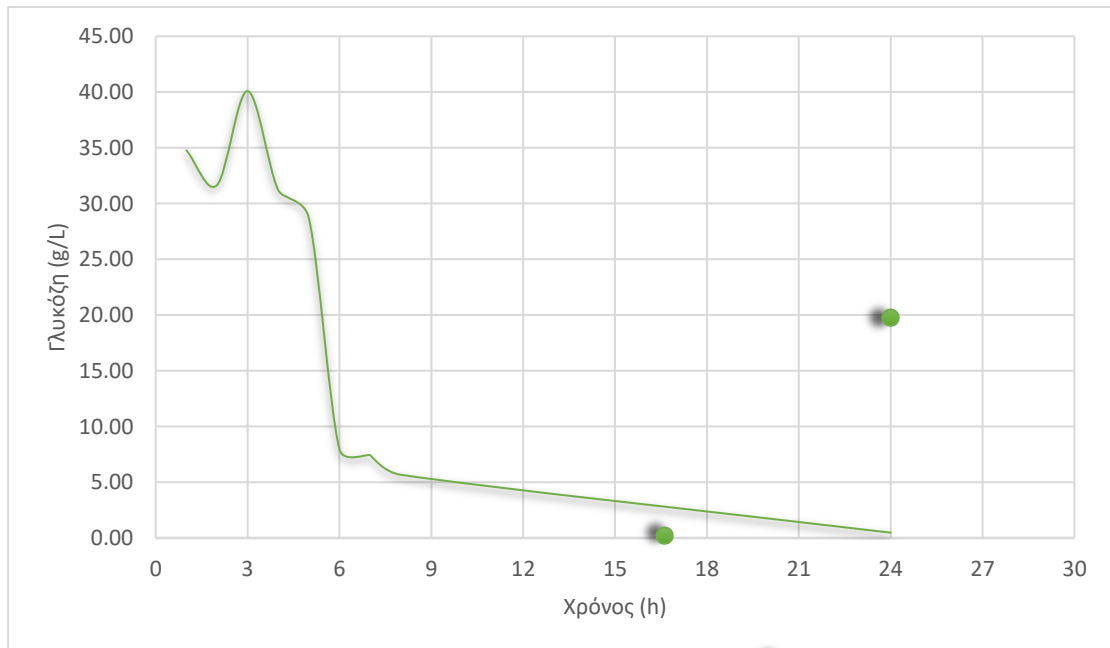
Πίνακας 24: Δυναμικό παραγωγής γλυκόζης και αιθανόλης Δοκιμής 2.

| | |
|---------------------------|---------|
| Ελεύθερη Γλυκόζη (%) (g) | 2,49 |
| Ελεύθερη Γλυκόζη d.b. (g) | 619,04 |
| Περιεχόμενο άμυλο (g) | 1833,44 |
| Περιεχόμενη κυτταρίνη (g) | 3656,5 |
| Θεωρητική γλυκόζη (g) | 6718,97 |
| Θεωρητική αιθανόλη (g) | 3433,39 |

Έτσι, μετά την τοποθέτηση της τροφοδοσίας και την ταυτόχρονη προσθήκη των ενζύμων και της μαγιάς μέσα στον βιοαντιδραστήρα, πραγματοποιήθηκε στον τελευταίο η έναρξη λειτουργίας του, όπου καταγράφηκε η ενεργειακή κατανάλωση, και έγινε δειγματοληψία κάθε μία ώρα για 8 ώρες και τελευταία να λάβει χώρα στις 24 ώρες από την έναρξη του πειράματος, όπου και πάλι καταγράφηκε η ενεργειακή κατανάλωση. Τα δείγματα αυτά αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε γλυκόζη και αιθανόλη με τη χρήση φωτομέτρου. Στον Πίνακα 25, φαίνονται οι τιμές της συγκέντρωσης της γλυκόζης και της αιθανόλης, αντίστοιχα, για το παρατηρούμενο χρονικό διάστημα. Η χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης της γλυκόζης και της αιθανόλης παρουσιάζεται στις Εικόνες 41 , 42 και 43, αντίστοιχα.

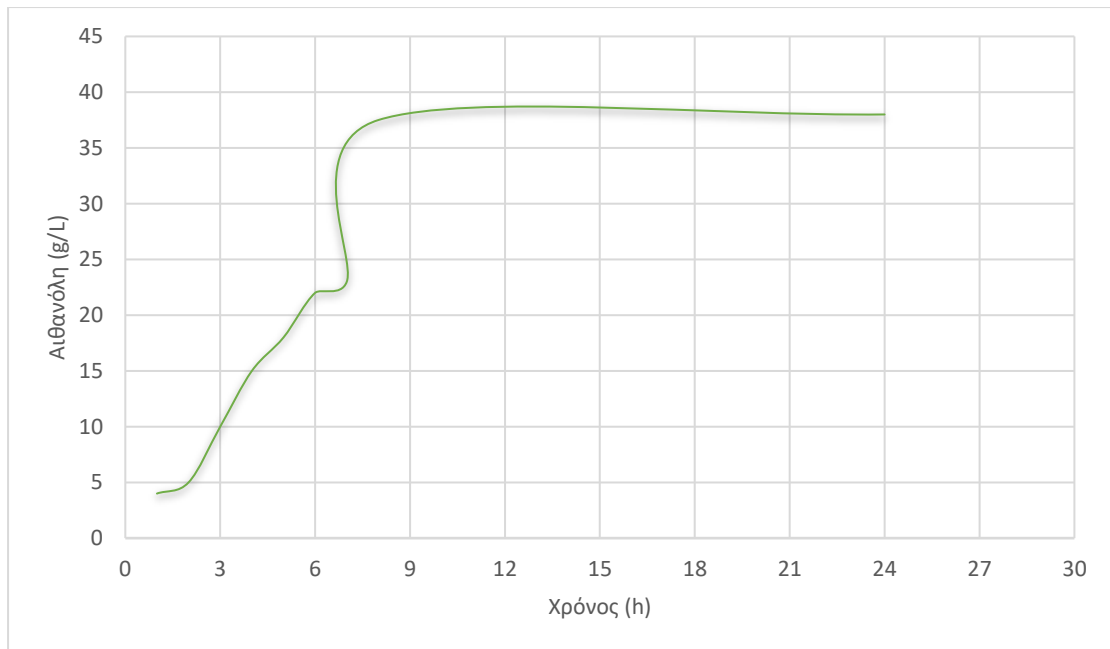
Πίνακας 25: Συγκέντρωση γλυκόζης και αιθανόλης κατά τη διάρκεια της Δοκιμής 2.

| Χρόνος (h) | Γλυκόζη (g/L) | Αιθανόλη (g/L) |
|------------|---------------|----------------|
| 1 | 34,77 | 4,00 |
| 2 | 31,65 | 5,00 |
| 3 | 40,09 | 10,00 |
| 4 | 31,21 | 15,00 |
| 5 | 28,71 | 18,00 |
| 6 | 7,97 | 22,00 |
| 7 | 7,43 | 23,00 |
| 8 | 5,68 | 37,50 |
| 24 | 0,48 | 38,00 |



Εικόνα 40: Συγκέντρωση γλυκόζης συναρτήσει του χρόνου.

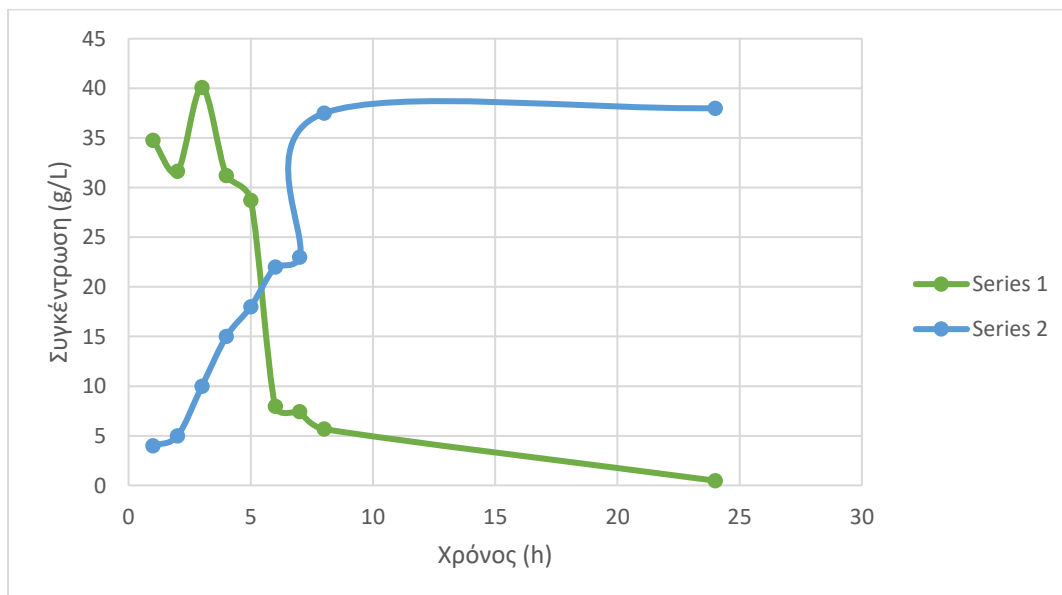
Από την Εικόνα 40 είναι φανερό ότι η μέγιστη συγκέντρωση γλυκόζης από τη διάσπαση των πολυσακχαριτών παρατηρείται στις 3 ώρες και είναι ίση με 40,09 g/L, ενώ η μικρότερη συγκέντρωση παρατηρείται στις 24 ώρες και είναι ίση με 0,64 g/L. Παρ' όλο που μέχρι τις δύο πρώτες ώρες η συγκέντρωση αυξάνεται, τις επόμενες ώρες (μέχρι και τις 24 ώρες) μειώνεται δραματικά. Αυτό ήταν αναμενόμενο να συμβεί καθώς με το πέρασ του χρόνου αυξάνεται η κατανάλωση της γλυκόζης από τους μικροοργανισμούς λόγω της ζύμωσης για την παραγωγή αιθανόλης.



Εικόνα 41: Συγκέντρωση αιθανόλης συναρτήσει του χρόνου.

Από την Εικόνα 41 είναι φανερό ότι η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης από την κατανάλωση της γλυκόζης από τους μικροοργανισμούς παρατηρείται στις 24 ώρες και είναι ίση με 39,26 g/L, ενώ μικρότερη συγκέντρωση παρατηρείται στη 1 ώρα και είναι ίση με 8,65 g/L. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση της αιθανόλης αυξάνεται μέχρι τις 9 ώρες και έπειτα εμφανίζει σε γενικές γραμμές μία πτωτική τάση.

Επίσης στην εικόνα 42 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα της χρονικής εξέλιξης των συγκεντρώσεων αιθανόλης και γλυκόζης των πιλοτικών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν



Εικόνα 4238: Συγκέντρωση αιθανόλης-γλυκόζης συναρτήσει του χρόνου

Το αρχικό και τελικό δείγμα χαρακτηρίστηκε πλήρως. Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκαν οι ακόλουθες παράμετροι στο στερεό κλάσμα

1. Άμυλο
2. Κυτταρίνη
3. Έλαια
4. Υδατοδιαλυτά στερεά (WS)
5. Ημικυτταρίνη
6. Διαλυτή λιγνίνη (ASL)
7. Μη διαλυτό υπόλειμμα (AIR).

Οι παράγοντες αυτοί παρουσιάζονται για την Δοκιμή 2 στον Πίνακα 26.

Πίνακας 26: Ανάλυση στερεού κλάσματος δειγμάτων τροφοδοσίας.

| Παράμετροι | Αρχικό δείγμα | Τελικό Δείγμα |
|-----------------------|---------------|---------------|
| Άμυλο (% d.b.) | 8,18 | 1,55 |
| Κυτταρίνη (% d.b.) | 16,32 | 11,50 |
| Έλαια (% d.b.) | 5,36 | 8,83 |
| WS (% d.b.) | 41,08 | 25,78 |
| Ημικυτταρίνη (% d.b.) | 13,48 | 12,12 |
| ASL (% d.b.) | 1,54 | 2,16 |
| AIR (% d.b.) | 6,99 | 19,13 |

Προκειμένου να καταστρωθούν με όσο το δυνατό μεγαλύτερη ακρίβεια τα ισοζύγια μάζας, λήφθηκαν δείγματα στερεού και αναλύθηκαν ως προς τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS, Total Suspended Solids). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 27.

Πίνακας 27: Υπολογισμός περιεκτικότητας σε TSS στο τέλος της Δοκιμής 2.

| Δείγμα | TSS (% w/v) |
|--------|-------------|
| 1 | 9,84% |
| 2 | 10,16% |
| 3 | 10,63% |
| 4 | 10,81% |

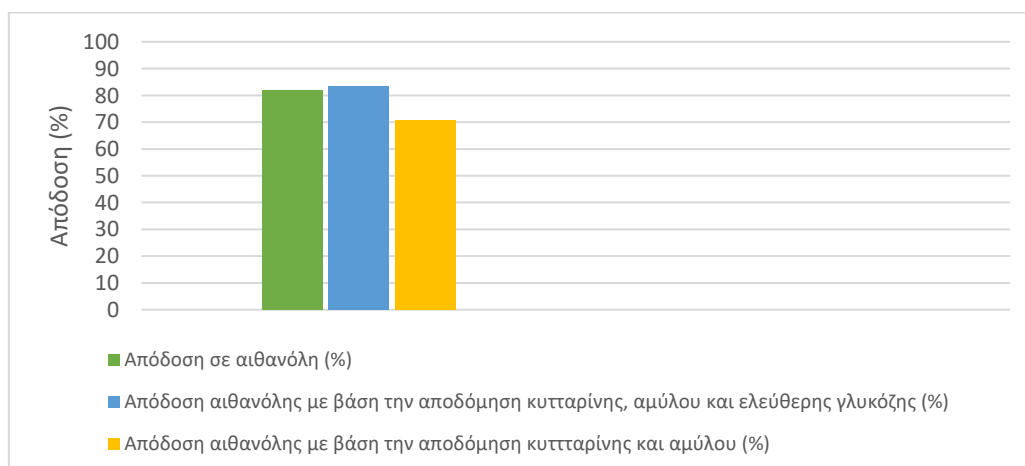
| | |
|-----------------------------|---------------|
| Μέση τιμή ± Τυπική απόκλιση | 10,36% ± 0,04 |
|-----------------------------|---------------|

Έτσι υπολογίσθηκε η ποσοστιαία αποδόμηση του στερεού αλλά και της κυτταρίνης και του αμύλου. Στον Πίνακα 28 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτά. Επιπλέον παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της Δοκιμής 2 ως προς την απόδοση σε αιθανόλη και την ενεργειακή κατανάλωση.

Πίνακας 28: Σύνοψη αποτελεσμάτων Δοκιμής 2.

| | |
|---|-------|
| Αποδόμηση στερεού (%) | 68,78 |
| Αποδόμηση κυτταρίνης (%) | 75,57 |
| Αποδόμηση αμύλου (%) | 93,42 |
| Μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης (g/L) | 38 |
| Απόδοση σε αιθανόλη (%) | 81,92 |
| Απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση κυτταρίνης, αμύλου και ελεύθερης γλυκόζης (%) | 83,23 |
| Απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση κυτταρίνης και αμύλου (%) | 74,02 |
| Ενεργειακή κατανάλωση (kWh) | 21,9 |

Ακολούθως παρουσιάζονται διαγραμματικά οι ανωτέρω αποδόσεις αιθανόλης.



Εικόνα 43: Αποδόσεις αιθανόλης (%) για την Δοκιμή 2.

Από την Εικόνα 44 παρατηρείται ότι η απόδοση αιθανόλης και η απόδοση αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου παρουσιάζουν μία μικρή απόκλιση, ενώ θεωρητικά θα έπρεπε να είναι σχεδόν ίσες. Επίσης, η απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου παρουσιάζει απόκλιση από τις άλλες δύο αποδόσεις, πράγμα το οποίο ήταν αναμενόμενο καθώς έτσι αντικατοπτρίζεται η συνεισφορά της διάσπασης του αμύλου και της κυτταρίνης στην συνολική απόδοση. Στη συγκεκριμένη πειραματική δοκιμή η συνεισφορά της κυτταρίνης και του αμύλου στην τελική απόδοση ήταν 76,81%. Από την διαφορά της απόδοσης αιθανόλης με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου και της απόδοσης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου φαίνεται πόσο σημαντικό ρόλο παίζει η ελεύθερη γλυκόζη. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ένα σφάλμα της τάξης ± 1 g/L στη μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης αντιστοιχεί σε σφάλμα της τάξης $\pm 2,49\%$ στην απόδοση αιθανόλης. Με βάση αυτήν ακριβώς την πληροφορία είναι φανερό ότι ένα πιθανό ανθρώπινο σφάλμα κατά την πειραματική διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε πολύ μεγάλη διαφορά μεταξύ της απόδοσης αιθανόλης και της απόδοσης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου, κάτι το οποίο φαίνεται να συνέβη στη συγκεκριμένη περίπτωση.

7.4 Πειραματικά Αποτελέσματα Δοκιμής 3

Για την συγκεκριμένη δοκιμή η τροφοδοσία των διαχωρισμένων στην πηγή διατροφικών υπολειμμάτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν οι «Z & A III και IV», η οποίες αρχικά κοσκινίστηκαν για την προστασία του μηχανολογικού εξοπλισμού και έπειτα τοποθετήθηκε η κατάλληλη ποσότητά της (24,94 kg) στον βιοαντιδραστήρα. Ακολούθως, συνοψίζονται στον Πίνακα 29 τα κύρια χαρακτηριστικά ενδιαφέροντος της εν λόγω τροφοδοσίας καθώς και η φόρτιση σε στερεά που επιλέχθηκε για τη συγκεκριμένη δοκιμή.

Πίνακας 29: Χαρακτηριστικά Δοκιμής 3.

| | |
|-----------------------------|-------|
| Φόρτιση (%) | 24,95 |
| Κυτταρίνη (% d.b.) | 13,11 |
| Άμυλο (% d.b.) | 10,71 |
| Ελεύθερη γλυκόζη (% στα WS) | 2,56 |

Να σημειωθεί ότι για την εύρεση των ποσοστών της κυτταρίνης και του αμύλου αρχικά μετρήθηκε η υγρασία της τροφοδοσίας «Z & A III και IV» πριν εκείνη τοποθετηθεί στον βιοαντιδραστήρα για την έναρξη της πειραματικής δοκιμής. Έτσι, πραγματοποιήθηκε η αναγωγή της κυτταρίνης και του αμύλου με βάση την υγρασία για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων ως προς την ξηρή βάση. Τέλος, το ποσοστό ελεύθερης γλυκόζης έχει υπολογιστεί στα υδατοδιαλυτά στερεά. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στον ανωτέρω πίνακα.

Με βάση την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε άμυλο και κυτταρίνη σε ξηρή βάση υπολογίστηκαν οι ποσότητες των ενζύμων (αμυλολυτικό και κυτταρινολυτικό ένζυμο) και της μαγιάς που προστέθηκαν για την πραγματοποίηση της ενζυμικής υδρόλυσης και ζύμωσης αντίστοιχα καθώς και η ποσότητα της τροφοδοσίας «Z & A III και IV» που προστέθηκε με βάση τη φόρτιση και την υπολειπόμενη υγρασία (Πίνακας 30).

Πίνακας 30: Ποσότητες των προστιθέμενων υλικών για τη Δοκιμή 3.

| | |
|--|--------|
| Ξηρά υπολειμμάτων τροφών (kg) | 24,94 |
| Αμυλολυτικό ένζυμο Spirizyme XL(mL) | 99,76 |
| Κυτταρινολυτικό ένζυμο NS87014 (mL) | 534,23 |
| Μαγιά (g) | 798,8 |

Επίσης, με βάση την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε ελεύθερη γλυκόζη και υδατάνθρακες πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της θεωρητικά μέγιστης ποσότητας γλυκόζης και αιθανόλης που μπορεί να παραχθεί από την συγκεκριμένη τροφοδοσία. Τα δεδομένα αυτά παρατίθενται στον Πίνακα 31.

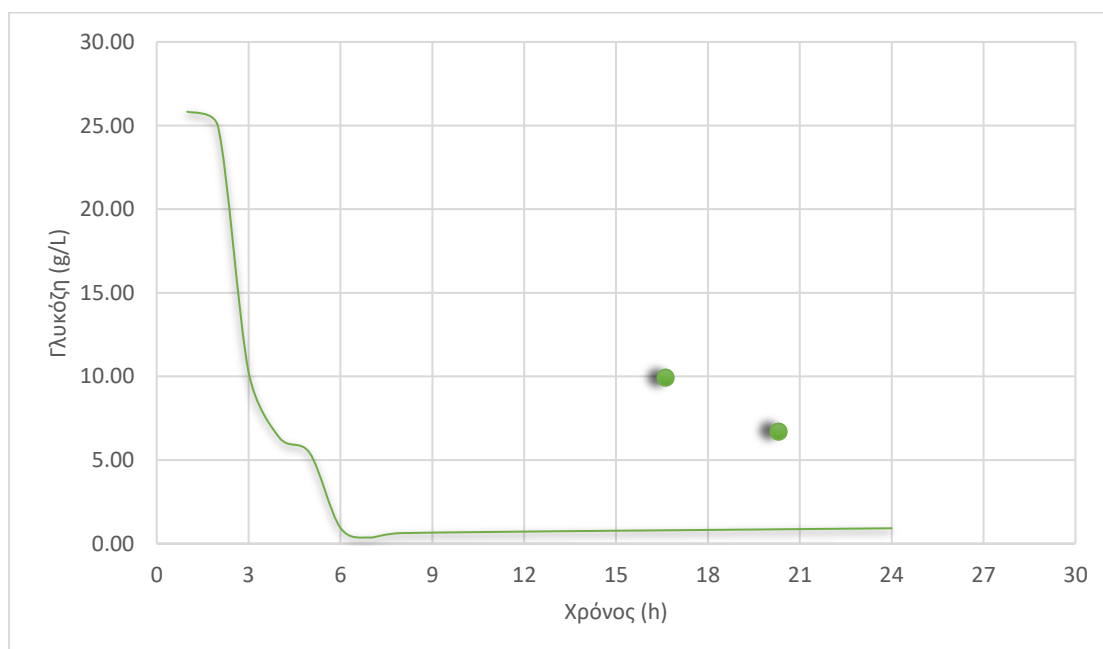
Πίνακας 31: Δυναμικό παραγωγής γλυκόζης και αιθανόλης Δοκιμής 3.

| | |
|----------------------------------|---------|
| Ελεύθερη Γλυκόζη (%) (g) | 2,56 |
| Ελεύθερη Γλυκόζη d.b. (g) | 638,46 |
| Περιεχόμενο άμυλο (g) | 2494,72 |
| Περιεχόμενη κυτταρίνη (g) | 3052,72 |
| Θεωρητική γλυκόζη (g) | 6801,58 |
| Θεωρητική αιθανόλη (g) | 3475,61 |

Έτσι, μετά την τοποθέτηση της τροφοδοσίας και την ταυτόχρονη προσθήκη των ενζύμων και της μαγιάς μέσα στον βιοαντιδραστήρα, πραγματοποιήθηκε στον τελευταίο η έναρξη λειτουργίας του, όπου καταγράφηκε η ενεργειακή κατανάλωση, και έγινε δειγματοληψία κάθε μία ώρα για 8 ώρες και την τελευταία να λάβει χώρα στις 24 ώρες από την έναρξη του πειράματος, όπου και πάλι καταγράφηκε η ενεργειακή κατανάλωση. Τα δείγματα αυτά αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε γλυκόζη και αιθανόλη με τη χρήση φωτομέτρου. Στον Πίνακα 32, φαίνονται οι τιμές της συγκέντρωσης της γλυκόζης και της αιθανόλης, αντίστοιχα, για το παρατηρούμενο χρονικό διάστημα. Η χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης της γλυκόζης και της αιθανόλης παρουσιάζεται στις Εικόνες 45 , 46 και 47, αντίστοιχα.

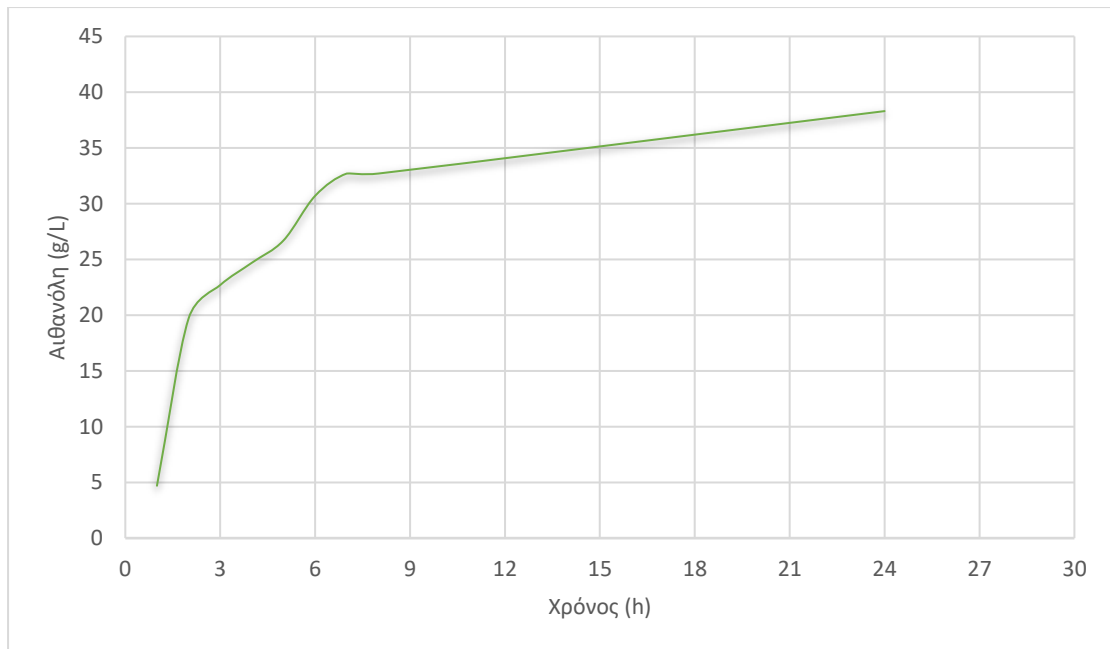
Πίνακας 32: Συγκέντρωση γλυκόζης και αιθανόλης κατά τη διάρκεια της Δοκιμής 3.

| Χρόνος (h) | Γλυκόζη (g/L) | Αιθανόλη (g/L) |
|------------|---------------|----------------|
| 1 | 25,83 | 4,70 |
| 2 | 24,95 | 19,70 |
| 3 | 10,26 | 22,70 |
| 4 | 6,35 | 24,70 |
| 5 | 5,41 | 26,70 |
| 6 | 0,94 | 30,70 |
| 7 | 0,36 | 32,70 |
| 8 | 0,63 | 32,70 |
| 24 | 0,92 | 38,30 |



Εικόνα 44: Συγκέντρωση γλυκόζης συναρτήσει του χρόνου.

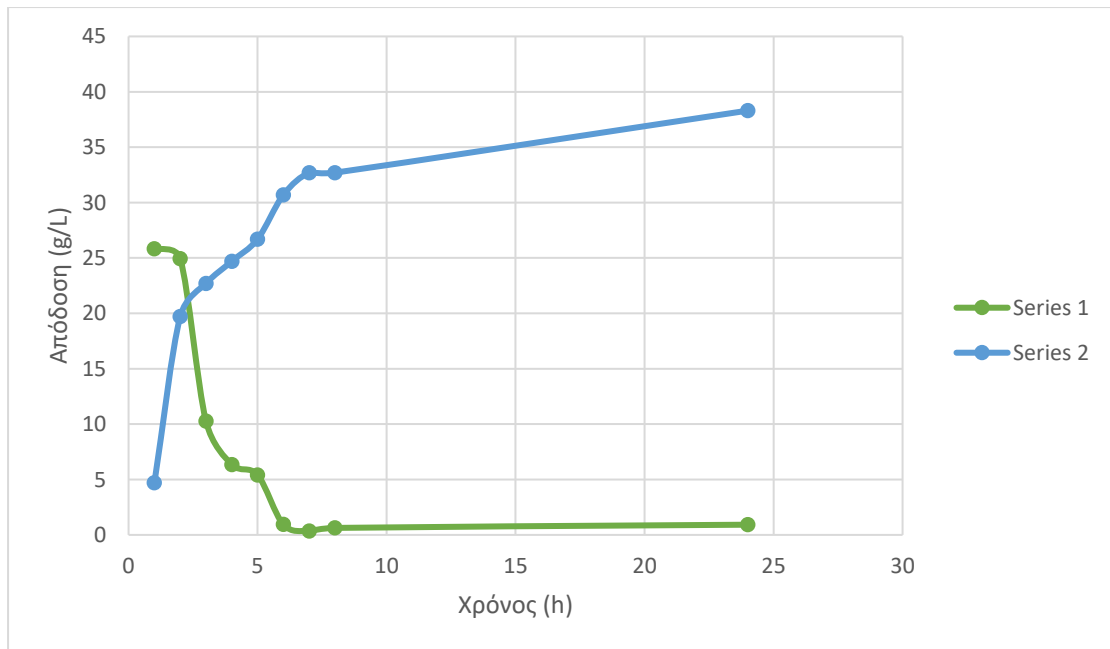
Από την Εικόνα 44 είναι φανερό ότι η μέγιστη συγκέντρωση γλυκόζης από τη διάσπαση των πολυσακχαριτών παρατηρείται στην 1 ώρα και είναι ίση με 25,83 g/L, ενώ η μικρότερη συγκέντρωση παρατηρείται στις 24 ώρες και είναι ίση με 0,36 g/L. Παρ' όλο που μέχρι τις δύο πρώτες ώρες η συγκέντρωση αυξάνεται, τις επόμενες ώρες (μέχρι και τις 24 ώρες) μειώνεται δραματικά. Αυτό ήταν αναμενόμενο να συμβεί καθώς με το πέρασμα του χρόνου αυξάνεται η κατανάλωση της γλυκόζης από τους μικροοργανισμούς λόγω της ζύμωσης για την παραγωγή αιθανόλης.



Εικόνα 45: Συγκέντρωση αιθανόλης συναρτήσει του χρόνου.

Από την Εικόνα 45 είναι φανερό ότι η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης από την κατανάλωση της γλυκόζης από τους μικροοργανισμούς παρατηρείται στις 24 ώρες και είναι ίση με 38,30 g/L, ενώ μικρότερη συγκέντρωση παρατηρείται στη 1 ώρα και είναι ίση με 4,70 g/L. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση της αιθανόλης αυξάνεται μέχρι τις 9 ώρες και έπειτα εμφανίζει σε γενικές γραμμές μία πτωτική τάση.

Επίσης στην εικόνα 46 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα της χρονικής εξέλιξης των συγκεντρώσεων αιθανόλης και γλυκόζης των πιλοτικών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν.



Εικόνα 46: Συγκέντρωση αιθανόλης-γλυκόζης συναρτήσει του χρόνου

Το αρχικό και τελικό δείγμα χαρακτηρίστηκε πλήρως. Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκαν οι ακόλουθες παράμετροι στο στερεό κλάσμα

1. Άμυλο
2. Κυτταρίνη
3. Έλαια
4. Υδατοδιαλυτά στερεά (WS)
5. Ημικυτταρίνη
6. Διαλυτή λιγνίνη (ASL)
7. Μη διαλυτό υπόλειμμα (AIR).

Οι παράγοντες αυτοί παρουσιάζονται για την Δοκιμή 3 στον Πίνακα 3.

Πίνακας 33: Ανάλυση στερεού κλάσματος δειγμάτων τροφοδοσίας.

| Παράμετροι | Αρχικό δείγμα | Τελικό Δείγμα |
|-----------------------|---------------|---------------|
| Άμυλο (% d.b.) | 10,71 | 1,14 |
| Κυτταρίνη (% d.b.) | 13,11 | 8,51 |
| Έλαια (% d.b.) | 5,95 | 12,09 |
| WS (% d.b.) | 36,34 | 25,28 |
| Ημικυτταρίνη (% d.b.) | 18,50 | 14,98 |
| ASL (% d.b.) | 1,68 | 2,95 |
| AIR (% d.b.) | 11,06 | 17,12 |

Προκειμένου να καταστρωθούν με όσο το δυνατό μεγαλύτερη ακρίβεια τα ισοζύγια μάζας, λήφθηκαν δείγματα στερεού και αναλύθηκαν ως προς τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS, Total Suspended Solids). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 34.

Πίνακας 34: Υπολογισμός περιεκτικότητας σε TSS στο τέλος της Δοκιμής 3.

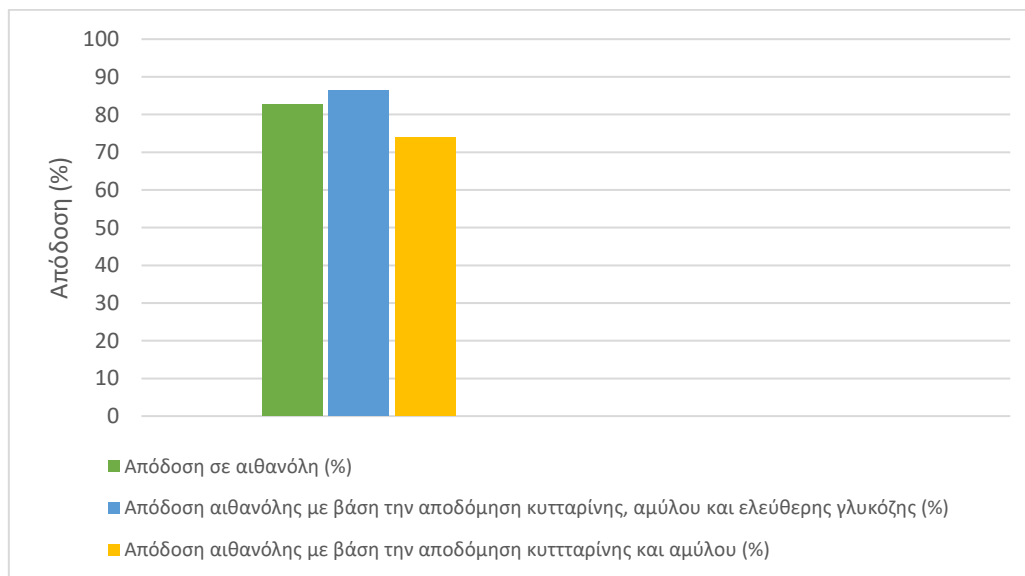
| Δείγμα | TSS (% w/v) |
|-----------------------------|---------------|
| 1 | 11,84% |
| 2 | 11,51% |
| 3 | 11,09% |
| 4 | 11,50% |
| Μέση τιμή ± Τυπική απόκλιση | 11,49% ± 0,03 |

Έτσι υπολογίσθηκε η ποσοστιαία αποδόμηση του στερεού αλλά και της κυτταρίνης και του αμύλου. Στον Πίνακα 35 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτά. Επιπλέον παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της Δοκιμής 3 ως προς την απόδοση σε αιθανόλη και την ενεργειακή κατανάλωση.

Πίνακας 35: Σύνοψη αποτελεσμάτων Δοκιμής 3.

| | |
|---|-------|
| Αποδόμηση στερεού (%) | 65,45 |
| Αποδόμηση κυτταρίνης (%) | 75,98 |
| Αποδόμηση αμύλου (%) | 96,06 |
| Μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης (g/L) | 38,3 |
| Απόδοση σε αιθανόλη (%) | 82,65 |
| Απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση κυτταρίνης, αμύλου και ελεύθερης γλυκόζης (%) | 86,42 |
| Απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση κυτταρίνης και αμύλου (%) | 77,03 |
| Ενεργειακή κατανάλωση (kWh) | 14 |

Ακολούθως παρουσιάζονται διαγραμματικά οι ανωτέρω αποδόσεις αιθανόλης.



Εικόνα 47: Αποδόσεις αιθανόλης (%) για την Δοκιμή 3.

Από την Εικόνα 47 παρατηρείται ότι η απόδοση αιθανόλης και η απόδοση αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου παρουσιάζουν μία μικρή απόκλιση, ενώ θεωρητικά θα έπρεπε να είναι σχεδόν ίσες. Επίσης, η απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου παρουσιάζει απόκλιση από τις άλλες δύο αποδόσεις, πράγμα το οποίο ήταν αναμενόμενο καθώς έτσι αντικατοπτρίζεται η συνεισφορά της διάσπασης του αμύλου και της κυτταρίνης στην συνολική απόδοση. Στη συγκεκριμένη πειραματική δοκιμή η συνεισφορά της κυτταρίνης και του αμύλου στην τελική απόδοση ήταν 76,81%. Από την διαφορά της απόδοσης αιθανόλης με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου και της απόδοσης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου φαίνεται πόσο σημαντικό ρόλο παίζει η ελεύθερη γλυκόζη. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ένα σφάλμα της τάξης ± 1 g/L στη μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης αντιστοιχεί σε σφάλμα της τάξης $\pm 2,49\%$ στην απόδοση αιθανόλης. Με βάση αυτήν ακριβώς την πληροφορία είναι φανερό ότι ένα πιθανό ανθρώπινο σφάλμα κατά την πειραματική διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε πολύ μεγάλη διαφορά μεταξύ της απόδοσης αιθανόλης και της απόδοσης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου, κάτι το οποίο φαίνεται να συνέβη στη συγκεκριμένη περίπτωση.

7.5 Πειραματικά Αποτελέσματα Δοκιμής 4

Για την συγκεκριμένη δοκιμή η τροφοδοσία των διαχωρισμένων στην πηγή διατροφικών υπολειμμάτων που χρησιμοποιήθηκε ήταν η «Χ Ι», η οποία αρχικά κοσκινίστηκε για την

προστασία του μηχανολογικού εξοπλισμού και έπειτα τοποθετήθηκε η κατάλληλη ποσότητα της (25,00 kg) στον βιοαντιδραστήρα. Ακολούθως, συνοψίζονται στον Πίνακα 36 τα κύρια χαρακτηριστικά ενδιαφέροντος της εν λόγω τροφοδοσίας καθώς και η φόρτιση σε στερεά που επιλέχθηκε για τη συγκεκριμένη δοκιμή.

Πίνακας 36: Χαρακτηριστικά Δοκιμής 4.

| | |
|------------------------------------|-------|
| Φόρτιση (%) | 25,00 |
| Κυτταρίνη (% d.b.) | 14,42 |
| Άμυλο (% d.b.) | 10,29 |
| Ελεύθερη γλυκόζη (% στα WS) | 1,48 |

Να σημειωθεί ότι για την εύρεση των ποσοστών της κυτταρίνης και του αμύλου αρχικά μετρήθηκε η υγρασία της τροφοδοσίας «X I» πριν εκείνη τοποθετηθεί στον βιοαντιδραστήρα για την έναρξη της πειραματικής δοκιμής. Έτσι, πραγματοποιήθηκε η αναγωγή της κυτταρίνης και του αμύλου με βάση την υγρασία για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων ως προς την ξηρή βάση. Τέλος, το ποσοστό ελεύθερης γλυκόζης έχει υπολογιστεί στα υδατοδιαλυτά στερεά. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στον ανωτέρω πίνακα.

Με βάση την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε άμυλο και κυτταρίνη σε ξηρή βάση υπολογίστηκαν οι ποσότητες των ενζύμων (αμυλολυτικό και κυτταρινολυτικό ένζυμο) και της μαγιάς που προστέθηκαν για την πραγματοποίηση της ενζυμικής υδρόλυσης και ζύμωσης αντίστοιχα καθώς και η ποσότητα της τροφοδοσίας «X I» που προστέθηκε με βάση τη φόρτιση και την υπολειπόμενη υγρασία (Πίνακας 37).

Πίνακας 37: Ποσότητες των προστιθέμενων υλικών για τη Δοκιμή 4.

| | |
|--|--------|
| Ξηρά υπολειμμάτων τροφών (kg) | 25,00 |
| Αμυλολυτικό ένζυμο Spirizyme XL(mL) | 98,22 |
| Κυτταρινολυτικό ένζυμο NS87014 (mL) | 602,17 |
| Μαγιά (g) | 500,0 |

Επίσης, με βάση την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε ελεύθερη γλυκόζη και υδατάνθρακες πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της θεωρητικά μέγιστης ποσότητας γλυκόζης και αιθανόλης που μπορεί να παραχθεί από την συγκεκριμένη τροφοδοσία. Τα δεδομένα αυτά παρατίθενται στον Πίνακα 38.

Πίνακας 38: Δυναμικό παραγωγής γλυκόζης και αιθανόλης Δοκιμής 4.

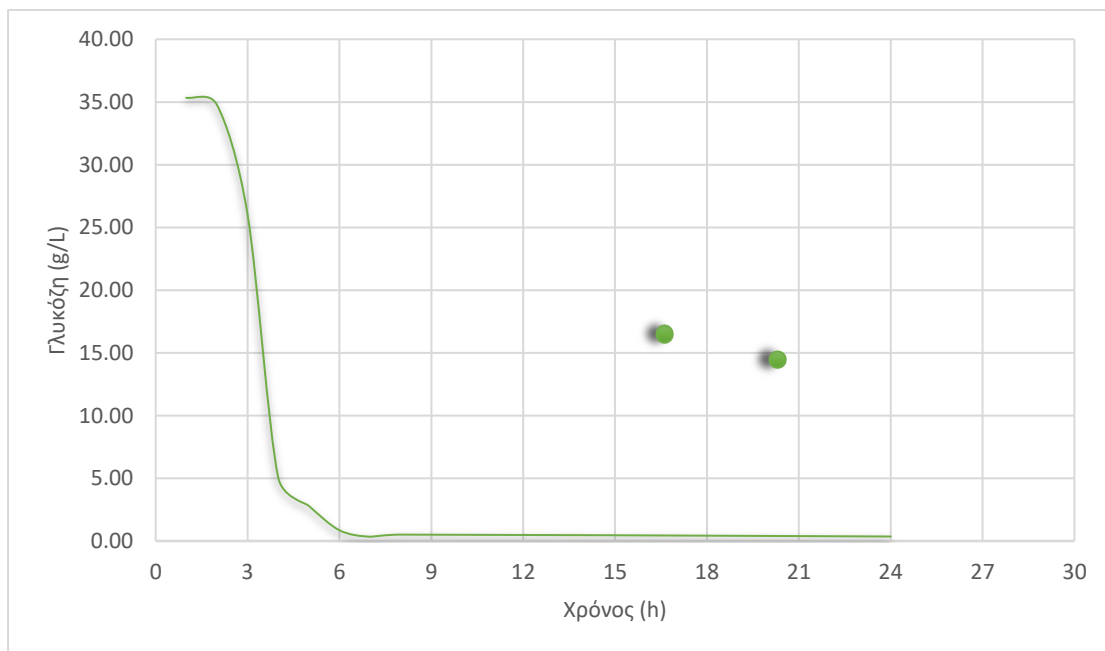
| | |
|---------------------------------|------|
| Ελεύθερη Γλυκόζη (%) (g) | 1,48 |
|---------------------------------|------|

| | |
|---------------------------|---------|
| Ελεύθερη Γλυκόζη d.b. (g) | 370 |
| Περιεχόμενο άμυλο (g) | 2455,45 |
| Περιεχόμενη κυτταρίνη (g) | 3440,97 |
| Θεωρητική γλυκόζη (g) | 6921,58 |
| Θεωρητική αιθανόλη (g) | 3536,93 |

Έτσι, μετά την τοποθέτηση της τροφοδοσίας και την ταυτόχρονη προσθήκη των ενζύμων και της μαγιάς μέσα στον βιοαντιδραστήρα, πραγματοποιήθηκε στον τελευταίο η έναρξη λειτουργίας του, όπου καταγράφηκε η ενεργειακή κατανάλωση, και έγινε δειγματοληψία κάθε μία ώρα για 8 ώρες και την τελευταία να λάβει χώρα στις 24 ώρες από την έναρξη του πειράματος, όπου και πάλι καταγράφηκε η ενεργειακή κατανάλωση. Τα δείγματα αυτά αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε γλυκόζη και αιθανόλη με τη χρήση φωτομέτρου. Στον Πίνακα 39, φαίνονται οι τιμές της συγκέντρωσης της γλυκόζης και της αιθανόλης, αντίστοιχα, για το παρατηρούμενο χρονικό διάστημα. Η χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης της γλυκόζης και της αιθανόλης παρουσιάζεται στις Εικόνες 49 , 50 και 51, αντίστοιχα.

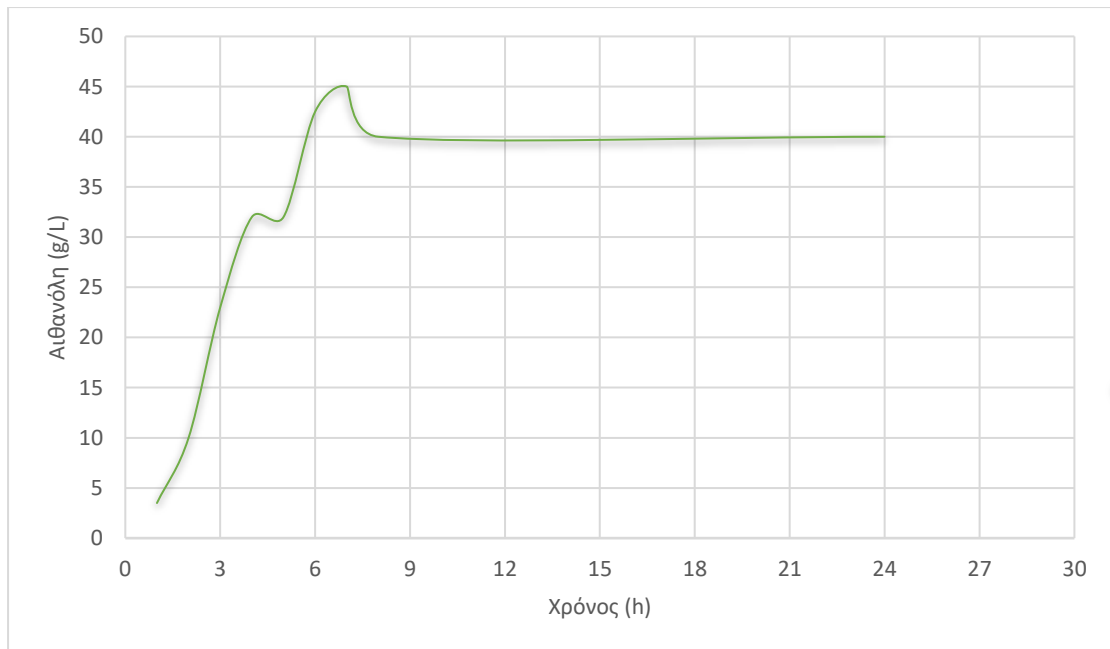
Πίνακας 39: Συγκέντρωση γλυκόζης και αιθανόλης κατά τη διάρκεια της Δοκιμής 4.

| Χρόνος (h) | Γλυκόζη (g/L) | Αιθανόλη (g/L) |
|------------|---------------|----------------|
| 1 | 35,34 | 3,5 |
| 2 | 34,77 | 10,0 |
| 3 | 26,02 | 23,0 |
| 4 | 5,07 | 32,0 |
| 5 | 2,80 | 32,0 |
| 6 | 0,86 | 42,5 |
| 7 | 0,34 | 45,0 |
| 8 | 0,51 | 40,0 |
| 24 | 0,36 | 40,0 |



Εικόνα 4839: Συγκέντρωση γλυκόζης συναρτήσει του χρόνου.

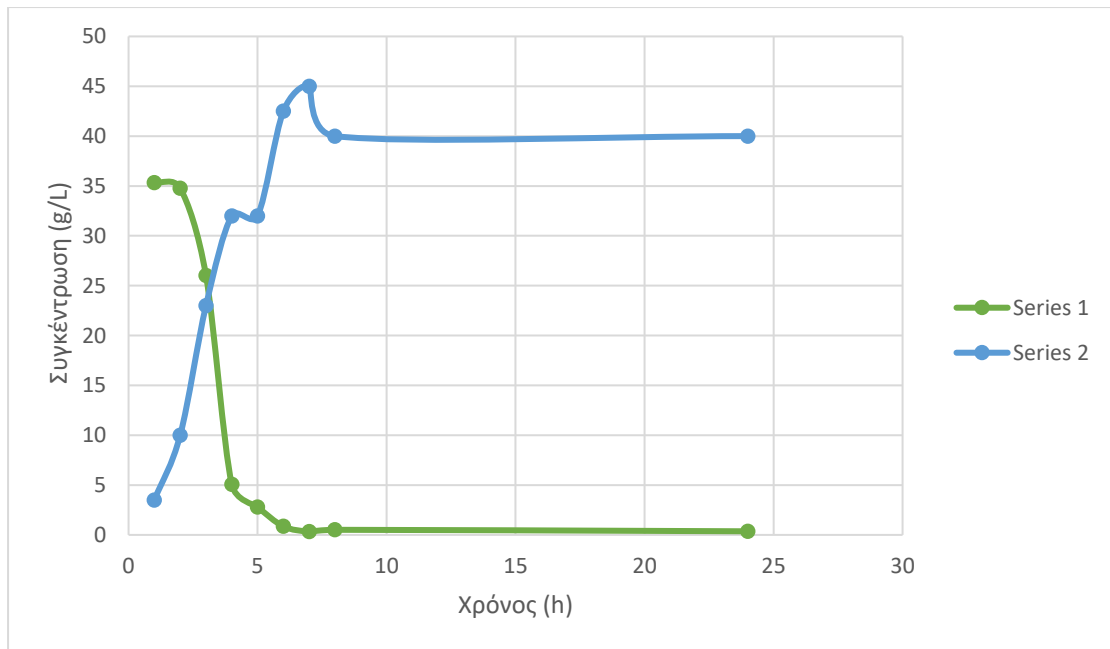
Από την Εικόνα 48 είναι φανερό ότι η μέγιστη συγκέντρωση γλυκόζης από τη διάσπαση των πολυσακχαριτών παρατηρείται στις 1 ώρες και είναι ίση με 35,34 g/L, ενώ η μικρότερη συγκέντρωση παρατηρείται στις 24 ώρες και είναι ίση με 0,34 g/L. Παρ' όλο που μέχρι τις δύο πρώτες ώρες η συγκέντρωση αυξάνεται, τις επόμενες ώρες (μέχρι και τις 24 ώρες) μειώνεται δραματικά. Αυτό ήταν αναμενόμενο να συμβεί καθώς με το πέρασ του χρόνου αυξάνεται η κατανάλωση της γλυκόζης από τους μικροοργανισμούς λόγω της ζύμωσης για την παραγωγή αιθανόλης.



Εικόνα 50: Συγκέντρωση αιθανόλης συναρτήσει του χρόνου.

Από την Εικόνα 50 είναι φανερό ότι η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης από την κατανάλωση της γλυκόζης από τους μικροοργανισμούς παρατηρείται στις 7 ώρες και είναι ίση με 45,00 g/L, ενώ μικρότερη συγκέντρωση παρατηρείται στη 1 ώρα και είναι ίση με 3,5 g/L. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση της αιθανόλης αυξάνεται μέχρι τις 9 ώρες και έπειτα εμφανίζει σε γενικές γραμμές μία πτωτική τάση.

Επίσης στην εικόνα 51 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα της χρονικής εξέλιξης των συγκεντρώσεων αιθανόλης και γλυκόζης των πιλοτικών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν



Εικόνα 51: Συγκέντρωση αιθανόλης-γλυκόζης συναρτήσει του χρόνου

Το αρχικό και τελικό δείγμα χαρακτηρίστηκε πλήρως. Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκαν οι ακόλουθες παράμετροι στο στερεό κλάσμα

1. Άμυλο
2. Κυτταρίνη
3. Έλαια
4. Υδατοδιαλυτά στερεά (WS)
5. Ημικυτταρίνη
6. Διαλυτή λιγνίνη (ASL)
7. Μη διαλυτό υπόλειμμα (AIR).

Οι παράγοντες αυτοί παρουσιάζονται για την Δοκιμή 4 στον Πίνακα 40.

Πίνακας 40: Ανάλυση στερεού κλάσματος δειγμάτων τροφοδοσίας.

| Παράμετροι | Αρχικό δείγμα | Τελικό Δείγμα |
|-----------------------|---------------|---------------|
| Άμυλο (% d.b.) | 10,29% | 1,02% |
| Κυτταρίνη (% d.b.) | 14,42% | 8,90% |
| Έλαια (% d.b.) | 13,39% | 8,66% |
| WS (% d.b.) | 29,35% | 24,52% |
| Ημικυτταρίνη (% d.b.) | 2,26% | 2,23% |
| ASL (% d.b.) | 0,91% | 2,48% |

| | | |
|---------------------|--------|--------|
| AIR (% d.b.) | 19,37% | 17,89% |
|---------------------|--------|--------|

Προκειμένου να καταστρωθούν με όσο το δυνατό μεγαλύτερη ακρίβεια τα ισοζύγια μάζας, λήφθηκαν δείγματα στερεού και αναλύθηκαν ως προς τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS, Total Suspended Solids). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 41.

Πίνακας 41: Υπολογισμός περιεκτικότητας σε TSS στο τέλος της Δοκιμής 4.

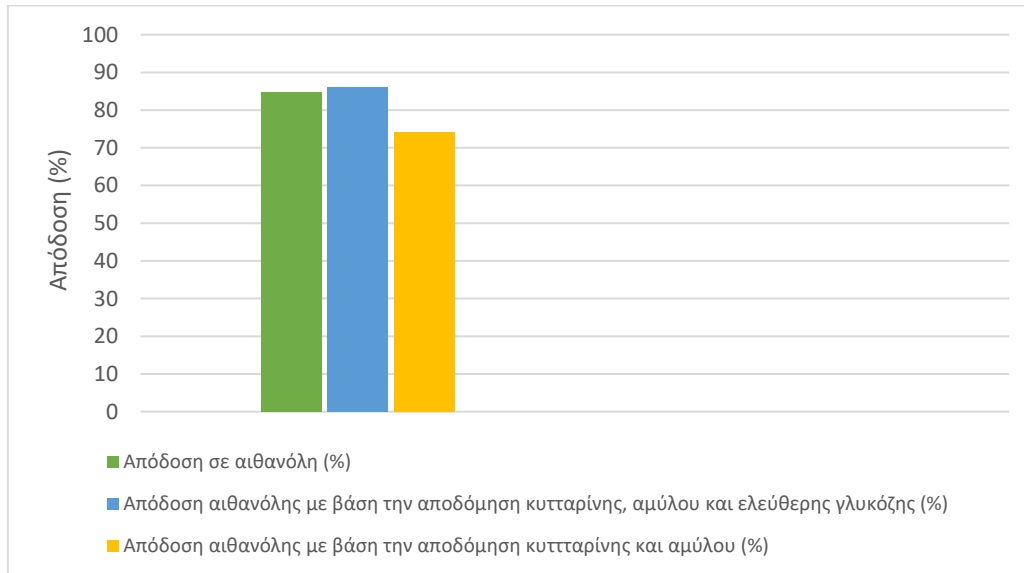
| Δείγμα | TSS (% w/v) |
|-----------------------------|----------------|
| 1 | 11,58% |
| 2 | 11,58% |
| 3 | 11,58% |
| 4 | 11,58% |
| Μέση τιμή ± Τυπική απόκλιση | 11,58 % ± 0,00 |

Έτσι υπολογίσθηκε η ποσοστιαία αποδόμηση του στερεού αλλά και της κυτταρίνης και του αμύλου. Στον Πίνακα 42 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτά. Επιπλέον παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της Δοκιμής 4 ως προς την απόδοση σε αιθανόλη και την ενεργειακή κατανάλωση.

Πίνακας 42: Σύνοψη αποτελεσμάτων Δοκιμής 4.

| | |
|---|-------|
| Αποδόμηση στερεού (%) | 65,26 |
| Αποδόμηση κυτταρίνης (%) | 77,54 |
| Αποδόμηση αμύλου (%) | 96,39 |
| Μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης (g/L) | 45 |
| Απόδοση σε αιθανόλη (%) | 84,82 |
| Απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση κυτταρίνης, αμύλου και ελεύθερης γλυκόζης (%) | 86,17 |
| Απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση κυτταρίνης και αμύλου (%) | 80,83 |

Ακολούθως παρουσιάζονται διαγραμματικά οι ανωτέρω αποδόσεις αιθανόλης.



Εικόνα 52: Αποδόσεις αιθανόλης (%) για την Δοκιμή 4.

Από την Εικόνα 52 παρατηρείται ότι η απόδοση αιθανόλης και η απόδοση αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου παρουσιάζουν μία μικρή απόκλιση, ενώ θεωρητικά θα έπρεπε να είναι σχεδόν ίσες. Επίσης, η απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου παρουσιάζει απόκλιση από τις άλλες δύο αποδόσεις, πράγμα το οποίο ήταν αναμενόμενο καθώς έτσι αντικατοπτρίζεται η συνεισφορά της διάσπασης του αμύλου και της κυτταρίνης στην συνολική απόδοση. Στη συγκεκριμένη πειραματική δοκιμή η συνεισφορά της κυτταρίνης και του αμύλου στην τελική απόδοση ήταν 76,81%. Από την διαφορά της απόδοσης αιθανόλης με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου και της απόδοσης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου φαίνεται πόσο σημαντικό ρόλο παίζει η ελεύθερη γλυκόζη. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ένα σφάλμα της τάξης ± 1 g/L στη μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης αντιστοιχεί σε σφάλμα της τάξης $\pm 2,49\%$ στην απόδοση αιθανόλης. Με βάση αυτήν ακριβώς την πληροφορία είναι φανερό ότι ένα πιθανό ανθρώπινο σφάλμα κατά την πειραματική διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε πολύ μεγάλη διαφορά μεταξύ της απόδοσης αιθανόλης και της απόδοσης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου, κάτι το οποίο φαίνεται να συνέβη στη συγκεκριμένη περίπτωση.

7.6 Πειραματικά Αποτελέσματα Δοκιμής 5

Για την συγκεκριμένη δοκιμή η τροφοδοσία των διαχωρισμένων στην πηγή διατροφικών υπολειμμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι «C & A IV και VI», η οποία αρχικά κοσκινίστηκε για την προστασία του μηχανολογικού εξοπλισμού και έπειτα τοποθετήθηκε η κατάλληλη ποσότητά της (24,64 kg) στον βιοαντιδραστήρα. Ακολούθως, συνοψίζονται στον Πίνακα 43 τα κύρια χαρακτηριστικά ενδιαφέροντος της εν λόγω τροφοδοσίας καθώς και η φόρτιση σε στερεά που επιλέχθηκε για τη συγκεκριμένη δοκιμή.

Πίνακας 43: Χαρακτηριστικά Δοκιμής 5.

| | |
|------------------------------------|-------|
| Φόρτιση (%) | 24,73 |
| Κυτταρίνη (% d.b.) | 8,97 |
| Άμυλο (% d.b.) | 9,99 |
| Ελεύθερη γλυκόζη (% στα WS) | 2,36 |

Να σημειωθεί ότι για την εύρεση των ποσοστών της κυτταρίνης και του αμύλου αρχικά μετρήθηκε η υγρασία της τροφοδοσίας «C & A IV και VI» πριν εκείνη τοποθετηθεί στον βιοαντιδραστήρα για την έναρξη της πειραματικής δοκιμής. Έτσι, πραγματοποιήθηκε η αναγωγή της κυτταρίνης και του αμύλου με βάση την υγρασία για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων ως προς την ξηρή βάση. Τέλος, το ποσοστό ελεύθερης γλυκόζης έχει υπολογιστεί στα υδατοδιαλυτά στερεά. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στον ανωτέρω πίνακα.

Με βάση την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε άμυλο και κυτταρίνη σε ξηρή βάση υπολογίστηκαν οι ποσότητες των ενζύμων (αμυλολυτικό και κυτταρινολυτικό ένζυμο) και της μαγιάς που προστέθηκαν για την πραγματοποίηση της ενζυμικής υδρόλυσης και ζύμωσης αντίστοιχα καθώς και η ποσότητα της τροφοδοσίας «C & A IV και VI» που προστέθηκε με βάση τη φόρτιση και την υπολειπόμενη υγρασία (Πίνακας 44).

Πίνακας 44: Ποσότητες των προστιθέμενων υλικών για τη Δοκιμή 5.

| | |
|--|--------|
| Ξηρά υπολειμμάτων τροφών (kg) | 24,64 |
| Αμυλολυτικό ένζυμο Spirizyme XL(mL) | 98,50 |
| Κυτταρινολυτικό ένζυμο NS87014 (mL) | 386,77 |
| Μαγιά (g) | 492,80 |

Επίσης, με βάση την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε ελεύθερη γλυκόζη και υδατάνθρακες πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της θεωρητικά μέγιστης ποσότητας

γλυκόζης και αιθανόλης που μπορεί να παραχθεί από την συγκεκριμένη τροφοδοσία. Τα δεδομένα αυτά παρατίθενται στον Πίνακα 45.

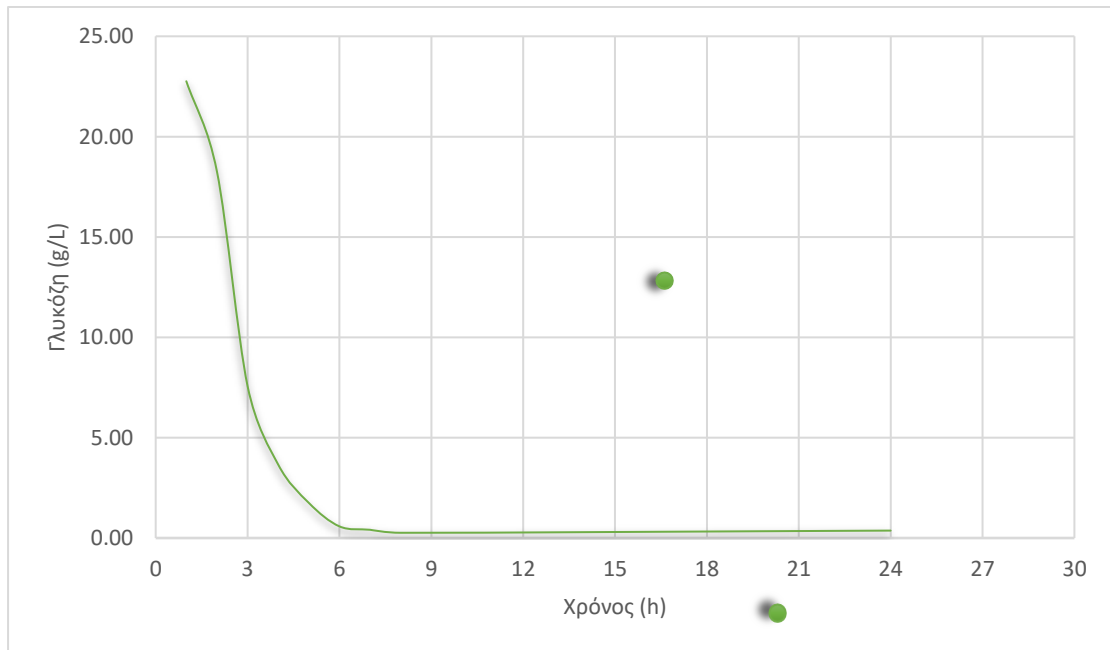
Πίνακας 45: Δυναμικό παραγωγής γλυκόζης και αιθανόλης Δοκιμής 5.

| | |
|---------------------------|---------|
| Ελεύθερη Γλυκόζη (%) (g) | 2,36 |
| Ελεύθερη Γλυκόζη d.b. (g) | 580,94 |
| Περιεχόμενο άμυλο (g) | 2462,52 |
| Περιεχόμενη κυτταρίνη (g) | 2210,14 |
| Θεωρητική γλυκόζη (g) | 5772,79 |
| Θεωρητική αιθανόλη (g) | 2949,90 |

Έτσι, μετά την τοποθέτηση της τροφοδοσίας και την ταυτόχρονη προσθήκη των ενζύμων και της μαγιάς μέσα στον βιοαντιδραστήρα, πραγματοποιήθηκε στον τελευταίο η έναρξη λειτουργίας του, όπου καταγράφηκε η ενεργειακή κατανάλωση, και έγινε δειγματοληψία κάθε μία ώρα για 8 ώρες και την τελευταία να λάβει χώρα στις 24 ώρες από την έναρξη του πειράματος, όπου και πάλι καταγράφηκε η ενεργειακή κατανάλωση. Τα δείγματα αυτά αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε γλυκόζη και αιθανόλη με τη χρήση φωτομέτρου. Στον Πίνακα 45, φαίνονται οι τιμές της συγκέντρωσης της γλυκόζης και της αιθανόλης, αντίστοιχα, για το παρατηρούμενο χρονικό διάστημα. Η χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης της γλυκόζης και της αιθανόλης παρουσιάζεται στις Εικόνες 53 , 54 και 55 αντίστοιχα.

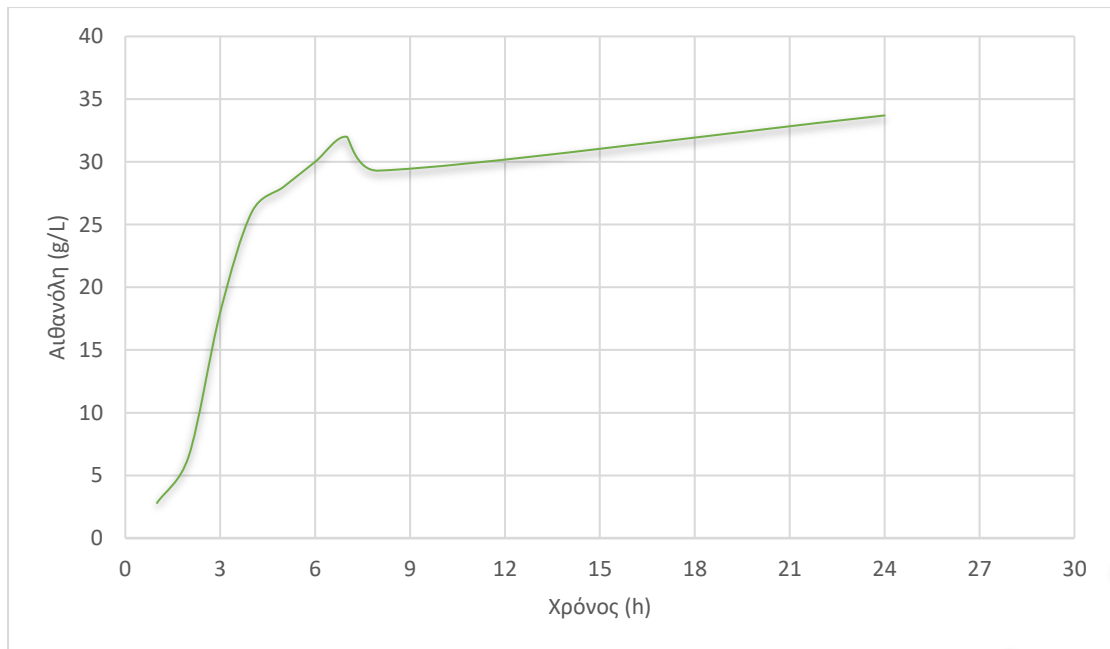
Πίνακας 45: Συγκέντρωση γλυκόζης και αιθανόλης κατά τη διάρκεια της Δοκιμής 5.

| Χρόνος (h) | Γλυκόζη (g/L) | Αιθανόλη (g/L) |
|------------|---------------|----------------|
| 1 | 22,76 | 2,8 |
| 2 | 18,26 | 6,5 |
| 3 | 7,57 | 18,0 |
| 4 | 3,66 | 26,0 |
| 5 | 1,75 | 28,0 |
| 6 | 0,58 | 30,0 |
| 7 | 0,41 | 32,0 |
| 8 | 0,26 | 29,3 |
| 24 | 0,37 | 33,7 |



Εικόνα 4053: Συγκέντρωση γλυκόζης συναρτήσει του χρόνου.

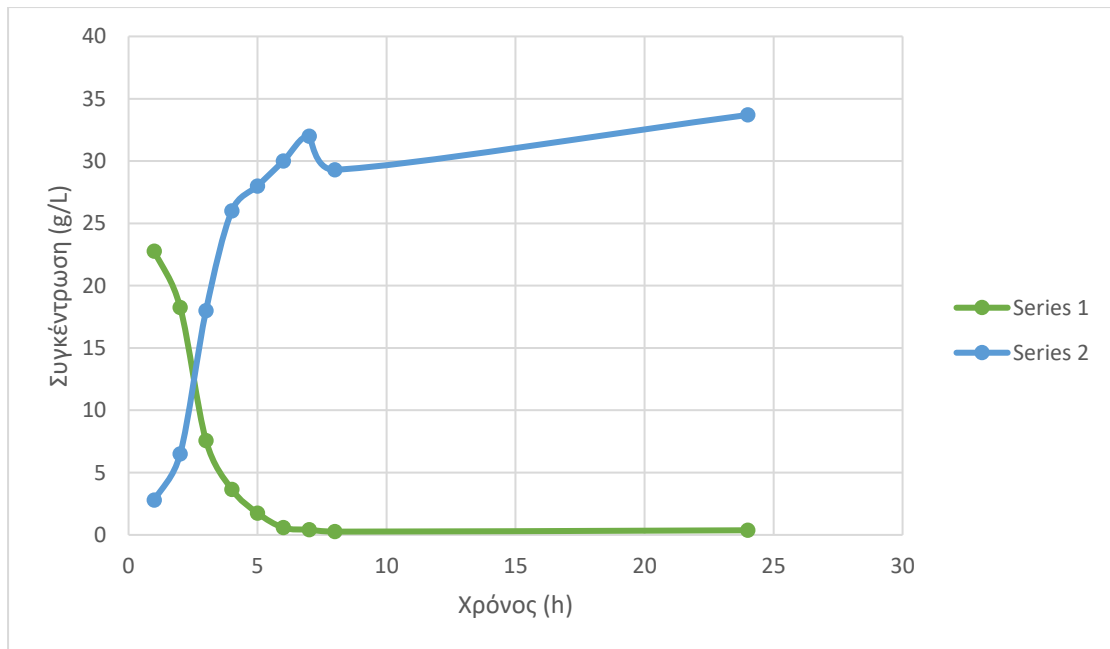
Από την Εικόνα 53 είναι φανερό ότι η μέγιστη συγκέντρωση γλυκόζης από τη διάσπαση των πολυσακχαριτών παρατηρείται στις 1 ώρες και είναι ίση με 22,76 g/L, ενώ η μικρότερη συγκέντρωση παρατηρείται στις 8 ώρες και είναι ίση με 0,26 g/L. Παρ' όλο που μέχρι τις δύο πρώτες ώρες η συγκέντρωση αυξάνεται, τις επόμενες ώρες (μέχρι και τις 24 ώρες) μειώνεται δραματικά. Αυτό ήταν αναμενόμενο να συμβεί καθώς με το πέρας του χρόνου αυξάνεται η κατανάλωση της γλυκόζης από τους μικροοργανισμούς λόγω της ζύμωσης για την παραγωγή αιθανόλης.



Εικόνα 54: Συγκέντρωση αιθανόλης συναρτήσει του χρόνου.

Από την Εικόνα 54 είναι φανερό ότι η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης από την κατανάλωση της γλυκόζης από τους μικροοργανισμούς παρατηρείται στις 24 ώρες και είναι ίση με 33,7 g/L, ενώ μικρότερη συγκέντρωση παρατηρείται στη 1 ώρα και είναι ίση με 2,8 g/L. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση της αιθανόλης αυξάνεται μέχρι τις 9 ώρες και έπειτα εμφανίζει σε γενικές γραμμές μία πτωτική τάση.

Επίσης στην εικόνα 55 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα της χρονικής εξέλιξης των συγκεντρώσεων αιθανόλης και γλυκόζης των πιλοτικών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν



Εικόνα 55: Συγκέντρωση αιθανόλης-γλυκόζης συναρτήσει του χρόνου

Το αρχικό και τελικό δείγμα χαρακτηρίστηκε πλήρως. Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκαν οι ακόλουθες παράμετροι στο στερεό κλάσμα

1. Άμυλο
2. Κυτταρίνη
3. Έλαια
4. Υδατοδιαλυτά στερεά (WS)
5. Ημικυτταρίνη
6. Διαλυτή λιγνίνη (ASL)
7. Μη διαλυτό υπόλειμμα (AIR).

Οι παράγοντες αυτοί παρουσιάζονται για την Δοκιμή 5 στον Πίνακα 46.

Πίνακας 46: Ανάλυση στερεού κλάσματος δειγμάτων τροφοδοσίας.

| Παράμετροι | Αρχικό δείγμα | Τελικό Δείγμα |
|-----------------------|---------------|---------------|
| Άμυλο (% d.b.) | 10,77 | 1,33 |
| Κυτταρίνη (% d.b.) | 9,66 | 5,55 |
| Έλαια (% d.b.) | 7,44 | 7,77 |
| WS (% d.b.) | 38,29 | 23,25 |
| Ημικυτταρίνη (% d.b.) | 14,83 | 23,05 |
| ASL (% d.b.) | 1,16 | 2,54 |
| AIR (% d.b.) | 10,49 | 16,89 |

Προκειμένου να καταστρωθούν με όσο το δυνατό μεγαλύτερη ακρίβεια τα ισοζύγια μάζας, λήφθηκαν δείγματα στερεού και αναλύθηκαν ως προς τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS, Total Suspended Solids). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 47.

Πίνακας 47: Υπολογισμός περιεκτικότητας σε TSS στο τέλος της Δοκιμής 5.

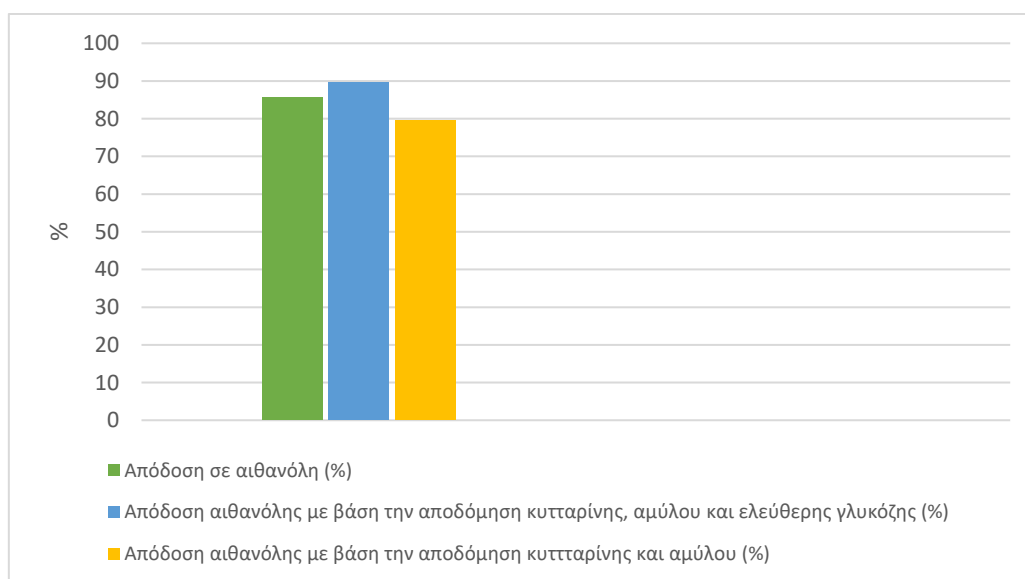
| Δείγμα | TSS (% w/v) |
|-----------------------------|---------------|
| 1 | 10,55 |
| 2 | 10,42 |
| 3 | 10,25 |
| 4 | 10,67 |
| Μέση τιμή ± Τυπική απόκλιση | 10,47% ± 0,01 |

Έτσι υπολογίσθηκε η ποσοστιαία αποδόμηση του στερεού αλλά και της κυτταρίνης και του αμύλου. Στον Πίνακα 48 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτά. Επιπλέον παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της Δοκιμής 8 ως προς την απόδοση σε αιθανόλη και την ενεργειακή κατανάλωση.

Πίνακας 48: Σύνοψη αποτελεσμάτων Δοκιμής 5.

| | |
|---|-------|
| Αποδόμηση στερεού (%) | 68,12 |
| Αποδόμηση κυτταρίνης (%) | 80,27 |
| Αποδόμηση αμύλου (%) | 95,76 |
| Μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης (g/L) | 32 |
| Απόδοση σε αιθανόλη (%) | 85,68 |
| Απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση κυτταρίνης, αμύλου και ελεύθερης γλυκόζης (%) | 89,60 |
| Απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση κυτταρίνης και αμύλου (%) | 79,53 |
| Ενεργειακή κατανάλωση (kWh) | 16,7 |

Ακολούθως παρουσιάζονται διαγραμματικά οι ανωτέρω αποδόσεις αιθανόλης.



Εικόνα 56: Αποδόσεις αιθανόλης (%) για την Δοκιμή 5.

Από την Εικόνα 56 παρατηρείται ότι η απόδοση αιθανόλης και η απόδοση αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου παρουσιάζουν μία μικρή απόκλιση, ενώ θεωρητικά θα έπρεπε να είναι σχεδόν ίσες. Επίσης, η απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου παρουσιάζει απόκλιση από τις άλλες δύο αποδόσεις, πράγμα το οποίο ήταν αναμενόμενο καθώς έτσι αντικατοπτρίζεται η συνεισφορά της διάσπασης του αμύλου και της κυτταρίνης στην συνολική απόδοση. Στη συγκεκριμένη πειραματική δοκιμή η συνεισφορά της κυτταρίνης και του αμύλου στην τελική απόδοση ήταν 76,81%. Από την διαφορά της απόδοσης αιθανόλης με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου και της απόδοσης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου φαίνεται πόσο σημαντικό ρόλο παίζει η ελεύθερη γλυκόζη. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ένα σφάλμα της τάξης ± 1 g/L στη μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης αντιστοιχεί σε σφάλμα της τάξης $\pm 2,49\%$ στην απόδοση αιθανόλης. Με βάση αυτήν ακριβώς την πληροφορία είναι φανερό ότι ένα πιθανό ανθρώπινο σφάλμα κατά την πειραματική διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε πολύ μεγάλη διαφορά μεταξύ της απόδοσης αιθανόλης και της απόδοσης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου, κάτι το οποίο φαίνεται να συνέβη στη συγκεκριμένη περίπτωση.

7.7 Πειραματικά Αποτελέσματα Δοκιμής 6

Για την συγκεκριμένη δοκιμή η τροφοδοσία των διαχωρισμένων στην πηγή διατροφικών υπολειμμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι «D & B V και VII», η οποία αρχικά κοσκινίστηκε για την προστασία του μηχανολογικού εξοπλισμού και έπειτα τοποθετήθηκε η κατάλληλη ποσότητά της (25,00 kg) στον βιοαντιδραστήρα. Ακολούθως, συνοψίζονται στον

Πίνακα 49 τα κύρια χαρακτηριστικά ενδιαφέροντος της εν λόγω τροφοδοσίας καθώς και η φόρτιση σε στερεά που επιλέχθηκε για τη συγκεκριμένη δοκιμή.

Πίνακας 49: Χαρακτηριστικά Δοκιμής 6.

| | |
|------------------------------------|-------|
| Φόρτιση (%) | 25,00 |
| Κυτταρίνη (% d.b.) | 10,84 |
| Άμυλο (% d.b.) | 9,14 |
| Ελεύθερη γλυκόζη (% στα WS) | 1,51 |

Να σημειωθεί ότι για την εύρεση των ποσοστών της κυτταρίνης και του αμύλου αρχικά μετρήθηκε η υγρασία της τροφοδοσίας «D & B V και VII» πριν εκείνη τοποθετηθεί στον βιοαντιδραστήρα για την έναρξη της πειραματικής δοκιμής. Έτσι, πραγματοποιήθηκε η αναγωγή της κυτταρίνης και του αμύλου με βάση την υγρασία για τον υπολογισμό των αποτελεσμάτων ως προς την ξηρή βάση. Τέλος, το ποσοστό ελεύθερης γλυκόζης έχει υπολογιστεί στα υδατοδιαλυτά στερεά. Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στον ανωτέρω πίνακα.

Με βάση την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε άμυλο και κυτταρίνη σε ξηρή βάση υπολογίστηκαν οι ποσότητες των ενζύμων (αμυλολυτικό και κυτταρινολυτικό ένζυμο) και της μαγιάς που προστέθηκαν για την πραγματοποίηση της ενζυμικής υδρόλυσης και ζύμωσης αντίστοιχα καθώς και η ποσότητα της τροφοδοσίας «D & B V και VII» που προστέθηκε με βάση τη φόρτιση και την υπολειπόμενη υγρασία (Πίνακας 50).

Πίνακας 50: Ποσότητες των προστιθέμενων υλικών για τη Δοκιμή 6.

| | |
|--|--------|
| Ξηρά υπολειμμάτων τροφών (kg) | 25,00 |
| Αμυλολυτικό ένζυμο Spirizyme XL(mL) | 91,42 |
| Κυτταρινολυτικό ένζυμο NS87014 (mL) | 474,09 |
| Μαγιά (g) | 500,00 |

Επίσης, με βάση την περιεκτικότητα της τροφοδοσίας σε ελεύθερη γλυκόζη και υδατάνθρακες πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της θεωρητικά μέγιστης ποσότητας γλυκόζης και αιθανόλης που μπορεί να παραχθεί από την συγκεκριμένη τροφοδοσία. Τα δεδομένα αυτά παρατίθενται στον Πίνακα 51.

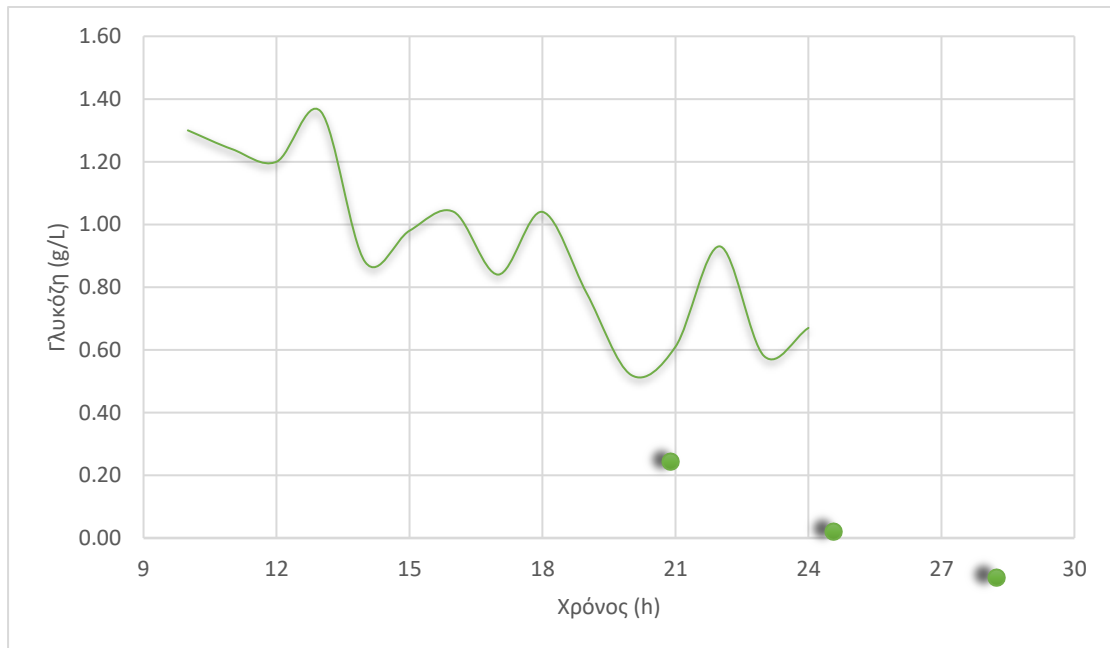
Πίνακας 51: Δυναμικό παραγωγής γλυκόζης και αιθανόλης Δοκιμής 6.

| | |
|---------------------------|---------|
| Ελεύθερη Γλυκόζη (%) (g) | 1,51 |
| Ελεύθερη Γλυκόζη d.b. (g) | 377,60 |
| Περιεχόμενο άμυλο (g) | 2285,52 |
| Περιεχόμενη κυτταρίνη (g) | 2709,11 |
| Θεωρητική γλυκόζη (g) | 5927,19 |
| Θεωρητική αιθανόλη (g) | 3028,79 |

Έτσι, μετά την τοποθέτηση της τροφοδοσίας και την ταυτόχρονη προσθήκη των ενζύμων και της μαγιάς μέσα στον βιοαντιδραστήρα, πραγματοποιήθηκε στον τελευταίο η έναρξη λειτουργίας του, όπου καταγράφηκε η ενεργειακή κατανάλωση, και έγινε δειγματοληψία κάθε μία ώρα για 8 ώρες και την τελευταία να λάβει χώρα στις 24 ώρες από την έναρξη του πειράματος, όπου και πάλι καταγράφηκε η ενεργειακή κατανάλωση. Τα δείγματα αυτά αναλύθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε γλυκόζη και αιθανόλη με τη χρήση φωτομέτρου. Στον Πίνακα 52, φαίνονται οι τιμές της συγκέντρωσης της γλυκόζης και της αιθανόλης, αντίστοιχα, για το παρατηρούμενο χρονικό διάστημα. Η χρονική μεταβολή της συγκέντρωσης της γλυκόζης και της αιθανόλης παρουσιάζεται στις Εικόνες 57 ,58 και 59, αντίστοιχα.

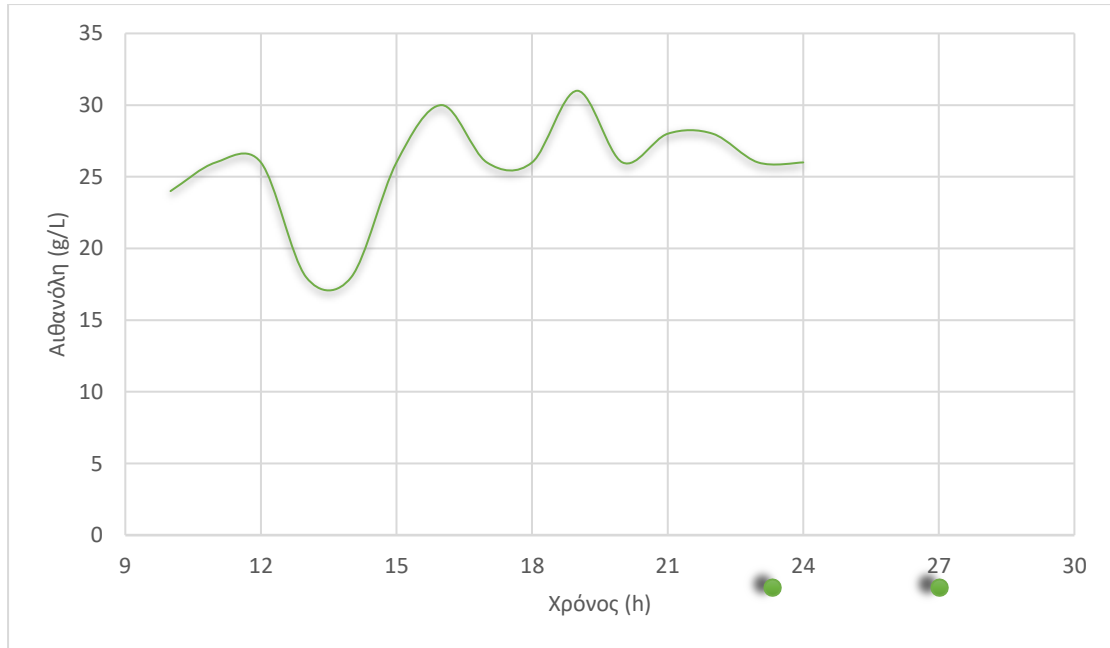
Πίνακας 52: Συγκέντρωση γλυκόζης και αιθανόλης κατά τη διάρκεια της Δοκιμής 8.

| Χρόνος (h) | Γλυκόζη (g/L) | Αιθανόλη (g/L) |
|------------|---------------|----------------|
| 10 | 1,30 | 24,0 |
| 11 | 1,24 | 26,0 |
| 12 | 1,20 | 26,0 |
| 13 | 1,36 | 18,0 |
| 14 | 0,88 | 18,0 |
| 15 | 0,98 | 26,0 |
| 16 | 1,04 | 30,0 |
| 17 | 0,84 | 26,0 |
| 18 | 1,04 | 26,0 |
| 19 | 0,78 | 31,0 |
| 20 | 0,52 | 26,0 |
| 21 | 0,61 | 28,0 |
| 22 | 0,93 | 28,0 |
| 23 | 0,58 | 26,0 |
| 24 | 0,67 | 26,0 |



Εικόνα 57: Συγκέντρωση γλυκόζης συναρτήσει του χρόνου.

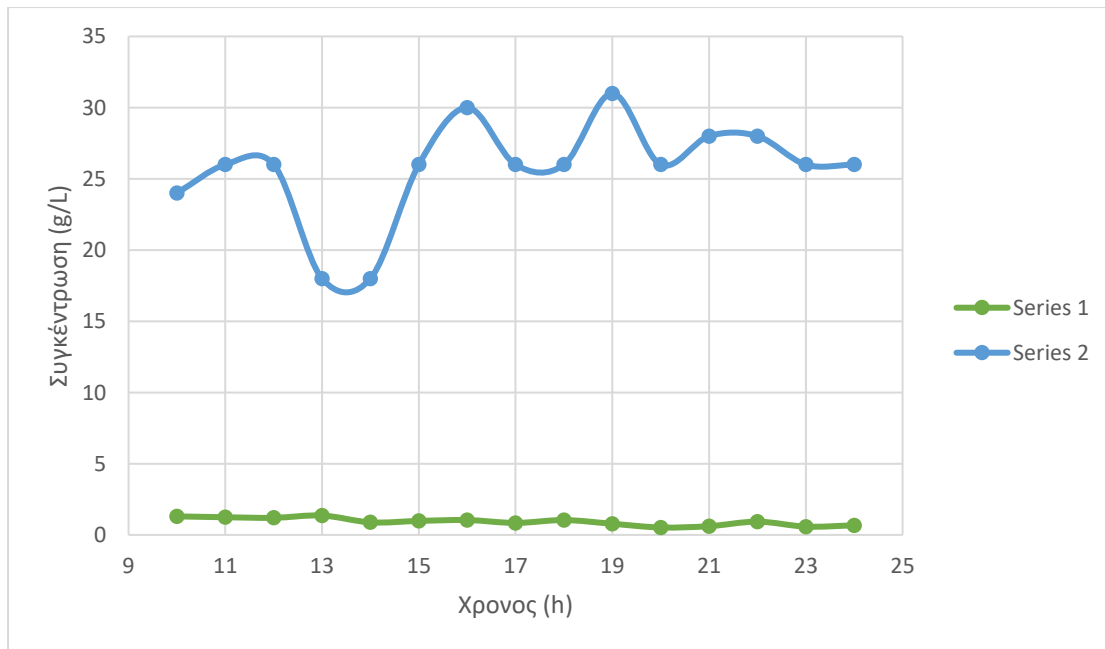
Από την Εικόνα 57 είναι φανερό ότι η μέγιστη συγκέντρωση γλυκόζης από τη διάσπαση των πολυσακχαριτών παρατηρείται στις 13 ώρες και είναι ίση με 1,36 g/L, ενώ η μικρότερη συγκέντρωση παρατηρείται στις 20 ώρες και είναι ίση με 0,52 g/L. Παρ' όλο που μέχρι τις δύο πρώτες ώρες η συγκέντρωση αυξάνεται, τις επόμενες ώρες (μέχρι και τις 24 ώρες) μειώνεται δραματικά. Αυτό ήταν αναμενόμενο να συμβεί καθώς με το πέρας του χρόνου αυξάνεται η κατανάλωση της γλυκόζης από τους μικροοργανισμούς λόγω της ζύμωσης για την παραγωγή αιθανόλης.



Εικόνα 58: Συγκέντρωση αιθανόλης συναρτήσει του χρόνου.

Από την Εικόνα 58 είναι φανερό ότι η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης από την κατανάλωση της γλυκόζης από τους μικροοργανισμούς παρατηρείται στις 19 ώρες και είναι ίση με 31,00 g/L, ενώ μικρότερη συγκέντρωση παρατηρείται στη 11 ώρα και είναι ίση με 26,00 g/L. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση της αιθανόλης αυξάνεται μέχρι τις 15 ώρες και έπειτα εμφανίζει σε γενικές γραμμές μία πτωτική τάση.

Επίσης στην εικόνα 59 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα της χρονικής εξέλιξης των συγκεντρώσεων αιθανόλης και γλυκόζης των πιλοτικών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν



Εικόνα 59: Συγκέντρωση αιθανόλης-γλυκόζης συναρτήσει του χρόνου

Το αρχικό και τελικό δείγμα χαρακτηρίστηκε πλήρως. Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκαν οι ακόλουθες παράμετροι στο στερεό κλάσμα

1. Άμυλο
2. Κυτταρίνη
3. Έλαια
4. Υδατοδιαλυτά στερεά (WS)
5. Ημικυτταρίνη
6. Διαλυτή λιγνίνη (ASL)
7. Μη διαλυτό υπόλειμμα (AIR).

Οι παράγοντες αυτοί παρουσιάζονται για την Δοκιμή 6 στον Πίνακα 53.

Πίνακας 53: Ανάλυση στερεού κλάσματος δειγμάτων τροφοδοσίας.

| Παράμετροι | Αρχικό δείγμα | Τελικό Δείγμα |
|-----------------------|---------------|---------------|
| Άμυλο (% d.b.) | 9,85 | 0,80 |
| Κυτταρίνη (% d.b.) | 11,67 | 5,58 |
| Έλαια (% d.b.) | 11,75 | 9,66 |
| WS (% d.b.) | 33,83 | 23,64 |
| Ημικυτταρίνη (% d.b.) | 11,07 | 13,19 |
| ASL (% d.b.) | 1,78 | 1,67 |
| AIR (% d.b.) | 10,26 | 17,72 |

Προκειμένου να καταστρωθούν με όσο το δυνατό μεγαλύτερη ακρίβεια τα ισοζύγια μάζας, λήφθηκαν δείγματα στερεού και αναλύθηκαν ως προς τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS, Total Suspended Solids). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 54.

Πίνακας 54: Υπολογισμός περιεκτικότητας σε TSS στο τέλος της Δοκιμής 6.

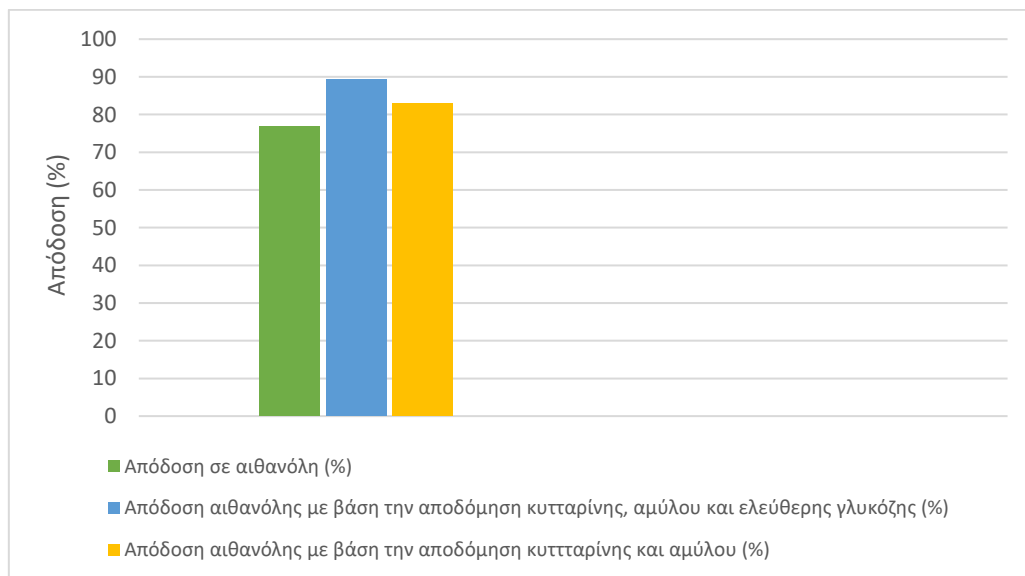
| Δείγμα | TSS (% w/v) |
|-----------------------------|---------------|
| 1 | 11,88% |
| 2 | 11,60% |
| 3 | 12,24% |
| 4 | 11,63% |
| Μέση τιμή ± Τυπική απόκλιση | 11084% ± 0,03 |

Έτσι υπολογίσθηκε η ποσοστιαία αποδόμηση του στερεού αλλά και της κυτταρίνης και του αμύλου. Στον Πίνακα 55 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα αυτά. Επιπλέον παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της Δοκιμής 6 ως προς την απόδοση σε αιθανόλη και την ενεργειακή κατανάλωση.

Πίνακας 55: Σύνοψη αποτελεσμάτων Δοκιμής 6.

| | |
|---|-------|
| Αποδόμηση στερεού (%) | 64,47 |
| Αποδόμηση κυτταρίνης (%) | 81,71 |
| Αποδόμηση αμύλου (%) | 96,89 |
| Μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης (g/L) | 31 |
| Απόδοση σε αιθανόλη (%) | 76,76 |
| Απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση κυτταρίνης, αμύλου και ελεύθερης γλυκόζης (%) | 89,38 |
| Απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση κυτταρίνης και αμύλου (%) | 83,01 |
| Ενεργειακή κατανάλωση (kWh) | 10,8 |

Ακολούθως παρουσιάζονται διαγραμματικά οι ανωτέρω αποδόσεις αιθανόλης.



Εικόνα 60: Αποδόσεις αιθανόλης (%) για την Δοκιμή 6.

Από την Εικόνα 60 παρατηρείται ότι η απόδοση αιθανόλης και η απόδοση αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου παρουσιάζουν μία μικρή απόκλιση, ενώ θεωρητικά θα έπρεπε να είναι σχεδόν ίσες. Επίσης, η απόδοση αιθανόλης με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου παρουσιάζει απόκλιση από τις άλλες δύο αποδόσεις, πράγμα το οποίο ήταν αναμενόμενο καθώς έτσι αντικατοπτρίζεται η συνεισφορά της διάσπασης του αμύλου και της κυτταρίνης στην συνολική απόδοση. Στη συγκεκριμένη πειραματική δοκιμή η συνεισφορά της κυτταρίνης και του αμύλου στην τελική απόδοση ήταν 76,81%. Από την διαφορά της απόδοσης αιθανόλης με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου και της απόδοσης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου φαίνεται πόσο σημαντικό ρόλο παίζει η ελεύθερη γλυκόζη. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι ένα σφάλμα της τάξης ± 1 g/L στη μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης αντιστοιχεί σε σφάλμα της τάξης $\pm 2,49\%$ στην απόδοση αιθανόλης. Με βάση αυτήν ακριβώς την πληροφορία είναι φανερό ότι ένα πιθανό ανθρώπινο σφάλμα κατά την πειραματική διαδικασία μπορεί να οδηγήσει σε πολύ μεγάλη διαφορά μεταξύ της απόδοσης αιθανόλης και της απόδοσης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου, κάτι το οποίο φαίνεται να συνέβη στη συγκεκριμένη περίπτωση.

7.7 Παραγωγή Βιοκαυσίμου με 10% Βιοαιθανόλη από τα ΕΛΠΕ

Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά την πρώτη απόσταξη της βιοαιθανόλης από κάθε δοκιμή, η οποία είχε περιεκτικότητα σε αιθανόλη περίπου 35% v/v, συνεχίστηκε η απόσταξη σε εργαστηριακή αποστακτική στήλη μέχρι να παραχθεί βιοαιθανόλη με περιεκτικότητα σε αιθανόλη 94-95% v/v. Στη συνέχεια με τη βοήθεια μοριακού κόσκινου 3Α (ζεόλιθου)

συνεχίστηκε η αφύγρανση της αιθανόλης φτάνοντας το 99,55 % v/v καθαρότητα και στάλθηκε στα ΕΛΠΕ για ποιοτικό έλεγχο.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα ακόλουθα:

1. Το εργαστηριακό δείγμα παραγόμενης αιθανόλης.
2. Ενδιάμεσο καύσιμο αμόλυβδης βενζίνης (αναφοράς) που παράγεται από το Διωλιστήριο ΕΛΠΕ Θεσσαλονίκης.
3. Μίγμα βιοαιθανόλης 10 % κ.ο. σε βενζίνη αναφοράς.

Τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού κατά ISO 9001:2015 των δειγμάτων βιοαιθανόλης που παράχθηκε στο εργαστήριο κατά την εκπόνηση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας σύμφωνα με τις κατάλληλες αναλύσεις που έγιναν στα ΕΛΠΕ παρουσιάζονται στον Πίνακα 56.

Πίνακας 56: Ανάλυση εργαστηριακής βιοαιθανόλης κατά ISO 9001:2015.

| Ανάλυση Βιοαιθανόλης | | | |
|-------------------------------|------------------|--------------|--------------|
| Ανάλυση | Μονάδες Μέτρησης | Μέθοδος | Αποτελέσματα |
| Πυκνότητα στους 15 °C | g/mL | EN ISO 12185 | 0,7951 |
| Μεθανόλη | %w/w | EN ISO 15721 | 0,01 |
| Προπαν-1-όλη | %w/w | EN ISO 15721 | 0,15 |
| Βουταν-1-όλη | %w/w | EN ISO 15721 | 0,01 |
| Βουταν-2-όλη | %w/w | EN ISO 15721 | 0,27 |
| 2-Μεθυλπροπαν-1-όλη | %w/w | EN ISO 15721 | 0,00 |
| 2-Μεθυλοβουταν-1-όλη | %w/w | EN ISO 15721 | 0,15 |
| 3-Μεθυλοβουταν-1-όλη | %w/w | EN ISO 15721 | 0,00 |
| Βαρύτερες κορεσμ. (C3-C5) | %w/w | EN ISO 15721 | 0,57 |
| Αιθανόλη και βαρυτ.κορ.αιθαν. | %w/w | EN ISO 15721 | 99,91 |
| Νερό | %w/w | EN ISO 15489 | 0,45 |
| Ολική οξύτητα (ως οξικό οξύ) | %w/w | EN ISO 15491 | 0,001 |
| Αγωγιμότητα στους 25 °C | uS/cm | EN ISO 15938 | 0,20 |
| Εμφάνιση | - | EN ISO 15769 | Clear |

| | | | |
|-----------------|----------|--------------|--------|
| Χρώμα | - | EN ISO 15769 | Άχρωμη |
| Ανόργανο χλώριο | mg/kg | EN ISO 15484 | 0,1 |
| Θεϊκά ιόντα | mg/kg | prEN 15492 | 1,0 |
| Μη πτητικά | mg/100mL | EN 15691 | 1 |
| Ολικό Θείο | ppm-w | ASTM D-5453 | 2,1 |

Στον Πίνακα 57 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού κατά ISO 9001:2015 της αμόλυβδης βενζίνης και του μίγματος βιοαιθανόλης 10 % κ.ο. βενζίνη αναφοράς σύμφωνα με τις κατάλληλες αναλύσεις που έγιναν στα ΕΛΠΕ.

Πίνακας 57: Ανάλυση αμόλυβδης βενζίνης και του μίγματος βιοαιθανόλης 10 % κ.ο. στη βενζίνη αναφοράς κατά ISO 9001.

| Σύγκριση: [Αμόλυβδης βενζίνης] & [Αμόλυβδης βενζίνης + 10% Βιοαιθανόλη] | | | | | | |
|---|-------------------------------|------------|--------------|------------------|--------------|---------------------------------|
| Ανάλυση | Test | Μον. Μέτρ. | Μέθοδος | Αμόλυβδη βενζίνη | Μέθοδος | Αμολ. Βενζίνη + 10% Βιοαιθανόλη |
| Πυκνότητα 15 °C | Density at 15 oC | g/mL | EN ISO 12185 | 0,7463 | EN ISO 12185 | 0,7506 |
| Τάση ατμών στους 100 °F-Mini | Vapour pressure at 100°F-Mini | kPa | EN 13016-1 | 70,7 | EN 13016-1 | 77,3 |
| Ολικό θείο | Total sulphur | ppm-w | EN ISO 20846 | 0,4 | EN ISO 20846 | 0,6 |
| Ερευνητικός αριθ.οκτανίων RON | Research Octane Number, RON | - | EN ISO 5164 | 93,6 | EN ISO 5164 | 97,4 |
| Βενζόλιο | Benzene | %v/v | EN ISO 22854 | 0,90 | EN ISO 22854 | 0,80 |
| Αρωματικά | Aromatics | %v/v | EN ISO 22854 | 38,0 | EN ISO 22854 | 34,7 |
| Ολεφίνες | Olefins | %v/v | EN ISO 22854 | 1,5 | EN ISO 22854 | 1,4 |
| Βιοαιθανόλη | Bio-Ethanol | %v/v | EN ISO 22854 | 0,0 | EN ISO 22854 | 10.0 |

| | | | | | | |
|-------------------------------------|---------------------------|------|-------------|--------------|-------------|----------------|
| Αιθέρ>5C (MTBE-ETBE-TAME) | Ether>5C (MTBE-ETBE-TAME) | %v/v | VISUAL | 2,0 | VISUAL | 1,9 |
| Περιεχόμενο σε οξυγόνο | Oxygen content | %v/v | VISUAL | 0,4 | VISUAL | 3,1 |
| Τριτ-βουτυλική αλκοόλη | Tert-butyl alcohol | %v/v | Calculated | 0,0 | Calculated | 0,0 |
| Εμφάνιση | Appearance | - | EN 15489 | Clear&Bright | EN 15489 | Clear & Bright |
| Χρώμα | Colour | - | EN ISO 3405 | Undyed | EN ISO 3405 | Undyed |
| Δείκτης Ατμόφραξης | Vapour Lock Index | - | EN ISO 3405 | 937 | EN ISO 3405 | 1122 |
| Νερό | Water | %w/w | EN ISO 3405 | 0,005 | EN ISO 3405 | 0,061 |
| Αρχικό Σημείο Ζέσης (Α.Σ.Ζ) | I.B.P | oC | EN ISO 3405 | 29,3 | EN ISO 3405 | 30,7 |
| Τελικό Σημείο Ζέσης (Τ.Σ.Ζ) | F.B.P | oC | EN ISO 3405 | 193,3 | EN ISO 3405 | 190.2 |
| Εξατμισθέν στους 70 °C | Evaporated at 70 oC | %v/v | EN ISO 3405 | 32,9 | EN ISO 3405 | 49,8 |
| Εξατμισθέν στους 100 °C | Evaporated at 100 oC | %v/v | EN ISO 3405 | 52,8 | EN ISO 3405 | 58,9 |
| Εξατμισθέν στους 150 °C | Evaporated at 150 oC | %v/v | EN ISO 3405 | 86,6 | EN ISO 3405 | 87,8 |
| Τάση ατμών στους 100 °F-Mini | Residue | %v/v | EN ISO 3405 | 1 | EN ISO 3405 | 1,0 |

Από τους ανωτέρω πίνακες μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Όσον αφορά τον Πίνακα 56, το δείγμα βιοαιθανόλης αποδείχθηκε ότι είναι βιοκαύσιμο υψηλής καθαρότητας σύμφωνα με τις προδιαγραφές που ορίζονται στο EN 15376:2012 με εξαίρεση την περιεκτικότητα σε νερό. Το τελευταίο μετρήθηκε ίσο με 0,450 % m/m που είναι υψηλότερο από την προδιαγραφή (0,300 % m/m max). Το βιοκαύσιμο έβγαζε μια ξεχωριστή, ωστόσο, ήπια μυρωδιά.
- Όσον αφορά τον Πίνακα 57, τα χαρακτηριστικά απόσταξης, η τάση ατμών, ο δείκτης ατμόφραξης, η εμφάνιση, η περιεκτικότητα σε νερό, οι ιδιότητες κατά της κρούσης, η πυκνότητα, η περιεκτικότητα σε θείο και η σύνθεση εξετάστηκαν για τη βενζίνη αναφοράς και το μίγμα της με 10 % vol βιοαιθανόλης. Το τελικό μείγμα (βενζίνη αναφοράς + 10% βιοαιθανόλη) παρουσιάστηκε να είναι σύμφωνα με τις προδιαγραφές της αμόλυβδης βενζίνης 95 RON σύμφωνα με το EN 228:2012.

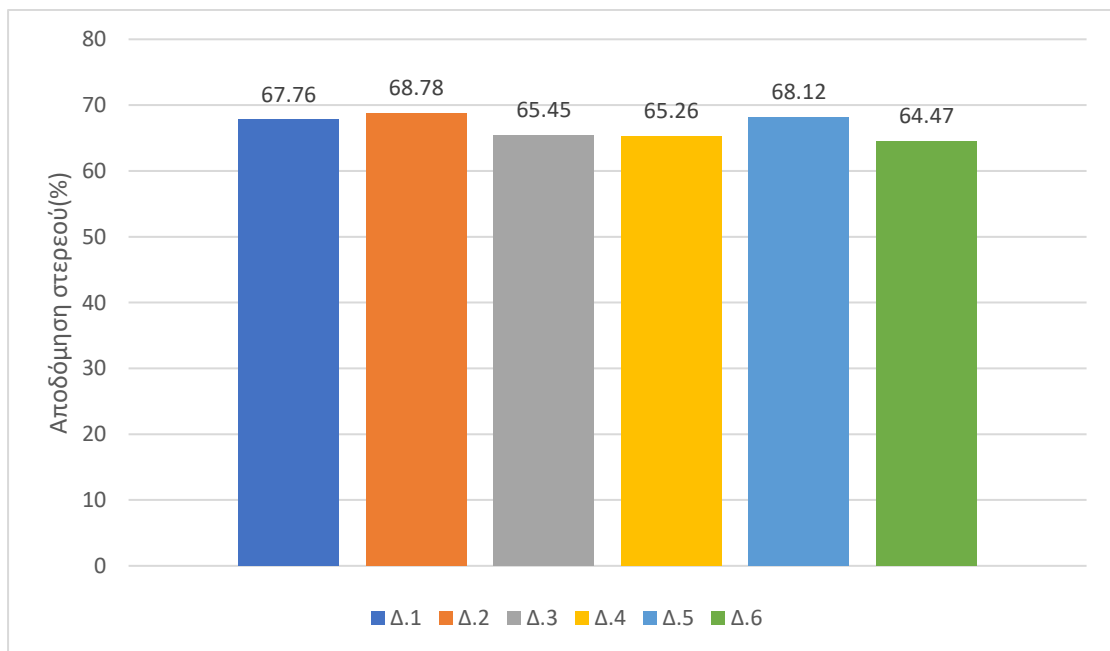
8. Αποτελέσματα - Συζήτηση

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν 6 διαφορετικές τροφοδοσίες (διατροφικά οικιακά απόβλητα), οι οποίες ξηράθηκαν και αλέστηκαν. Στη συνέχεια, για κάθε δοκιμή κοσκινίστηκαν και ζυγίστηκαν περίπου 25 kg από την πρώτη ύλη, τα οποία τοποθετήθηκαν στον βιοαντιδραστήρα κατόπιν μέτρησης της υπολειπόμενης υγρασίας και της ελεύθερης γλυκόζης. Το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για την διαδικασία ήταν ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (SSF) και δειγματοληψία που πραγματοποιούνταν ανά μία ώρα για τις πρώτες περίπου 9 ώρες από την έναρξη λειτουργίας του βιοαντιδραστήρα, καθώς και στις 24 ώρες για τη μελέτη της κινητικής της παραγόμενης αιθανόλης και καταναλισκόμενης γλυκόζης. Μετά τις 24 ώρες γινόταν η ανάκτηση του βιοκαυσίμου-αιθανόλης μέσω απόσταξης.

Το στερεό υπόλειμμα χαρακτηριζόταν ως προς τα ολικά αιωρούμενα στερεά, λίπη και έλαια, άμυλο, κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, διαλυτή σε οξύ λιγνίνη και μη διαλυτό σε οξύ υπόλειμμα. Με τον προσδιορισμό των παραπάνω παραμέτρων υπολογίστηκαν οι αποδομήσεις των επιμέρους χαρακτηριστικών καθώς και οι επιθυμητές αποδόσεις. Για να γίνουν οι απαραίτητες συγκρίσεις και να διερευνηθεί η αποτελεσματικότητα της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας, υπολογίστηκαν οι αποδόσεις της αιθανόλης βάση συγκέντρωσης, της ελεύθερης γλυκόζης και βάση της αποδόμησης της κυτταρίνης και του αμύλου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω με τη μορφή συγκεντρωτικών διαγραμμάτων προς διευκόλυνση εξαγωγής ασφαλών συμπερασμάτων.

8.1 Αποδόμηση Στερεού

Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία, οι τιμές της αποδόμησης των στερεών των δειγμάτων κυμαίνονται από 64,47 έως 68,78%. Τα αποτελέσματα για το σύνολο των δειγμάτων παρουσιάζονται και αναλύονται ακολούθως στην Εικόνα 58.



Εικόνα 61: Αποδομήσεις στερεών για τις Δοκιμές 1 – 6.

Από την Εικόνα 61 παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη αποδόμηση παρουσιάζεται στην Δοκιμή Δ.2 που είχε ως τροφοδοσία την πρώτη ύλη «Food Waste Mix 2» και η μικρότερη αποδόμηση στην Δοκιμή Δ.6 που είχε ως τροφοδοσία την πρώτη ύλη «D & B». Αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς η Δοκιμή Δ.2 παρουσίασε το μικρότερο ποσοστό ολικών αιωρούμενων στερεών, ενώ η Δοκιμή Δ.6 το μεγαλύτερο.

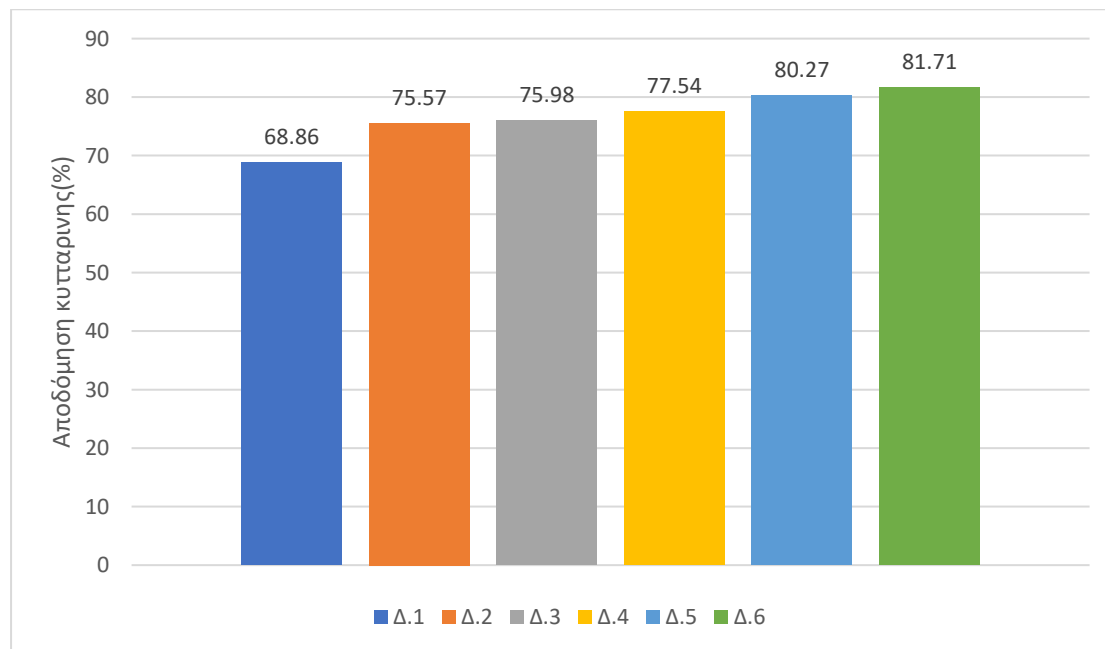
Γενικά, τυχόν αποκλίσεις στις αποδομήσεις στερεών μπορεί να οφείλονται σε τρεις λόγους:

- 1) Κάποιες τροφοδοσίες μπορεί να ξηράθηκαν περισσότερο από κάποιες άλλες, με αποτέλεσμα να απέκτησαν μικρότερη κοκκομετρία και συνεπώς μεγαλύτερη ρευστότητα.
- 2) Κάποιες τροφοδοσίες μπορεί να είχαν λιγότερο άμυλο ή λιγότερα υδατοδιαλυτά στερεά ή περισσότερο μη διαλυτό σε οξύ υπόλειμμα, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν και μικρότερη αποδόμηση στερεών.
- 3) Στην περίπτωση που δεν παρατηρείται με γυμνό μάτι κάποια διαφορά όσον αφορά την ρευστότητα των τροφοδοσιών, κάποιες τροφοδοσίες μπορεί να είχαν υψηλότερα ποσοστά TSS και άρα μικρότερες αποδομήσεις στερεών λόγω της μη διάσπασης των υδατανθράκων σε υψηλό ποσοστό.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση οι τροφοδοσίες των Δοκιμών Δ.1 και Δ.2 είχαν μεγαλύτερη κοκκομετρία και υψηλότερο ποσοστό TSS από τις Δοκιμές Δ.3 , Δ.4 , Δ.5 και Δ.6. Συνεπώς, αυτοί είναι και δύο πιθανοί λόγοι που υπάρχουν σχετικά μεγάλες αποκλίσεις στις αποδομήσεις στερεών μεταξύ των δοκιμών αυτών.

8.2 Αποδόμηση Κυτταρίνης

Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία, οι τιμές της αποδόμησης της κυτταρίνης των δειγμάτων κυμαίνονται από 68,86% έως 81,71%. Τα αποτελέσματα για το σύνολο των δειγμάτων παρουσιάζονται και αναλύονται ακολούθως στην Εικόνα 59.

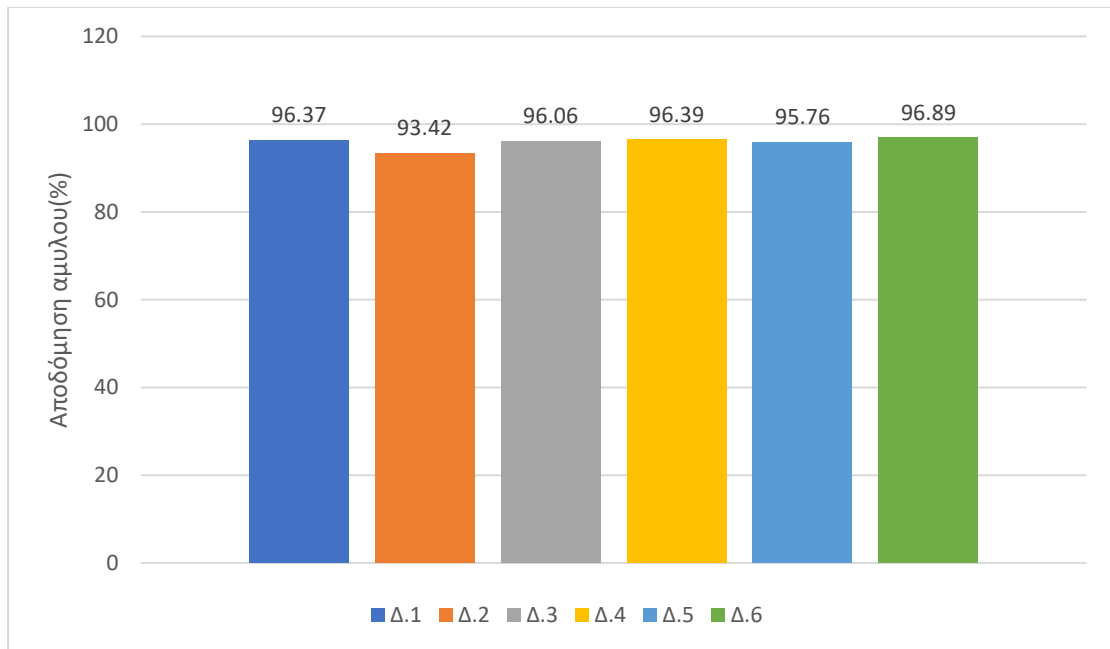


Εικόνα 62: Αποδομήσεις κυτταρίνης για τις Δοκιμές 1 – 6.

Από την Εικόνα 62 παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη αποδόμηση παρουσιάζεται στην Δοκιμή Δ.6 που είχε ως τροφοδοσία την πρώτη ύλη «D & B» και η μικρότερη αποδόμηση στην Δοκιμή Δ.1 που είχε ως τροφοδοσία το μίγμα πρώτων υλών «Food Waste Mix 1».

8.3 Αποδόμηση Αμύλου

Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία, οι τιμές της αποδόμησης του αμύλου των δειγμάτων κυμαίνονται από 89,46 έως 98,85%. Τα αποτελέσματα για το σύνολο των δειγμάτων παρουσιάζονται και αναλύονται ακολούθως στην Εικόνα 60.

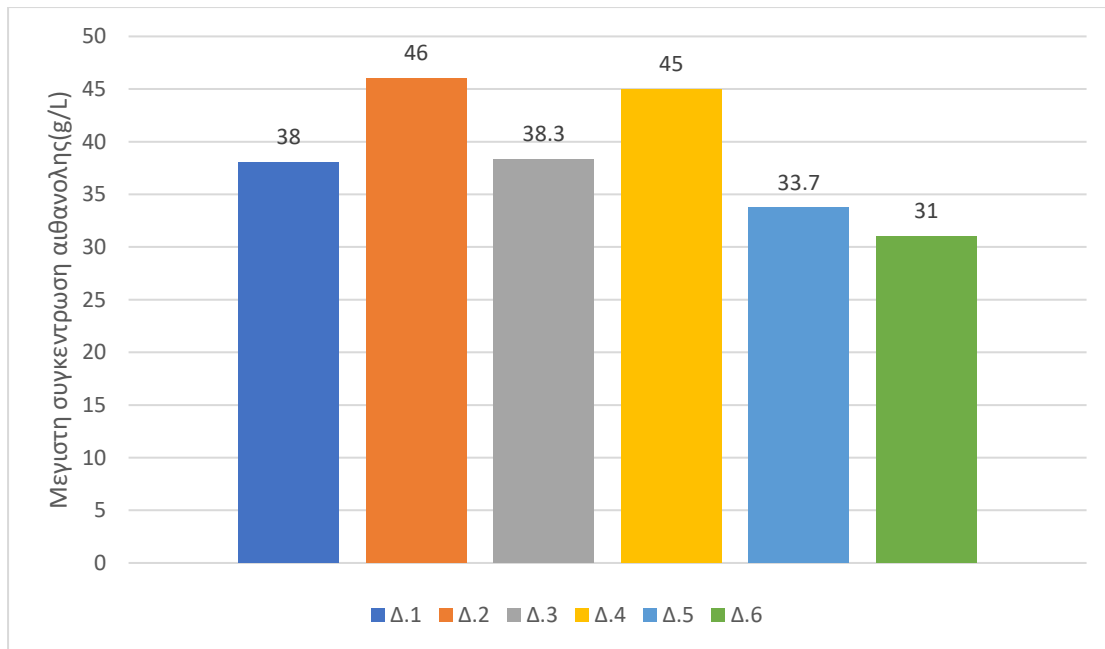


Εικόνα 63: Αποδομήσεις αμμύλου για τις Δοκιμές 7 – 12.

Από την Εικόνα 63 παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη αποδόμηση παρουσιάζεται στην Δοκιμή Δ.6 που είχε ως τροφοδοσία την πρώτη ύλη «D & B» και η μικρότερη αποδόμηση στην Δοκιμή Δ.2 που είχε ως τροφοδοσία την πρώτη ύλη «Food Waste Mix 2».

8.4 Μέγιστη Συγκέντρωση Αιθανόλης

Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία, οι τιμές της μέγιστης συγκέντρωσης της παραγόμενης αιθανόλης των δειγμάτων κυμαίνονται από 31,00 g/L έως 46,00 g/L. Τα αποτελέσματα για το σύνολο των δειγμάτων παρουσιάζονται και αναλύονται ακολούθως στην Εικόνα 64.

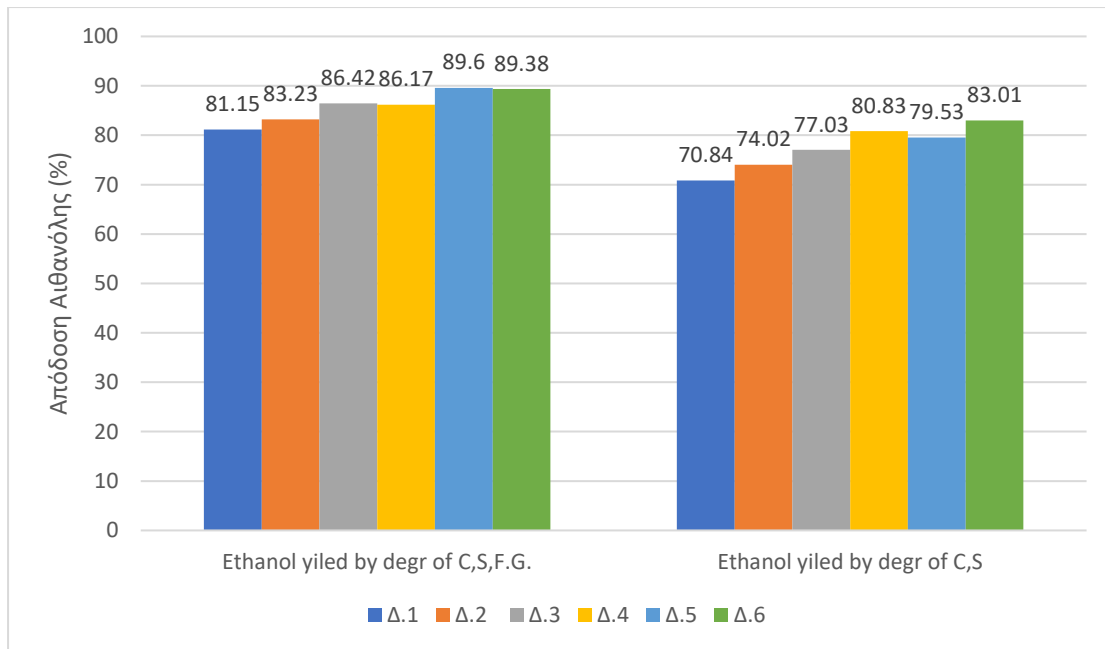


Εικόνα 64: Μέγιστη συγκέντρωση παραγόμενης αιθανόλης για τις Δοκιμές 1 – 6 (Στις 8 ώρες συνήθως)

Από την Εικόνα 61 παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη συγκέντρωση παραγόμενης αιθανόλης παρουσιάζεται στην Δοκιμή Δ.2 που είχε ως τροφοδοσία την πρώτη ύλη «Food Waste Mix 2» και η μικρότερη συγκέντρωση παραγόμενης αιθανόλης στην Δοκιμή Δ.6 που είχε ως τροφοδοσία το μίγμα πρώτων υλών «B & D».

8.5 Απόδοση Αιθανόλης

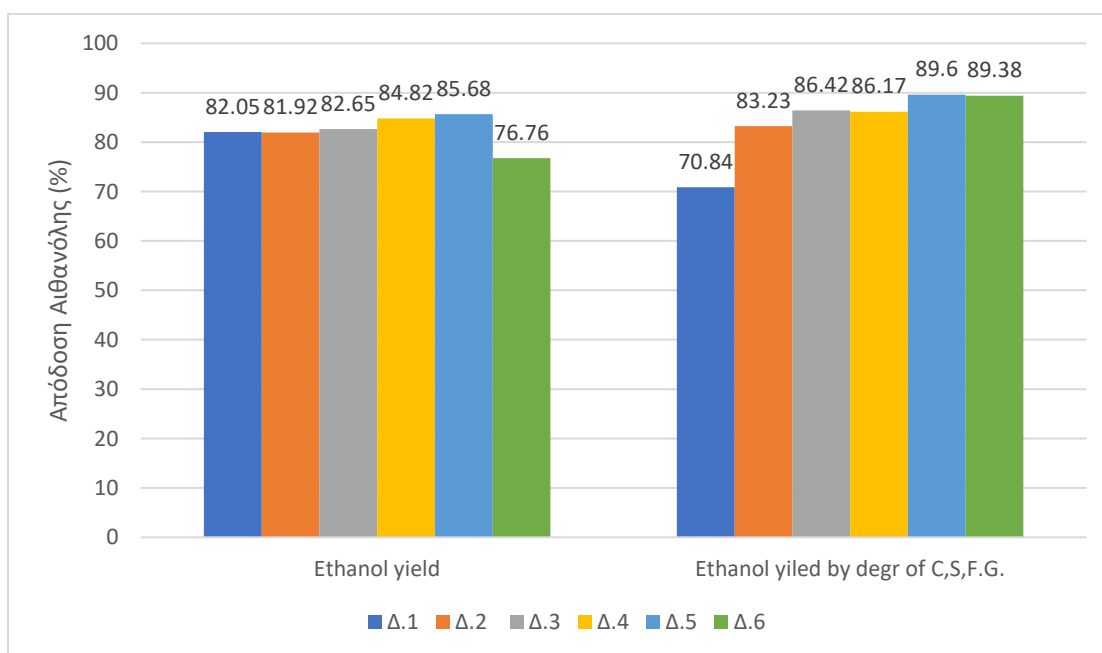
Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία, οι τιμές της απόδοσης αιθανόλης με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου κυμαίνονται από 81,15 έως 89,60%, ενώ οι τιμές της απόδοσης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου κυμαίνονται από 70,84 έως 83,01%. Τα αποτελέσματα για το σύνολο των δειγμάτων παρουσιάζονται και αναλύονται ακολούθως στην Εικόνα 65.



Εικόνα 65: Απόδοσης αιθανόλης με βάση την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου και απόδοση αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου για τις Δοκιμές Α – Η.

Από την Εικόνα 62 παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη απόδοση παρουσιάζεται στην Δοκιμή Δ.5 που είχε ως τροφοδοσία την πρώτη ύλη «C & A» και η μικρότερη απόδοση στην Δοκιμή Δ.1 που είχε ως τροφοδοσία το μίγμα πρώτων υλών «Food Waste Mix 1».

Οι τιμές της απόδοσης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου κυμαίνονται από 81.56 έως 89.60%, ενώ οι τιμές της απόδοσης αιθανόλης βάση συγκέντρωσης κυμαίνονται από 76,76 έως 85,68%. Τα αποτελέσματα για το σύνολο των δειγμάτων παρουσιάζονται και αναλύονται ακολούθως στην Εικόνα 66.



Εικόνα 66: Απόδοσης αιθανόλης με βάση την ελεύθερη γλυκόζη και την αποδόμηση της κυτταρίνης και του αμύλου και απόδοση αιθανόλης με βάση τη συγκέντρωση για τις Δοκιμές Α – Η.

Από την Εικόνα 66 παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη απόδοση παρουσιάζεται στην Δοκιμή Δ.5 που είχε ως τροφοδοσία την πρώτη ύλη «C & A» και η μικρότερη απόδοση στην Δοκιμή Δ.6 που είχε ως τροφοδοσία το μίγμα πρώτων υλών «C & A».

8.6 Ενεργειακή Ανάλυση Δοκιμής Παραγωγής Βιοαιθανόλης

Η ενεργειακή ανάλυση που παρουσιάζεται ακολούθως αφορά τις δοκιμές παραγωγής βιοαιθανόλης σε πιλοτική κλίμακα. Περιλαμβάνεται η ενεργειακή κατανάλωση από το πρώτο στάδιο της ξήρανσης της νωπής πρώτης ύλης για τη παραλαβή ξηρής, μέχρι την απόσταξη της παραγόμενης αιθανόλης.

8.6.1 Ξήρανση Νωπού Αποβλήτου

Στον Πίνακα 58 παρουσιάζονται τα δεδομένα υπολογισμού της ενεργειακής κατανάλωσης της ξήρανσης.

Πίνακας 58: Ενεργειακή κατανάλωση ξήρανσης.

| Τροφοδοσία | Νωπή Μάζα (kg) | Ξηρή Μάζα (kg) | Κατανάλωση (kWh) | Κατανάλωση ανά νωπή μάζα (kWh/kg νωπό) |
|------------|----------------|----------------|------------------|--|
| «I» | 121,08 | 30,14 | 121 | 0,99 |
| «II» | 77,06 | 21,2 | 69,21 | 0,90 |
| «III» | 100,25 | 24,2 | 62,6 | 0,62 |

| | | | | |
|-----------|--------|--------|--------|------|
| «IV» | 109,89 | 24,97 | 102,7 | 0,93 |
| «V» | 84,5 | 23,39 | 73 | 0,86 |
| «VI» | 108,76 | 24,94 | 100,9 | 0,93 |
| «VII» | 135,84 | 34,4 | 99,2 | 0,73 |
| «VIII» | 63,35 | 16,18 | 59,7 | 0,94 |
| <<IX>> | 123,98 | 27,9 | 98,3 | 0,79 |
| <<X>> | 67,26 | 16,3 | 42,4 | 0,63 |
| Μέσο Όρος | 99,197 | 24,362 | 72,981 | 0,83 |

Από τα ανωτέρω αξίζει να σημειωθεί ότι, προκειμένου να είναι τα αποτελέσματα όσο πιο ακριβή γίνεται, για τον υπολογισμό της παρούσας κατανάλωσης χρησιμοποιείται η κατανάλωση ανά ξηρή μάζα χωρίς κάποια παραδοχή.

8.6.2 Διαδικασία βιομετατροπής – Ταυτόχρονη υδρόλυση και ζύμωση

Η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης για τις περισσότερες δοκιμές εμφανίστηκε περίπου στις 8 ώρες, ενώ στη συνέχεια άρχιζε να μειώνεται. Η μέγιστη μέση συγκέντρωση αιθανόλης που παρήχθη από τα απόβλητα τροφίμων είναι 46,00 g/L (της δοκιμής Δ.2). Φυσικά, η τελική συγκέντρωσή αιθανόλης συνδέεται στενά με τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης και τη φόρτιση στερεών.

Η ενεργειακή κατανάλωση κατά την διάρκεια της κυρίας διεργασίας (υδρόλυση και ζύμωση), φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 59). Όπως φαίνεται η μέση ενεργειακή κατανάλωση για ταυτόχρονη ζύμωση και σακχαροποίηση στους 35°C σε είναι 14,15 ± 4,55 kWh.

Πίνακας 59: Ενεργειακή κατανάλωση βιομετατροπής

| Δοκιμή | Κατανάλωση ενέργειας (kWh) |
|--------|----------------------------|
| Δ.1 | 9,87 |
| Δ.2 | 21,9 |
| Δ.3 | 14,0 |
| Δ.4 | 12,0 |
| Δ.5 | 16,7 |

| | |
|------------|--------------|
| Δ.6 | 10,4 |
| Μέσος Όρος | 14,15 ± 4,55 |

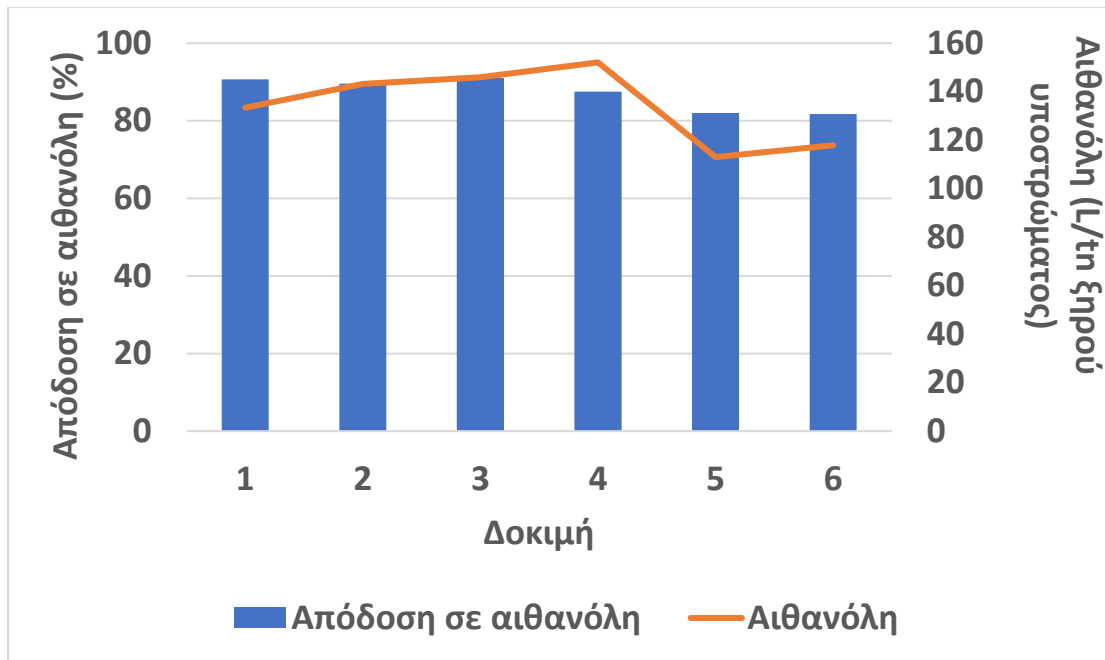
Παρατηρείται πως η υψηλότερη κατανάλωση παρουσιάστηκε στην δοκιμή 2 , κάτι το οποίο οφείλεται στις συνθήκες ανάδευσης της συγκεκριμένης δοκιμής (ταχύτητα ανάδευσης 60% , 8 αναδεύσεις την ώρα και χρόνο ανάδευσης 6 λεπτά) και δικαιολογεί, επίσης, την υψηλή συγκέντρωση αιθανόλης, καθότι με την καλύτερη ανάδευση γίνεται καλύτερη μεταφορά μάζας στο μίγμα.

Λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά της χρησιμοποιούμενης πρώτης ύλης και του παραγόμενου αποστάγματος, υπολογίστηκαν οι αποδόσεις αποικοδόμησης των κύριων συστατικών της πρώτης ύλης και παρουσιάζονται στον Πίνακα 60.

Πίνακας 60: Σύνοψη αποτελεσμάτων δοκιμών

| Αποικοδόμηση (%) | Δοκιμές | | | | | | Μέσος όρος | | |
|-------------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|------------|---|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | |
| Ολικά Στερεά | 67.76 | 68.78 | 65.45 | 65.26 | 68.12 | 64.47 | 66,64 | ± | 1,79 |
| Άμυλο | 96.37 | 93.42 | 96.06 | 96.39 | 95.76 | 96.89 | 95,82 | ± | 1,23 |
| Κυτταρίνη | 68.86 | 75.57 | 75.98 | 77.54 | 80.27 | 81.71 | 76,65 | ± | 4,51 |
| Λάδι | 36.97 | 42.88 | 24.80 | 76.46 | 64.11 | 68.53 | 52,29 | ± | 20,33 |
| Υδατοδιαλυτά Στερεά | 78.82 | 78.25 | 74.26 | 69.60 | 79.15 | 73.25 | 75,55 | ± | 3,83 |
| Ημικυτταρίνη | 55.68 | 68.83 | 70.04 | 64.09 | 46.64 | 54.39 | 59,94 | ± | 9,21 |
| Διαλυτή λιγνίνη | 67.44 | 51.33 | 34.86 | 0.82 | 24.85 | 64.07 | 40,56 | ± | 25,50 |
| Μη διαλυτό στο οξύ υπόλειμμα | 42.30 | 5.17 | 42.73 | 66.39 | 44.73 | 33.89 | 39,20 | ± | 19,89 |

Πραγματοποιήθηκε στατιστική αξιολόγηση για τον προσδιορισμό των ορίων των ακραίων τιμών για τα δεδομένα του πίνακα 60 μέσω της δοκιμής Grubbs. Οι ακραίες τιμές που εντοπίστηκαν εξαιρέθηκαν από την εκτίμηση των μέσων τιμών. Έτσι μέση αποικοδόμηση του αμύλου ήταν $95,82 \pm 1,23\%$ ενώ το αντίστοιχο ποσοστό της κυτταρίνης ήταν $76,66 \pm 4,51\%$, σημαντικά υψηλότερο από άλλες έρευνες.



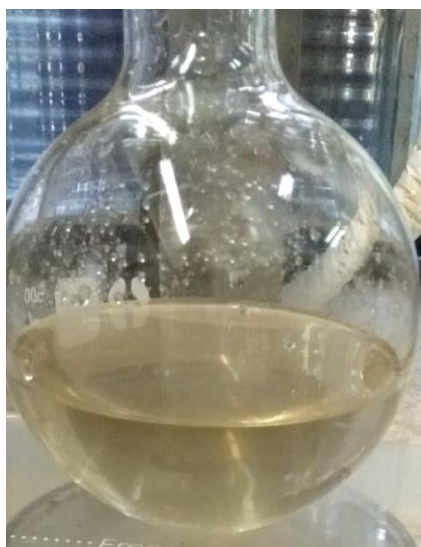
Εικόνα 67: Απόδοση αιθανόλης και παραγόμενη αιθανόλη ανά τη ξηρής πρώτης ύλης για όλες τις δοκιμές.

Τα αποτελέσματα ήταν πολύ επιτυχημένα και επαναλαμβανόμενα και η μέση απόδοση αιθανόλης ήταν $82,31 \pm 3,12$ %, εξαιρουμένων των ακραίων τιμών. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα της απόδοσης αιθανόλης επαληθεύτηκαν από την αποικοδόμηση των πολυσακχαριτών.

8.6.3 Απόσταξη Αιθανόλης

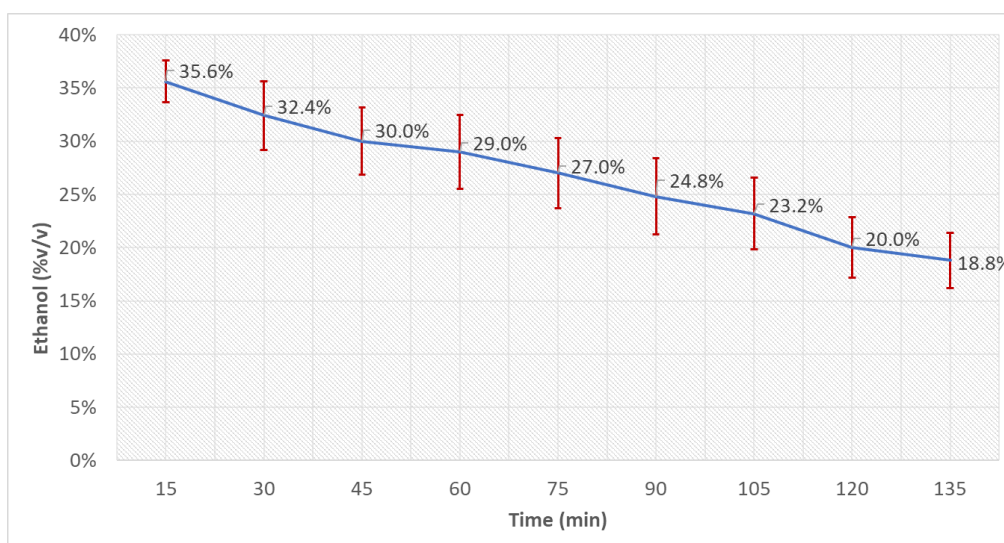
Στο τέλος της περιόδου βιομετατροπής 24 ωρών, ο ζυμός ζύμωσης περιείχε περίπου 4,36 0,78 %v/v βιοαιθανόλη. Η τελευταία μπορεί να θεωρηθεί χαμηλή σε σύγκριση με τη βιοαιθανόλη πρώτης γενιάς, η οποία μπορεί να φθάσει έως και το 12 % v/v. Στη συνέχεια, το μείγμα ζύμωσης αποστάχθηκε στους 70°C και με τη βοήθεια μιας σπειροειδούς στήλης και μιας αντλίας κενού. Σε 3 ώρες, ανακτήθηκε απόσταγμα όγκου $8,06 \pm 0,81$ L με περιεκτικότητα σε αιθανόλη $27,43 \pm 1,78$ %v/v.

Σε κάθε δοκιμή, τα δύο πρώτα αποστάγματα που συλλέχθηκαν σε 15 λεπτά και 30 λεπτά ήταν λίγο θολά και κιτρινωπά στην εμφάνιση (Εικόνα 68). Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στην απόσταξη πτητικών συστατικών όπως η ακετόνη, η μεθανόλη και διάφοροι εστέρες που παρουσιάζουν χαμηλότερο σημείο βρασμού από την αιθανόλη και στη σκληρότητα του νερού της διεργασίας.



Εικόνα 68: Το πρώτο απόσταγμα (350 ml) της δοκιμής 7, βιοαιθανόλη 35 %v/v, από την πιλοτική μονάδα απόσταξης με τη χρήση αντλίας κενού.

Ο μέσος ρυθμός ροής απόσταξης ήταν ίσος με $42,80 \pm 1,38$ mL/min, ενώ εκτιμάται ότι εντός του χρόνου απόσταξης (180min) ανακτήθηκε το $61,62 \pm 5,60$ % της παραγόμενης αιθανόλης. Στη εικόνα 69 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη της μέσης συγκέντρωσης αιθανόλης (%v/v) του αποστάγματος.



Εικόνα 69: Μέση συγκέντρωση βιοαιθανόλης (%v/v) σε κάθε απόσταγμα, ανά 15 λεπτά.

Ο περαιτέρω καθαρισμός της βιοαιθανόλης πραγματοποιήθηκε σε μονάδα εργαστηριακής κλίμακας με 2 κλασματικές στήλες (στήλες Vigreux) και αντλία κενού. Στην περίπτωση αυτή η καθαρότητα του παραγόμενου βιοδιαλύτη έφθασε μέχρι 94-95% v/v. Το όριο αυτό δεν μπορεί να ξεπεραστεί λόγω του σχηματισμού ενός ελάχιστου αζεότροπου που βράζει στους 78,15 oC και σε 1 atm.

Για την πλήρη αξιοποίηση των δυνατοτήτων της βιοαιθανόλης, θα πρέπει να λαμβάνεται ως άνυδρη βιοαιθανόλη (> 99,5 %v/v). Αυτό επιτυγχάνεται με ένα στάδιο αφυδάτωσης μετά την απόσταξη. Στο παρελθόν, η αφυδάτωση γινόταν συνήθως με αζεοτροπική απόσταξη. Σήμερα, λόγω της υψηλής ενεργειακής απαίτησης, μια βιώσιμη τεχνική για το διαχωρισμό μιγμάτων αιθανόλης-νερού είναι η προσρόφηση με μοριακά ζεολιθικά κόσκινα. Λόγω του μικρού μεγέθους των πόρων τους, οι ζεόλιθοι 3A διαθέτουν επιλεκτικούς μικροπόρους όπου προσροφώνται τα μόρια νερού αλλά όχι τα μόρια αιθανόλης. Οι δομικοί ζεολιθικοί πόροι διαπερνώνται εύκολα από τα μόρια του νερού λόγω της μικρής διαμέτρου τους (0,28 nm), αλλά πολλά οργανικά μόρια, συμπεριλαμβανομένης της αιθανόλης (0,44 nm), εμποδίζονται ταυτόχρονα. Σύμφωνα με τους Aden κ.ά. για μια μονάδα μοριακού κόσκινου που έχει σχεδιαστεί για την ξήρανση αιθανόλης 92 - 93 %v/v σε 99,5 %v/v αιθανόλη, το εμπλουτισμένο με νερό υλικό (ζεόλιθος) θα περιείχε 28 %v/v νερό. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι οι ενεργειακές ανάγκες για την αφυδάτωση της αιθανόλης από 94 %v/v σε 99%v/v με τη χρήση μοριακών κόσκινων είναι 1 έως 2 MJ/kg αιθανόλης.

9. Μελέτη περίπτωσης

9.1 Εισαγωγή

Η τουριστική δραστηριότητα έχει ισχυρό θετικό αντίκτυπο στην κοινωνία και την οικονομία οποιασδήποτε χώρας. Ωστόσο, εάν αυτή η δραστηριότητα δεν αναπτύσσεται σωστά, μπορεί να προκαλέσει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον του τόπου. Η τουριστική βιομηχανία συχνά συνδέεται με τη διαθεσιμότητα ενός καθαρού φυσικού περιβάλλοντος χωρίς ρύπανση. Από την άλλη, ο κλάδος της φιλοξενίας, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών λειτουργίας και παρεχόμενων υπηρεσιών, καταναλώνει σημαντικές ποσότητες ενέργειας, νερού και πρώτων υλών. Οι προκύπτουσες περιβαλλοντικές επιπτώσεις των εγκαταστάσεων φιλοξενίας είναι επομένως αναλογικά μεγαλύτερες από αυτές που προκαλούνται από άλλους τύπους εγκαταστάσεων.

Η αυξημένη ζήτηση σε ενέργεια, η επιβάρυνση της διαχείρισης στερεών αποβλήτων και η ρύπανση των υδάτινων μαζών, του εδάφους και του αέρα συγκαταλέγονται στις αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις που αποδίδονται στον τομέα της τουριστικής βιομηχανίας. Ως εκ τούτου, είναι πιο αναγκαίο από ποτέ το «πρασίνισμα» του τομέα της φιλοξενίας και η δημιουργία καταλυμάτων ουδέτερων εκπομπών άνθρακα.

Αναγνωρίζοντας τους κινδύνους της περιβαλλοντικής υποβάθμισης, οι κυβερνήσεις, μαζί τόσο με τις εταιρίες παροχής τουριστικών υπηρεσιών όσο και με τους ταξιδιώτες, έχουν συνειδητοποιήσει όλο και περισσότερο την ανάγκη για πιο αποτελεσματικά μέτρα για την προστασία του περιβάλλοντος. Για να επιτύχουν αισθητή βελτίωση, πρέπει να είναι πρόθυμοι να ενεργήσουν με περιβαλλοντικά υπεύθυνο τρόπο. Πρέπει επίσης να έχουν επαρκή γνώση των περιβαλλοντικών θεμάτων που σχετίζονται με τις δραστηριότητές τους και επαρκή κονδύλια για την εφαρμογή περιβαλλοντικά ορθών πρακτικών.

Η Ελλάδα είναι η 13η πιο τουριστική χώρα στον κόσμο μετά από κολοσσούς όπως η Κίνα, η Αμερική και η Ισπανία. Πιο συγκεκριμένα ο τουριστικός τομέας είναι ένας από τους βασικούς πυλώνες της οικονομίας της χώρας αφού αποτελεί κατά μέσο όρο το 22%-26% του ΑΕΠ της χώρας ($38,7 \cdot 10^9 \text{€}$ - $46,6 \cdot 10^9 \text{€}$). Επιπλέον το 90% του εισοδήματος του τουρισμού προέρχεται από τουριστικές δραστηριότητες και δημιουργείται από το εξωτερικό, με αποτέλεσμα ο τουρισμός να θεωρείται εξαγωγική δραστηριότητα.

Στον τομέα αυτόν δραστηριοποιούνται πολλές μορφές εστίασης και τουριστικών καταλυμάτων με τις ξενοδοχειακές μονάδες να αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος των καταλυμάτων διαμονής. Οι ίδιες με την σειρά τους χωρίζονται σε ξενοδοχεία 1 - 2 - 3 - 4 και 5 αστέρων ανάλογα τις παροχές και το μέγεθος. Πιο αναλυτικά στην Ελλάδα υπάρχουν περίπου 9700 καταλύματα με την πλειονότητα να βρίσκεται στα 2 και 3 αστέρια.

Από την άλλη πλευρά, τα υπολείμματα τροφών είναι ένα σοβαρό περιβαλλοντικό και κοινωνικοοικονομικό ζήτημα στον 21ο αιώνα μετά την αυξημένη παγκόσμια ανησυχία για την εξάντληση των ορυκτών καυσίμων και την υπερθέρμανση του πλανήτη που προκαλούνται από τις υψηλές εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου και άλλους ρύπους. Η

παγκόσμια παραγωγή αστικών στερεών αποβλήτων υπολογίστηκε σε 2,01 δισεκατομμύρια τόνους στερεών αποβλήτων το 2016. Συνολικά το 32-50% αυτών των αποβλήτων είναι οργανικά απόβλητα. Μέχρι το 2050, η παραγωγή τέτοιων αποβλήτων προβλέπεται να φτάσει τους 3,4 δισεκατομμύρια τόνους.

Τα υπολείμματα τροφών ουσιαστικά παράγονται από ξενοδοχεία, εταιρείες, εστιατόρια, καντίνες και νοικοκυριά. Οι τράπεζες τροφίμων υπολόγισαν την ετήσια απώλεια τροφίμων σε 1,3 δισεκατομμύρια τόνους παγκοσμίως. Αυτό αντιπροσωπεύει περίπου το 1/3 της παγκόσμιας παραγωγής τροφίμων και αυτή η ποσότητα αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους του πληθυσμού και της οικονομίας.

9.2 Ξενοδοχειακή μονάδα

Η ξενοδοχειακή μονάδα Sirios Village (<https://www.siriosvillage.gr/>) βρίσκεται στην οδό Ελ. Βενιζέλου στο Κάτω Δαράτσο του Νομού Χανίων Κρήτης (Εικόνα 70) με συντεταγμένες 35.506702356090415, 23.975306869408602, μόλις 4 χιλιόμετρα δυτικά της πόλης των Χανίων και 14 χλμ από το αεροδρόμιο των Χανίων. Ο νομός Χανίων είναι ένας από τους πλέον τουριστικά ανεπτυγμένους νομούς της Ελλάδας, που συνδυάζει μεγάλο μήκος ακτογραμμών, έντονη χλωρίδα και πανίδα, σπάνιο γεωλογικό ενδιαφέρον και αρχαιολογικά ευρήματα.



Εικόνα 70. Ξενοδοχειακή μονάδα Sirios Village στο Κάτω Δαράτσο του Νομού Χανίων

Πρόκειται για ένα ξενοδοχείο τεσσάρων αστέρων, που βρίσκεται στην ελίτ των ελληνικών ξενοδοχειακών μονάδων δηλαδή στις 500 καλύτερες στην Ελλάδα βραβευμένη για τις υψηλής ποιότητας παροχές της. Διαθέτει περίπου 244 δωμάτια (δωμάτια, σουίτες και bungalows) με δυνατότητα φιλοξενίας περίπου 800 ατόμων. Απευθύνεται σε αλλοδαπούς και ημεδαπούς επισκέπτες με σκοπό τον παραθερισμό τους και η μέση πληρότητα της μονάδας αγγίζει το 80%. Στην μονάδα απασχολείται προσωπικό για την κάλυψη των αναγκών της σχεδόν σε όλα τα καίρια πόστα που φτάνει στο κορύφωμα της τουριστικής περιόδου περίπου τα 100 άτομα. Η λειτουργία του είναι εποχική, δηλαδή για κάποιους μήνες του έτους

παραμένει κλειστό. Η βασική περίοδος λειτουργίας είναι από τον Μάρτιο μέχρι τον Οκτώβριο και με χαρακτηριστικό την all-inclusive μορφή λειτουργίας της μονάδας.

Η μονάδα, δομημένη σε συνολική έκταση 2,7 εκταρίων καταπράσινου τοπίου, περιλαμβάνει ένα τετραώροφο κτίριο με σοφίτα, μία κύρια κολυμβητική δεξαμενή, επτά ιδιωτικές πισίνες και μια παιδική κολυμβητική δεξαμενή. Επιπλέον, στον περιβάλλοντα χώρο της μονάδας απαντάται ένα γήπεδο τένις και ένα μίνι γκολφ. Στο χώρο των εγκαταστάσεων υπάρχουν υποδομές για την ψυχαγωγία, χαλάρωση και ανανέωση των επισκεπτών όπως εστιατόριο, σνακ μπαρ και γυμναστήριο. Στον εξωτερικό χώρο έχει προβλεφθεί χώρος στάθμευσης οχημάτων. Ο αρχιτεκτονικός σχεδιασμός των κτιρίων έγινε σύμφωνα με τις κείμενες πολεοδομικές διατάξεις καθώς και τις διατάξεις του κτιριοδομικού κανονισμού. Τα κτίρια έχουν μελετηθεί έτσι ώστε να εντάσσονται αρμονικά στο ευρύτερο περιβάλλον.

Στο πλαίσιο της στρατηγικής ανάπτυξης του ξενοδοχείου, τα τελευταία χρόνια, έχει ενσωματώσει στη λειτουργία του τη φιλοσοφία της αειφόρου ανάπτυξης, υιοθετώντας περιβαλλοντικές πολιτικές στην λειτουργία του.

9.3 Υπολείμματα τροφών ξενοδοχειακής μονάδας

Τα οργανικά απόβλητα τα οποία παράγονται από τους χώρους προετοιμασίας και παρασκευής των γευμάτων των πελατών και του προσωπικού, συλλέγονται ξεχωριστά σε σακούλες κίτρινου χρώματος χωρητικότητας 100 λίτρων και οδηγούνται προς αποθήκευση στον κλιματιζόμενο χώρο συλλογής απορριμμάτων σε ξεχωριστούς κάδους καφέ χρώματος, χωρητικότητας 1100 λίτρων. Σε αυτούς καταλήγουν όλα τα υπολείμματα όπως λαχανικά, ζαρζαβατικά, ληγμένα όσπρια, τσόφλια αυγών και γενικά ότι περισσεύει από τις κουζίνες του ξενοδοχείου εκτός των αποβλήτων ζωικής προέλευσης όπως κόκκαλα, λευκό και κόκκινο κρέας, πουλερικά, ψάρια και θαλασσινά τα οποία βάσει του νόμου των καταστημάτων υγειονομικού ενδιαφέροντος, πρέπει να συλλέγονται ξεχωριστά.

Η ημερήσια παραγόμενη ποσότητα οργανικών αποβλήτων του Sirios Village στους χώρους προετοιμασίας και παρασκευής των γευμάτων ανέρχεται σε 200 κιλά.

Πέραν της ροής των υπολειμμάτων τροφών από τους χώρους προετοιμασίας και παρασκευής των γευμάτων των πελατών και του προσωπικού, σημαντική συνεισφορά στην συνολική ημερήσια ποσότητα των παραγόμενων οργανικών αποβλήτων έχουν τα υπολείμματα φαγητών που προκύπτουν κατά τα γεύματα των πελατών. Δεδομένου του all-inclusive χαρακτήρα της μονάδας, η ποσότητα αυτή ανέρχεται σε περίπου 300 κιλά ημερησίως δεδομένου ότι προσφέρονται 3 γεύματα τύπου buffet την ημέρα.

Συνεπώς η συνολική ημερήσια ποσότητα υπολειμμάτων τροφών στην περίοδο αιχμής ανέρχεται στα 500 κιλά την ημέρα.

9.4 Τρέχουσα διαχείριση

Όλα τα οργανικά απόβλητα τα οποία συλλέγονται, οδηγούνται στις εγκαταστάσεις του Εργοστασίου Μηχανικής Ανακύκλωσης και κομποστοποίησης (ΕΜΑΚ) Α. Λιοσίων. Στο πεδίο ενδιαφέροντος της παρούσας εργασίας, σύμφωνα με τον ΠΕΣΔΑ Ιονίων νήσων, ο Δήμος Χανίων εξυπηρετείται από τον υφιστάμενο ΧΥΤΑ Ζακύνθου. Ο Σύνδεσμος Διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων Ζακύνθου είναι ο αρμόδιος κατά το νόμο ΦοΔΣΑ για την λειτουργία των έργων και των εγκαταστάσεων διαχείρισης απορριμμάτων. Διαχειρίζεται κάθε χρόνο περίπου 25.000 τ. στερεών αποβλήτων οι οποίοι διατίθενται στον υπάρχοντα ΧΥΤΑ για τον οποίο όμως έχει εκδοθεί από την ΠΙΝ απόφαση «διακοπής λειτουργίας» του.

9.5 Πρόταση μελλοντικής αειφορικής διαχείρισης υπολειμμάτων τροφών

Τα βιοδιυλιστήρια έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή πρόσφατα για την παραγωγή βιοκαυσίμων και άλλων προϊόντων προστιθέμενης αξίας. Τα βιοδιυλιστήρια λειτουργούν σύμφωνα με τις βασικές αρχές των διυλιστηρίων πετρελαίου που παράγουν μια πληθώρα προϊόντων ή χημικών μπλοκ από βιομάζα χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές και διεργασίες. Ως εκ τούτου, θεωρούνται ως μια πολλά υποσχόμενη λύση για το ζήτημα της διαχείρισης αποβλήτων, καθώς μπορούν να παράγουν διάφορα προϊόντα με πλήρη αξιοποίηση πρώτων υλών και μηδενική παραγωγή αποβλήτων. Αυτό μπορεί να βελτιώσει την περιβαλλοντική απόδοση και να καταστήσει τη διαδικασία οικονομικά αποδοτική. Η βιοαιθανόλη είναι ένα από τα πολυάριθμα προϊόντα που εμπίπτουν στην έννοια του βιοδιυλιστηρίου. Ωστόσο, η επιλογή των διαδικασιών παραγωγής της αποτελεί ένα περίπλοκο τεχνοοικονομικό ζήτημα που πρέπει να αντιμετωπιστεί.

Η τεχνολογία λειτουργεί ως ο πυρήνας αυτού του ζητήματος, καθώς τα βιοδιυλιστήρια πρέπει να συνδυάζουν τις καλύτερες διαθέσιμες τεχνικές για την προεπεξεργασία, την υδρόλυση, τη ζύμωση ή/και την αποθήκευση βιομάζας και τελικών προϊόντων. Η συνολική απόδοση ενός βιοδιυλιστηρίου θα μπορούσε να αξιολογηθεί μέσω των ενεργειακών ισοζυγίων σε κάθε περίπτωση. Η γόνιμη συνεργασία μεταξύ των ενδιαφερομένων τουριστικών επιχειρήσεων και των επιστημόνων και μηχανικών είναι επιτακτική.

Στην ιδέα ενός ολοκληρωμένου βιοδιυλιστηρίου, διερευνήθηκε ένα σενάριο που αφορούσε την παραγωγή βιοαιθανόλης από τα υπολείμματα τροφών της εξεταζόμενης ξενοδοχειακής μονάδας του Sirios Village. Σε αυτό το σενάριο, παρήχθη επίσης βιοαέριο και οργανικό λίπασμα.

Αυτό το σενάριο καταστρώθηκε με βάση τα εργαστηριακά πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω.

Ως σύσταση των υπολειμμάτων τροφών θεωρήθηκε η μέση σύσταση των τροφοδοσιών που εξετάστηκαν και που παρουσιάστηκε στον Πίνακα Πιο συγκεκριμένα, η υγρασία των

συλλεγόμενων αποβλήτων θεωρήθηκε ίση με 75.9% και η σύσταση ως προς τα δομικά συστατικά ενδιαφέροντος σε ξηρή βάση: κυτταρίνη 14.6, άμυλο 7.7, ελεύθερα σάκχαρα 1.6.

Τρεις κύριες διεργασίες συμπεριλήφθηκαν στο ολοκληρωμένο βιοδιωλιστήριο (Σχήμα 3):

- [1] Ξήρανση
- [2] Παραγωγή βιοαιθανόλης
- [3] Παραγωγή βιοαερίου και βιολιπάσματος μέσω αναερόβιας χώνευσης.

Η περιγραφή αυτών των διαδικασιών παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω.

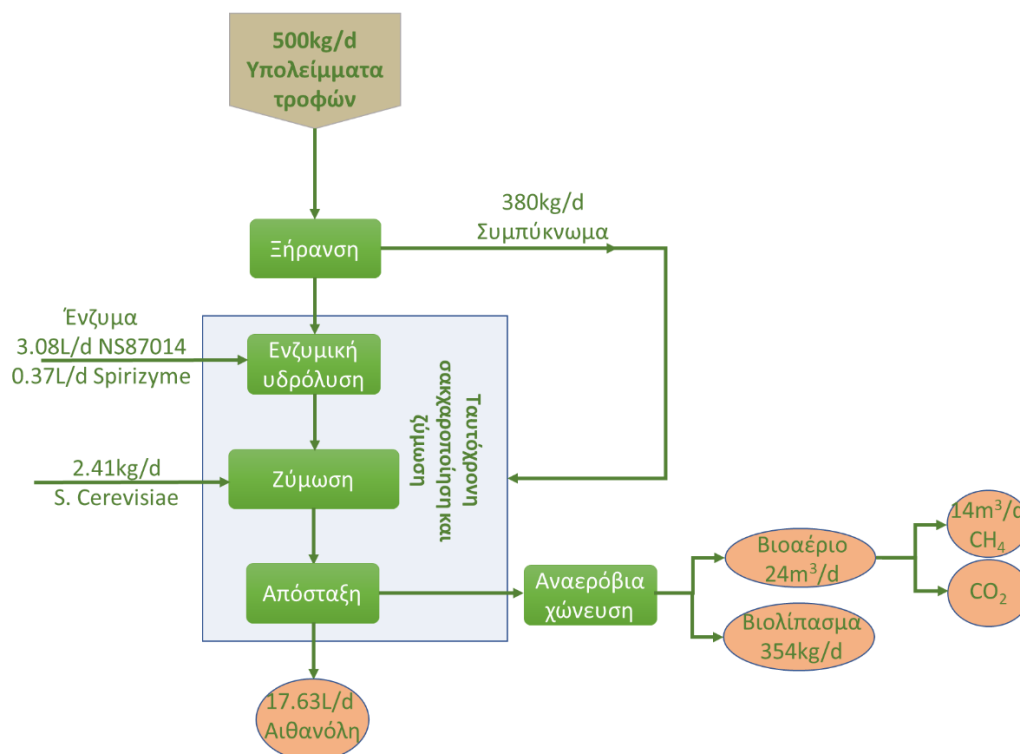
Για την ξήρανση των υπολειμμάτων τροφών της ξενοδοχειακής μονάδας θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικό μοντέλο της εταιρείας GAIA. Τα GAIA GC-600 ή GC-1000 θα μπορούσαν να καλύψουν τις απαιτήσεις της ημερήσιας δυναμικότητας. Ο ξηραντήρας Gaia είναι ένα σύστημα μείωσης του όγκου των οργανικών απορριμμάτων και υπολειμμάτων φαγητού σε ποσοστό που φτάνει μέχρι και το 90%. Γενικά, τα ξηραντήρια Gaia είναι απλά αυτόματα συστήματα ξήρανσης που στηρίζονται στη θέρμανση και τη μηχανική ανάδευση. Εξαιτίας του γεγονότος ότι τα ποσοστά υγρασίας στα οργανικά απορρίμματα και τα υπολείμματα φαγητού είναι πολύ υψηλά (70 – 80%), η μείωση του όγκου και του βάρους επιτυγχάνεται με την εξάτμιση του νερού. Οι υδρατμοί που παράγονται από την θέρμανση αφού περάσουν από σύστημα δύο φίλτρων οδηγούνται προς συμπύκνωση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην υπάρχουν εκπομπές και οσμές παρά μόνο νερό το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως νερό αραίωσης για το επόμενο στάδιο της βιομετατροπής όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα. Το τελικό προϊόν του ξηραντήρα είναι άοσμη, ξηρή αποστειρωμένη βιομάζα που μπορεί να αποθηκευτεί για αρκετές εβδομάδες. Το σύστημα τροφοδοτείται με ηλεκτρική ενέργεια ενώ η θέρμανση είναι δυνατόν να προέρχεται από φυσικό αέριο, πετρέλαιο, ηλεκτρικό ρεύμα ή ακόμα και από ατμό. Οι χρόνοι κατεργασίας όπως επίσης και το κόστος χρήσης ποικίλουν και εξαρτώνται από τον τύπο των απορριμμάτων και την περιεκτικότητα αυτών σε υγρασία. Οι συνήθεις χρόνοι κατεργασίας κυμαίνονται από 7 έως 9 ώρες και η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας από 0.28 έως 9 kW/kg.

Δεδομένης της πλούσιας σύνθεσης των υπολειμμάτων τροφών σε άμυλο και κυτταρίνη αλλά και ελεύθερα σάκχαρα, πραγματοποιείται υδρόλυση των ξηρών υπολειμμάτων τροφών με χρήση ενζυμικών μειγμάτων -κυτταρινάση (NS87014 175μL/g κυτταρίνης) και αμυλάση (Spirizyme Excel 40μL/g αμύλου). Πραγματοποιείται ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση με 2% *Saccharomyces Cerevisiae* σε θερμοκρασία 30 °C για 24 ώρες με φόρτιση στερεού 25%. Θεωρήθηκε απόδοση αιθανόλης 86.6%, υδρόλυση στερεών 63.8% και συγκέντρωση αιθανόλης 37.8g/L σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα. Στο τέλος της ζύμωσης, πραγματοποιείται απόσταξη για την ανάκτηση της αιθανόλης. Το πρώτο απόσταγμα έχει συγκέντρωση αιθανόλης 216.8g/L.

Για το σενάριο που εξετάστηκε, το υπόλειμμα της αλκοολικής ζύμωσης υποβάλλεται σε αναερόβια χώνευση προς παραγωγή βιοαερίου (μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα) και οργανικού λιπάσματος. Υπολογίστηκε η απόδοση μεθανίου με βάση τη σύνθεση του υπολείμματος και το θεωρητικό δυναμικό παραγωγής βιομεθανίου (BMP) λιπών, πρωτεϊνών,

υδατανθράκων, γλυκόζης κ.λπ. (990, 634, 415, 373 mL CH₄/g αντίστοιχα) υποθέτοντας απόδοση της διεργασίας 70% και περιεκτικότητα του βιοαερίου σε μεθάνιο 60%.

Οι εισροές και οι εκροές του ολοκληρωμένου βιοδιυλιστηρίου για όλες τις διεργασίες της μονάδας για το σενάριο που εξετάστηκε παρουσιάζονται στο Εικόνα 71.



Εικόνα 71. Οι λειτουργικές μονάδες και οι εισροές και οι εκροές υλικών σε ένα ολοκληρωμένο απλοποιημένο βιοδιυλιστήριο που παράγει βιοαιθανόλη και μεθάνιο στην ξενοδοχειακή μονάδα Sirios Village.

Στο σενάριο που εξετάστηκε, ημερησίως από τα 500kg υπολειμμάτων τροφών παράγονται 17.63L λίτρα αιθανόλης. Μετά την παραγωγή αιθανόλης, παράγονται 14 m³ μεθανίου και 354 kg βιολιπάσματος (11% στερεά) μέσω αναερόβιας χώνευσης του υπολείμματος που παρέμεινε μετά τον διαχωρισμό της αιθανόλης από το μίγμα ζύμωσης.

Ως συνολική αξιολόγηση της απόδοσης του βιοδιυλιστηρίου, αξιολογήθηκαν οι αποδόσεις μάζας και ενέργειας. Η απόδοση των προϊόντων ως προς τη μάζα είναι ίση με 79.4% w.b. Επιπλέον, η εισροή στην απόδοση των βιοκαυσίμων ισούται με 9.1% w.b.(35.5% d.b.).

Από ενεργειακή άποψη, 280kWh ενέργειας (115 kWh βιοαιθανόλη, 165 kWh μεθάνιο) λαμβάνονται από την ημερήσια μετατροπή 500kg υπολειμμάτων τροφών σε βιοαιθανόλη και βιομεθάνιο.

Σύμφωνα με τους Baramprouti et al., η θερμική αξία των υπολειμμάτων τροφών ανέρχεται σε 4.6kWh/kg ξηρού λαμβάνοντας υπόψη τη στοιχειακή τους σύνθεση. Ως εκ τούτου, η ενεργειακή απόδοση εκφρασμένη ως ενεργειακό περιεχόμενο παραγόμενων βιοκαυσίμων ανά πρώτη ύλη υπολογίστηκε ίση με 50.7%.

Σχετικά με τις ενεργειακές απαιτήσεις της μονάδας επεξεργασίας, πραγματοποιήθηκε ανάλυση κατά τη διεξαγωγή των πιλοτικών δοκιμών για τα τρία κύρια στάδια της διαδικασίας: ξήρανση, ταυτόχρονη διεργασία σακχαροποίησης και ζύμωσης και τελική ανάκτηση της παραγόμενης αιθανόλης μέσω απόσταξης.

Όσον αφορά τη διαδικασία ξήρανσης στο ξηραντήρα GAIA GC-100, η κατανάλωση ενέργειας ανά kg υγρής πρώτης ύλης όπως παραλαμβάνεται είναι 0,66 kWh/kg, ενώ η αντίστοιχη κατανάλωση ανά kg ξηρής πρώτης ύλης ανέρχεται σε 2,46 kWh/kg. Για τις ανάγκες της μελέτης περίπτωσης της ξενοδοχειακής μονάδας θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί εναλλακτικό μοντέλο της ίδιας εταιρείας (GAIA GC-600 ή GC-1000).

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας βιομετατροπής, η ενέργεια καταναλώνεται για σκοπούς θέρμανσης και ανάμειξης. Οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν κατά τις πιλοτικές δοκιμές SSF παρουσιάζονται στον Πίνακα 61.

Πίνακας 61. Συνθήκες θέρμανσης και ανάμειξης που εφαρμόστηκαν κατά τη διάρκεια πιλοτικών δοκιμών SSF

| Χρόνος (h) | Συνθήκες | | |
|------------|------------------|----------------------|--------------------------|
| | Θερμοκρασία (°C) | Βαθμός Ανάδευσης (%) | Χρόνος Ανάδευσης (min/h) |
| 0 - 8 | 35 | 35 | 40 |
| 9 - 24 | 35 | 20 | 25 |

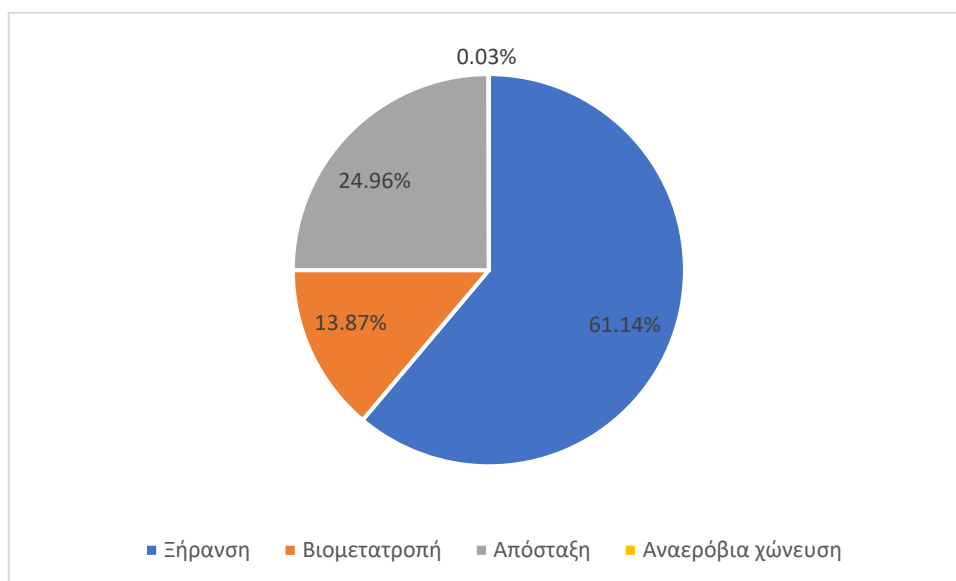
Τα χρονικά διαστήματα 0-8h, 9-24h ορίζονται με βάση το γεγονός ότι στις περισσότερες περιπτώσεις την 8η ώρα του πειράματος παρατηρείται η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης. Έτσι, η κατανάλωση ενέργειας αναλύεται σε 0,24kWh/kg ξηρής πρώτης ύλης για το χρονικό διάστημα 0-8h και 0,44kWh/kg ξηρής πρώτης ύλης για το 9-24h. Η συνολική κατανάλωση ενέργειας για τη διαδικασία βιομετατροπής κάθε δοκιμής μετρήθηκε ίση με 14,89±4,66 kWh.

Όσον αφορά την απόσταξη, η κατανάλωση ενέργειας θα μπορούσε να αποδοθεί κυρίως στη θέρμανση (~70°C), στην ανάδευση (40min/h, ρυθμός ανάδευσης 40%) και στη λειτουργία της αντλίας κενού (0,2kW). Η μέση κατανάλωση ενέργειας για την απόσταξη ήταν 26,71 ± 4,67 kWh για τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν ή 12,74±2,23 kWh/L αιθανόλης. Το παραγόμενο διάλυμα αιθανόλης αφυδατώνεται περαιτέρω με πρόσθετα στάδια απόσταξης και καθαρισμό ζεόλιθου αλλά αυτές οι διεργασίες πραγματοποιήθηκαν σε συσκευές εργαστηριακής κλίμακας και έτσι η κατανάλωση ενέργειας δεν περιλαμβάνεται στη συνολική κατανάλωση ενέργειας απόσταξης.

Συνοψίζοντας, η μέση συνολική κατανάλωση ενέργειας της βελτιστοποιημένης διεργασίας επεξεργασίας βιοαποβλήτων που διαχωρίζονται στην πηγή είναι 4,26± 0,26 kWh ανά kg ξηρής πρώτης ύλης ή περίπου 0,85 kWh ανά kg υγρής πρώτης ύλης όπως παραλαμβάνεται ή 31,41± 4,06 kWh ανά λίτρο παραγόμενης αιθανόλης.

Για τη μονάδα επεξεργασίας υπολειμμάτων τροφών που σχεδιάστηκε, υπολογίστηκε ότι η ημερήσια κατανάλωση ενέργειας ανέρχεται σε 425kWh/d εκ των οποίων 260 kWh/d απαιτούνται για την ξήρανση των βιοαποβλήτων, 59 kWh/d για τη βιομετατροπή, 106 kWh/d για την απόσταξη της αιθανόλης και 1 kWh/d για την αναερόβια χώνευση. Σχηματικά αυτή η κατανάλωση παρουσιάζεται στο Εικόνα 72. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η υψηλή συνεισφορά της ξήρανσης στη συνολική κατανάλωση ενέργειας οφείλεται στην ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται από τον ξηραντήρα GAIA.

Εναλλακτικά, προκειμένου να μειωθεί σημαντικά η κατανάλωση ενέργειας, ένας περιστροφικός ξηραντήρας τυμπάνου με καυστήρα βιομάζας θα μπορούσε να ενσωματωθεί στο σχήμα επεξεργασίας, ο οποίος θα χρειαζόταν να καταναλώνει περίπου 120 kg βιομάζας ανά τόνο υγρής πρώτης ύλης.



Εικόνα 72. Κλασματοποίηση της κατανάλωσης ενέργειας στα στάδια της διαδικασίας

10. Συμπεράσματα - Προτάσεις

Υπόστρωμα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν τα διατροφικά οικιακά απόβλητα ως υπόστρωμα για την παραγωγή βιοαιθανόλης σε πιλοτική κλίμακα. Όσον αφορά την τροφοδοσία αξίζει να σημειωθεί ότι φάνηκε πως η εποχικότητα δεν την επηρεάζει και έτσι τα απόβλητα τροφίμων μπορούν να χρησιμοποιούνται κατά την διάρκεια όλου του χρόνου ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοκαυσίμων με επαναλήψιμα αποτελέσματα. Ωστόσο, οι διατροφικές συνήθειες των πολιτών επηρεάζουν τη σύσταση του υποστρώματος. Συνεπώς, χώρες οι οποίες έχουν χαμηλή κατανάλωση σε υδατάνθρακες (κυρίως η κυτταρίνη και το άμυλο ενδιαφέρουν άμεσα τους συγκεκριμένους πειραματικούς σκοπούς) πιθανόν να μην μπορούν να οδηγήσουν σε μία βιώσιμη εγκατάσταση ενός τέτοιου συστήματος. Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι τα διατροφικά οικιακά απόβλητα ως υπόστρωμα οδηγούν σε πολύ υψηλές αποδόσεις όσον αφορά την παραγωγή βιοκαυσίμου και στη συγκεκριμένη περίπτωση βιοαιθανόλης. Τέλος, να σημειωθεί πως κάθε τροφοδοσία περιείχε έλαια και λίπη και χρησιμοποιήθηκε στην πιλοτική μονάδα ως έχει. Σε βιομηχανικό επίπεδο θα μπορούσαν τα έλαια να αφαιρούνται πριν την βιομετατροπή και να οδηγούνται προς την παραγωγή βιοντήζελ. Έτσι, η διαδικασία θα μπορούσε να είναι περισσότερο βιώσιμη οικονομικά και οι αποδόσεις αιθανόλης υψηλότερες.

Πιλοτική Μονάδα

Η πιλοτική μονάδα ανταποκρίθηκε στις απαιτήσεις της επεξεργασίας των ξηρών διατροφικών οικιακών αποβλήτων στις συνθήκες που μελετήθηκαν και τα αποτελέσματα κρίθηκαν επαναλήψιμα και πολύ υψηλά. Η διάσπαση του αμύλου και της κυτταρίνης ήταν πάρα πολύ υψηλή ($95,82 \pm 1,23\%$ για το άμυλο και $76,66 \pm 4,52\%$ για την κυτταρίνη), και πολλές φορές υψηλότερη από τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Όσον αφορά τις λειτουργικές συνθήκες της πιλοτικής μονάδας χρησιμοποιήθηκαν οι βέλτιστες με βάση προηγούμενη ερευνητική δουλειά του εργαστηρίου. Αυτό αφορά τόσο στα είδη όσο και στις δοσολογίες των ενζύμων. Επίσης, η θερμοκρασία του βιοαντιδραστήρα ήταν σταθερή στους $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, μία τιμή αρκετά χαμηλή με βάση την βιβλιογραφία, όπου η συνήθης θερμοκρασία είναι $35 - 42\text{ }^{\circ}\text{C}$. Αναφορικά με το pH, η τιμή του επιλέχθηκε να είναι περίπου ίση με 5, κοντά στο βέλτιστο εύρος λειτουργίας των ενζύμων που προτείνεται από την *Novozymes*. Επιπλέον με την επιλογή αυτής της τιμής δεν χρειαζόταν ρύθμιση του pH, άρα επιπλέον προσθήκη χημικών και επομένως κόστους.

Επιπροσθέτως, αξίζει να αναφερθεί ότι είναι πολύ σημαντικό να εντοπίζεται η χρονική περίοδος εντός της οποίας εμφανίζεται η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης, διότι από ένα χρονικό σημείο και έπειτα η συγκέντρωση αυτή ελαττώνεται και αυτό οδηγεί σε πιο κοστοβόρα απόσταξη.

Ενέργεια

Κατά μέσο όρο σε κάθε μία δοκιμή, η ενέργεια που απαιτήθηκε κατά την ξήρανση ήταν 61,5 kWh, κατά την βιομετατροπή στην πιλοτική μονάδα 17 kWh και κατά την απόσταξη 33,2 kWh. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η πιο κοστοβόρα διαδικασία ήταν η ξήρανση. Βέβαια οι ενέργειες που αναφέρθηκαν αναφέρονται στον εργαστηριακό εξοπλισμό και τις συνθήκες του εργαστήριου και απαιτούν περαιτέρω μελέτη. Ακόμα, ενεργειακή ολοκλήρωση της μονάδας θα προσφέρει μια ακόμα καλύτερη εικόνα των ενεργειακών αναγκών και απωλειών.

Βιοαιθανόλη

Σύμφωνα με τις φυσικοχημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν για την ποιότητα της βιοαιθανόλης που παράχθηκε κατά τις δοκιμές της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας προέκυψε ότι αυτή είχε υψηλή ποιότητα. Μέσω πολλαπλών αποστάξεων και με τη χρήση ζεόλιθου η καθαρότητα της βιοαιθανόλης έφτασε το 99,55% v/v, οπότε σύμφωνα με τις προδιαγραφές που ορίζονται στο EN 15376:2012 αποτελεί βιοκαύσιμο υψηλής καθαρότητας. Τέλος, η παραγόμενη βιοαιθανόλη χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή βιοκαυσίμου E10 (βενζίνη αναφοράς + 10% βιοαιθανόλη) που ήταν σύμφωνο με τις προδιαγραφές της αμόλυβδης βενζίνης 95 RON σύμφωνα με το EN 228:2012. Η μόνη παράμετρος που απαιτεί βελτίωση είναι η υγρασία (από 0,45% να φτάσει το 0,30%).

Μελέτη περίπτωσης

Τα αποτελέσματα των πιλοτικών εφαρμογών χρησιμοποιήθηκαν για το σχεδιασμό μιας μονάδας αξιοποίησης των διατροφικών υπολειμμάτων της ξενοδοχειακής μονάδας, Sirios Village, στα Χανιά Κρήτης αναδεικνύοντας την προοπτική εφαρμογής τέτοιων σχεδίων ακόμα και σε μονάδες εστίασης.

Συμπερασματικά, η χρήση πραγματικών βιοαποβλήτων που διαχωρίζονται στην πηγή σε πιλοτική κλίμακα αποτελεί κρίσιμο στάδιο για την ανάπτυξη μιας τεχνολογίας διαχείρισης αποβλήτων που προωθεί την παραγωγή ανανεώσιμων υγρών καυσίμων για εμπορικές εφαρμογές. Σύμφωνα με τη στατιστική ανάλυση, αποδείχθηκε ότι οι διακυμάνσεις στα συστατικά των βιοαποβλήτων δεν ήταν στατιστικά σημαντικές. Η απόδοση της παραγωγής αιθανόλης και η αποικοδόμηση των δομικών πολυσακχαριτών που επιτεύχθηκε είναι πολύ ελπιδοφόρα για τη βιωσιμότητα της διεργασίας. Με εφαρμογή απόσταξης εργαστηριακής κλίμακας και με τη βοήθεια ειδικών μοριακών κόσκινων επιτεύχθηκε καθαρότητα αιθανόλης 99,55%. Παρόλο που η διαδικασία έχει επικυρωθεί τεχνικά, υπάρχουν ακόμη πολλές προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν σε επίπεδο τεχνικό, οικονομικό και κοινωνικό.

Καταλήγοντας, ωφέλιμο θα ήταν να διερευνηθούν τρόποι για τη μείωση του ενεργειακού κόστους της συνολικής διεργασίας. Πιθανώς, θα μπορούσε να μειωθεί ο χρόνος της ξήρανσης των διατροφικών οικιακών αποβλήτων, πράγμα το οποίο θα οδηγούσε οδηγεί βεβαίως στην αύξηση της υγρασίας. Ακόμα, θα ήταν ωφέλιμο να εμπλουτίζονται τα απόβλητα τροφίμων με κάποια άλλη τροφοδοσία που έχει υψηλή περιεκτικότητα σε άμυλο ή/και κυτταρίνη ώστε η τελική συγκέντρωση της αιθανόλης που παράγεται να είναι μεγαλύτερη και επομένως θα διευκολύνεται η διαδικασία της απόσταξης και άρα θα είναι μικρότερο το ενεργειακό κόστος.

11. Βιβλιογραφία

- Aditiya, H. B., Mahlia, T. M. I., Chong, W. T., Nur, H., & Sebayang, A. H. (2016). Second generation bioethanol production: A critical review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 66, pp. 631–653).
- Alcohol, E., Alcohol, A., & Alcohol, D. (2014). *Ethanol*. 1–21.
- Alzeer, J., & Abou Hadeed, K. (2016). Ethanol and its Halal status in food industries. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 58, pp. 14–20).
- Amarasekara, A.S. (2014) (Ed.) *Handbook of Cellulosic Ethanol*, 1st ed.; Scrivener Publishing: Beverly, MA, USA, pp. 284–287, 482, ISBN 978-1-118-23300-9
- Awogbemi, O., Von Kallon, D. V., Onuh, E. I., & Aigbodion, V. S. (2021). An overview of the classification, production and utilization of biofuels for internal combustion engine applications. *Energies*, 14(18), 1–42.
- Backhaus, A. A. (1930). Ethyl Alcohol. *Industrial and Engineering Chemistry*, 22(11), 1151–1153.
- Balat, M., Balat, H. (2008). Progress in Bioethanol Processing. In *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 551-573.
- Balat M., Balat H. and Oz C. (2008). *Prog. Energy Combust. Sci.*, 34, 551–573.
- Balat, M. (2011). Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. In *Energy Conversion and Management* (Vol. 52, Issue 2, pp. 858–875).
- Baras, J., Gacesa, S., & Pejin, D. (2002). Ethanol is a strategic raw material. *Hemijaska Industrija*, 56(3), 89–104.
- Basha SA, Gopal KR, Jebaraj S. (2009) A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renew Sustain Energy Rev*, 13:1628–34.
- Binod P, Sindhu R, Singhanian RR, Vikram S, Devi L, Na- galakshmi S, et al. (2010). Bioethanol production from rice straw: An overview. *Bioresour Technol.*, 101(13), 4767–74
- Bozym, M., Florczak, I., Zdanowska, P., Wojdalski, J., & Klimkiewicz, M. (2015). An analysis of metal concentrations in food wastes for biogas production. *Renewable Energy*, 77(4), 467–472.
- Branco, R. H. R., Serafim, L. S., & Xavier, A. M. R. B. (2019). Second generation bioethanol production: On the use of pulp and paper industry wastes as feedstock. *Fermentation*, 5(1), 1–30.
- Brief, P., & Platform, P. L. (2020). Sustainable waste management in a circular economy Environment and resource efficiency. March.
- Bringezu, S. (Ed.). (2009). *Towards sustainable production and use of resources: assessing biofuels*. UNEP/Earthprint.

- Bušić, A., Mardetko, N., Kundas, S., Morzak, G., Belskaya, H., Šantek, M. I., Komes, D., Novak, S., & Šantek, B. (2018). Bioethanol production from renewable raw materials and its separation and purification: A review. *Food Technology and Biotechnology*, 56(3), 289–311.
- Cardona Alzate CA, Sanchez Toro OJ. (2006). Energy consumption analysis of integrated flow sheets for production of fuel ethanol from ligno-cellulosic biomass. *Energy*, 31:2447–59.
- Carrquiry M.A., X. Du, Timilsina G.R. (2011) Second generation biofuels: Economics and policies, *Energy policy* 39 (7) 4222–4234.
- Cherubini F, Strømman AH. (2011). Principles of biorefining. In: Pandey A, Larroche C, Ricke SC, Dussap CG, Gnansounou E, editors. *Biofuels – Alternative feedstocks and conversion processes*. Oxford, UK: Academic Press., pp 3–24.
- Choudhary, J., Singh, S., Nain, L. (2016). Thermotolerant fermenting yeasts for simultaneous saccharification fermentation of lignocellulosic biomass. *Electron. J. Biotechnol.*, 21, 82–92.
- Chua, S.Y., Goh, C.M.H., Tan, Y.H., Mubarak, N.M., Kansedo, J., Khalid, M., Walvekar, R., Abdullah, E. (2020). Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste—A review. *J. Ind. Eng. Chem.*, 81, 41–60.
- Campo, I., Alegría, I., Zazpe, M., Echeverría, M., & Echeverría, I. (2006). Diluted acid hydrolysis pretreatment of agri-food wastes for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, 24(3), 214–221
- Demain, A.L., Báez-Vásquez, M.A. (2013) Biofuels of the present and the future. In *New and Future Developments in Catalysis*; Suib, S.L., Ed.; Elsevier: Oxford, UK, pp. 325–364.
- Demirbas MF, Balat M, Balat H. (2009) Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. *Energy Convers Manage*, 50, 1746–60.
- Demirbas, F., H., Balat, M., Balat, H. (2011). Biowastes-to-biofuels, *Energy Conversion and Management*, 52, 1815-1828.
- ePure. (2020). Overview of biofuels policies and markets across the EU-27 and the UK. November, 70.
- Galbe, M., Wallberg, O., Zacchi, G. (2013). Cellulosic bioethanol production. In *Separation and Purification Technologies in Biorefineries*, 1st ed.; Ramaswamy, S., Huang, H.-J., Ramarao, B.V., Eds.; John Wiley & Sons Inc.: West Sussex, UK, pp. 490–493, ISBN 978-0-470-97796-5
- Ge, J., You, T., Yang, X., & Ping, W. (2012). Fermentation of pretreated corncob hemicellulose hydrolysate to ethanol by *Candida shehatae* and *Saccharomyces cerevisiae*. *African Journal of Biotechnology*, 11(103).
- Gupta, V.K., Kubicek, C.P., Berrin, J.-G., Wilson, D.W., Couturier, M., Berlin, A., Filho, E.X.F., Ezeji, T. (2016). Fungal enzymes for bio-products from sustainable and waste biomass. *Trends Biochem. Sci.*, 41, 633–645.
- Hafid, H. S., Nor 'Aini, A. R., Mokhtar, M. N., Talib, A. T., Baharuddin, A. S., & Umi Kalsom, M. S. (2017). Over production of fermentable sugar for bioethanol production from

- carbohydrate-rich Malaysian food waste via sequential acid-enzymatic hydrolysis pretreatment. *Waste Management*, 67.
- Hay, J.X.W., Wu, T.Y., B.J. Ng, Juan J.C., Jahim J. Md., Reusing pulp and paper mill effluent as a bioresource to produce biohydrogen through ultrasonicated *Rhodobacter sphaeroides*, *Energy Convers. Manage.* 113 (2016) 273–280.
- Horisawa, S., Ando, H., Ariga, O., Sakuma, Y. (2015). Direct ethanol production from cellulosic materials by consolidated biological processing using the wood rot fungus *Schizophyllum commune*. *Bioresour. Technol.*, 197, 37–41.
- Hussain, A., Arif, S.M., Aslam, M. (2017). Emerging renewable and sustainable energy technologies: State of the art. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 71, 12–28. [CrossRef]
- IPCC (2007a), *Climate change 2007: the physical science basis, Contribution of working group 1 to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, ed. S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor and H. L. Miller, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jacobus P.H. van Wyk (2001). Biotechnology and utilization of biowaste as a resource for bioproduct development. *TRENDS in Biotechnology*, Vol 19, No 5.
- Jarunglumert, T., Bampenrat, A., Sukkathanyawat, H., & Prommuak, C. (2021). Enhanced energy recovery from food waste by co-production of bioethanol and biomethane process. *Fermentation*, 7(4), 1–12.
- Jobling S. (2004). Improving starch for food and industrial applications. *Curr Opin Plant Biol.*, 7(2):210–8.
- Kaltschmitt M, Hartmann H. (2001). *Energie aus Biomasse e Grundlagen, Techniken und Verfahren*. New York: Springer Verlag Berlin, Heidelberg.
- Kamei, I., Hirota, Y., Mori, T., Hirai, H., Meguro, S., Kondo, R. (2012). Direct ethanol production from cellulosic materials by the hypersaline-tolerant white-rot fungus *Phlebia* sp. MG-60. *Bioresour. Technol.*, 112, 137–142
- Kammen, D. M., Kapadia, K., Fripp, M. (2004) “Putting Renewables to Work: How Many Jobs Can the Clean Energy Industry Generate?”, Report of the Renewable and appropriate Energy Laboratory, University of California Berkeley.
- Kamzon, M.A., Abderafi, S., Bounahmidi, T. (2016). Promising bioethanol processes for developing a biorefinery in the Moroccan sugar industry. *Int. J. Hydrog Energy*, 41, 20880–20896.
- Kennes, D., Abubackar, H.N., Diaz, M., Veiga, M.C., Kennes, C. (2016). Bioethanol production from biomass: Carbohydrate vs. syngas fermentation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 91, 304–317.
- Kim, D. (2018). Physico-chemical conversion of lignocellulose: Inhibitor effects and detoxification strategies: A mini review. *Molecules*, 23, 309
- Konti, A., Kekos, D., & Mamma, D. (2020). Life cycle analysis of the bioethanol production from food waste—A review. *Energies*, 13(19), 1–14.

- Kuila, A., Sharma, V., Garlapati, V.K., Singh, A., Roy, L., Banerjee, R. (2016). Present status on enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass for bioethanol production. In *Advances in Biofeedstocks and Biofuels*, 1st ed.; Singh, L.K., Chaudhary, G., Eds.; Scrivener Publishing: Beverly, MA, USA, Volume 1, p. 87, ISBN 978-1-119-11725-4.
- Kumar K., Ghosh S., Angelidaki I., Holdt S.L., Karakashev D.B., Morales M.A., Das D. (2016) Recent developments on biofuels production from microalgae and macroalgae, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 65, 235–249.
- Lee S, Speight JG, Loyalka SK (2007). editors. *Handbook of alternative fuel technologies*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- Lin, Y., Zhang, W., Li, C., Sakakibara, K., Tanaka, S., & Kong, H. (2014). Factors affecting ethanol fermentation using *Saccharomyces cerevisiae* BY4742. *Biomass and Bioenergy*, 47, 395–401.
- Ling KC. (2008). *Whey to ethanol: A biofuel role for dairy cooperatives?* USDA Rural Development: Research Report 214.
- Linoj KNV, Dhavala P, Goswami A, Maithel S. (2006). Liquid biofuels in South Asia: Resources and technologies. *Asian Biotechnol Develop Rev.*, 8(2):31–49.
- Luque, R., Herrero-Davila, L., Campelo, J. M., Clark, J. H., Hidalgo, J. M., Luna, D., Marinas, J. M., & Romero, A. A. (2008). Biofuels: A technological perspective. *Energy and Environmental Science*, 1(5), 542–564.
- Mandley, S., Daioglou, V., Junginger, H., van Vuuren, D., Wicke (2020). B. EU bioenergy development to 2050. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 127, 109858.
- Moriarty, P., Yan, X., Wang, S.J. (2019) Liquid biofuels: Not a long-term transport solution. *Energy Procedia*, 158, 3265–3270.
- Mousdale DM (2008). *Biofuels: Biotechnology, chemistry and sustainable development*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- No, B., & Complex, C. G. O. (n.d.). *National Policy on Biofuels*. 14, 1–18.
- Olofsson, K., Bertilsson, M., & Lidén, G. (2008). A short review on SSF - An interesting process option for ethanol production from lignocellulosic feedstocks. *Biotechnology for Biofuels*, 1, 1–14.
- Pariante, S., Tanchoux, N., Fajula, F., Centi, G., & Perathoner, S. (2007). Bioethanol: Production and Pathways for Upgrading and Valorization. *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production*, 183–207.
- Pimentel D. and T. W. Patzek (2005). *Nat. Resour. Res.*, 14, 65–76.
- Priya, Deora, P. S., Verma, Y., Muhal, R. A., Goswami, C., & Singh, T. (2022). Biofuels: An alternative to conventional fuel and energy source. *Materials Today: Proceedings*, 48(xxxx), 1178–1184.
- Rajak, R.C., Jacob, S., Kim, B.S. (2020) A holistic zero waste biorefinery approach for macroalgal biomass utilization: A review. *Sci. Total Environ.* 716, 137067.

- Report, T., Assessments, C., Commodity, O. F., Issues, T., By, M., Staff, U., Necessarily, N. O. T., Of, S., & Government, O. U. S. (2021). Report Name : Biofuel Mandates in the EU by Member State and United Kingdom - 2021.
- Růžičková, J., Raclavská, H., Kucbel, M., Grobelak, A., Šafář, M., Raclavský, K., Švédová, B., Juchelková, D., & Moustakas, K. (2021). The potential environmental risks of the utilization of composts from household food waste. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(19), 24663–24679.
- Schubert C. (2006). Can biofuels finally take center stage? *Nat Bio- technol.*, 24, 777–84.
- Sebayang, A.H., Masjuki, H.H., Ong, H.C., Dharma, S., Silitonga, A.S., Mahlia, T.M.I., Aditiya, H.B. (2016). A perspective on bioethanol production from biomass as alternative fuel for spark ignition engine. *RSC Adv.*, 6, 14964–14992.
- Senatore, A., Dalena, F., Sola, A., Marino, A., Valletta, V., Basile, A. (2019) First-generation feedstock for bioenergy production. In *Second and Third Generation of Feedstocks*; Basile, A., Dalena, F., Eds.; Elsevier: London, UK, pp. 35–57.
- Senthilkumar V, Gunasekaran P. (2009). Bioethanol from biomass production of ethanol from molasses. In: Pandey A, editor. *Handbook of plant-based biofuels*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, pp. 73–86
- Shahid, E. M., Jamal, Y. (2011). Production of biodiesel_ A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 4732-4745.
- Silveira, M.H.L., Morais, A.R.C., da Costa Lopes, A.M., Oleksyszyn, D.N., Bogel-Łukasik, R., Andreus, J., Pereira Ramos, L. (2015). Current pretreatment technologies for the development of cellulosic ethanol and biorefineries. *ChemSusChem*, 8, 3366–3390.
- Sinha S, Agarwal AK, Garg S. (2008). Biodiesel development from rice bran oil: transesterification process optimization and fuel characterization. *Energy Conver Manage*, 49(5), 1248–57.
- Solomon BD, Barnes JR, Halvorsen KE. (2007). Grain and cellulosic ethanol: History, economics, and energy policy. *Biomass Bi- oenergy.*, 31(6):416–25.
- Sotiropoulos, A., Vourka, I., Erotokritou, A., Novakovic, J., Panaretou, V., Vakalis, S., Thanos, T., Moustakas, K., & Malamis, D. (2016). Combination of decentralized waste drying and SSF techniques for household biowaste minimization and ethanol production. In *Waste Management (Vol. 52, pp. 353–359)*.
- Sun, S., Sun, S., Cao, X., Sun, R. (2016). The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. *Bioresour. Technol.*, 199, 49–58.
- Sustainable biofuels: prospects and challenges, The Royal Society, 2008, ISBN 978 0 85403 662 2.
- Szyszlak-Bargłowicz J, Piekarski W. (2009). Content of chosen heavy metals in biomass of virginia fanpetals (*Sida hermaphrodita rusby*). *Environ Nat Resour Prot*, 40:357e64.
- Tabak J. (2009). *Biofuels*. New York, NY, USA: Infobase Publishing.
- Tomás-Pejó E, Alvira P, Ballesteros M, Negro MJ. (2011). Pretreatment technologies for

- lignocellulose-to-bioethanol conversion. In: Pandey A, Larroche C, Ricke SC, Dussap CG, Gnansounou E, editors. *Biofuels – Alternative feedstocks and conversion processes*. Oxford, UK: Academic Press, pp. 149–76.
- Volynets, B., Ein-Mozaffari, F., Dahman, Y. (2017) Biomass processing into ethanol: Pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing. *Green Process. Synth.*, 6, 1–22.
- Weiland, P. (2010). Biogas production: Current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(4), 849–860.
- Ximenes, E., Kim, Y., Ladisch, M.R. (2013). Biological conversion of plants to fuels and chemicals and the effects of inhibitors. In *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals: Wyman/Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*, 1st ed.; Wyman, C.E., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, p. 49, ISBN 978-0-470-97583-1.
- Zabed, H., Sahu, J.N., Suely, A., Boyce, A.N., Faruq, G. (2017). Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 71, 475–501.
- Zabed H.M., Akter S., Yun J., Zhang G., Awad F.N., Qi X., Sahu J.N. (2019) Recent advances in biological pretreatment of microalgae and lignocellulosic biomass for biofuel production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 105, 105–128.
- Ziolkowska, J.R. (2018). Introduction to biofuels and potentials of nanotechnology. In *Green Nanotechnology for Biofuel Production; Biofuel and Biorefinery Technologies*; Srivastava, N., Srivastava, M., Pandey, H., Mishra, P.K., Ramteke, P.W., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, pp. 1–15.

σ