

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Χημικών Επιστημών
Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας



Διπλωματική Εργασία

Παραγωγή βιοαιθανόλης από απόβλητα με υψηλή
περιεκτικότητα αμύλου

Βασίλειος-Δημήτριος Φελέκης

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Κωνσταντίνα Κόλλια

Αθήνα, Φεβρουάριος 2023

*Στους γονείς μου
Μαριλένα και Νίκο και
στον αδερφό μου Γιώργο*

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη της κυρίας Κόλλια Κωνσταντίνας, καθηγήτριας του Ε.Μ.Π.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κυρία Κόλλια, για την εμπιστοσύνη της στην ανάθεση του θέματος της παρούσας έρευνας και για την υποστήριξη της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της, ενώ δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τη Χρυσάνθη Σταυράκη, μέλος του προσωπικού του εργαστηρίου, για την πολύτιμη βοήθεια, την επιστημονική καθοδήγηση, την κατανόηση και την υποστήριξη της από την αρχή μέχρι το τέλος της προσπάθειας μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στις Έλλη - Μαρία Μπαραμπούτη και Σοφία Μάη, ΕΔΠΠ του Ε.Μ.Π. για τη σημαντική βοήθεια, τις χρήσιμες συμβουλές τους, και για την εμπιστοσύνη τους στο πρόσωπο μου, στα μέλη του επιστημονικού προσωπικού του εργαστηρίου Κωσταντίνο Πασσάδη και Διογένη Χριστιανίδη για τις συζητήσεις, την αρωγή και τη βοήθειά τους, καθώς και στη Νικολέτα Κοντογιάννη για την πολυεπίπεδη στήριξη και έμπνευση σε επιστημονικά -και όχι μόνο- ζητήματα.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τη Δανάη μου, που ήταν δίπλα μου σε όλη μου την προσπάθεια με τον μοναδικό της τρόπο, την Μαρίνα για την κοινή μας ακαδημαϊκή πορεία μέχρι εδώ, αλλά και όλους μου τους φίλους που στιγμάτισαν και έδωσαν νόημα στην ακαδημαϊκή μου πορεία από την πρώτη μέχρι και την τελευταία μέρα της.

Περίληψη

Ο συνεχώς αυξανόμενος πληθυσμός έχει συμβάλει στη σημαντική αύξηση της παραγωγής τροφίμων και γεωργικών προϊόντων και στην ταχεία εκβιομηχάνιση, η οποία αναμένεται ότι συνοδεύεται από τεράστιους όγκους βιομηχανικών αποβλήτων που προκαλούν υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Η πατάτα είναι η τέταρτη κύρια καλλιέργεια που καταναλώνεται παγκοσμίως. Ωστόσο, οι βιομηχανίες πατάτας παράγουν τεράστιες ποσότητες αποβλήτων. Περίπου 0,16 τόνοι στερεών αποβλήτων παράγονται ανά τόνο επεξεργασμένης πατάτας. Για παράδειγμα, μια βιομηχανία πατατών περιλαμβάνει απόβλητα από το ξεφλούδισμα (φλούδα πατάτας), από τη διαλογή (κομμάτια πατάτας), από την κοπή (φέτες πατάτας και άμυλο) και από το τηγάνισμα (τσιπς κακής ποιότητας). Αυτά τα υποστρώματα αποτελούνται από υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια και λιγνοκυτταρινικές ουσίες. Λόγω της σύνθεσής τους, αυτά τα απόβλητα μπορούν να θεωρηθούν ως πιθανή πρώτη ύλη για προηγμένες εφαρμογές στους τομείς της επεξεργασίας τροφίμων, της φαρμακευτικής και της βιοσύνθεσης, οι οποίες αυξάνουν το ενδιαφέρον της αξιοποίησής τους για την παραγωγή βιοπροϊόντων προστιθέμενης αξίας. Η μετατροπή αυτών των πρώτων υλών σε βιοκαύσιμα θα ήταν μια βιώσιμη λύση για την παραγωγή εναλλακτικών πηγών ενέργειας με ταυτόχρονη μείωση των εκπομπών ρυπογόνων αερίων. Η βιοαιθανόλη θεωρείται ένα από τα πιο πολλά υποσχόμενα ανανεώσιμα καύσιμα και μπορεί να παραχθεί από μικροοργανισμούς μέσω της ζύμωσης αυτών των αποβλήτων.

Η παρούσα μελέτη επικεντρώθηκε στην παραγωγή βιοαιθανόλης από απόβλητα επεξεργασίας πατάτας, με στόχο την αποδόμησή της και την αξιοποίησή της. Τέσσερις ροές στερεών αποβλήτων (φλούδες πατάτας, κομμάτια και φέτες πατάτας, άμυλο και πατατάκια) προμηθεύτηκαν από την *Tsakiris S.A., Coca-Cola 3E, Ελλάδα* και παραδόθηκαν στη Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η μετατροπή αμυλούχου και λιγνοκυτταρινικού υλικού σε βιοαιθανόλη περιλαμβάνει, συνήθως, τρία κύρια στάδια: προεπεξεργασία, ενζυμική υδρόλυση και ζύμωση. Μερικά από αυτά τα βήματα έχουν εφαρμοστεί ταυτόχρονα, με αποτέλεσμα υψηλές αποδόσεις αιθανόλης (Simultaneous Saccharification Fermentation, SSF), κάτι το οποίο έχει αναδειχθεί ως πιο αποτελεσματική μέθοδος για την παραγωγή βιοαιθανόλης σε σύγκριση με τη συμβατική χωριστή υδρόλυση και ζύμωση (SHF). Λόγω των διαφορών στη χημική σύνθεση και στα δομικά χαρακτηριστικά, η αναγκαιότητα της προεπεξεργασίας εξαρτάται από την πρώτη ύλη. Επομένως, αρχικά κάθε υπόστρωμα χαρακτηρίστηκε για να προσδιοριστεί η σύνθεσή του. Τα κρίσιμα χαρακτηριστικά, που καθόρισαν την πορεία της διεργασίας ήταν η περιεκτικότητα σε άμυλο και το ποσοστό περιεχόμενης κυτταρίνης. Πιο συγκεκριμένα, τα κομμάτια πατάτας, περιέχουν 62,5% άμυλο, το νωπό απόβλητο αμύλου περιέχει 83,4% άμυλο, τα πατατάκια αποτελούνται κατά 51,0% από άμυλο και η φλούδα πατάτας αποτελείται κατά 17,3% από άμυλο και 18,9% από κυτταρίνη.

Αρχικά ερευνήθηκε η προεπεξεργασία που απαιτεί κάθε υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, η βέλτιστη προεπεξεργασία για τις φλούδες πατάτας ήταν η αλκαλική για την απομάκρυνση της λιγνίνης η οποία έδωσε συγκέντρωση βιοαιθανόλης στο τελικό υγρό $9,5 \pm 0,4$ g/L, με αντίστοιχη απόδοση $87,8 \pm 3,8$ %, όταν οι ξηρές φλούδες πατάτας

υποβλήθηκαν σε προεπεξεργασία με 1% w/v NaOH για 6 ώρες στους 50°C, με φορτίο στερεού 5%w/w και στη συνέχεια το περιεχόμενο άμυλο υδρολύθηκε με 40 μL_{SpirizymeExcelXHS} /g_{αμύλου} και η κυτταρίνη υδρολύθηκε με 175 μL_{NS87014}/g_{κυτταρίνης} και τελικά ζυμώθηκαν με 2% *S. Cerevisiae* για 48 ώρες στους 35°C.

Επιπλέον, η υδροθερμική προεπεξεργασία σε αποστειρωτή επαληθεύτηκε ως ένας αποτελεσματικός τρόπος για την προεπεξεργασία των κομματιών πατάτας. Ως εκ τούτου, τα νωπά κομμάτια πατάτας, με 20% φορτίο στερεού, αποστειρώθηκαν στους 121°C για 15 λεπτά και στη συνέχεια υδρολύθηκαν και ζυμώθηκαν ταυτόχρονα, χρησιμοποιώντας 60 μL_{SpirizymeExcelXHS}/g_{αμύλου} και 2% w/w *S. cerevisiae*, με μέγιστη συγκέντρωση $66,3 \pm 1,8$ g/L και απόδοση αιθανόλης $74,7 \pm 2,0\%$.

Στο ρεύμα αποβλήτων αμύλου προσδιορίστηκε συγκέντρωση αιθανόλης $58,0 \pm 2,8$ g/L και απόδοση αιθανόλης στις ίδιες συνθήκες $49,0 \pm 2,4\%$, χωρίς προεπεξεργασία και με προσθήκη 40 μL_{Spirizyme Excel XHS} /g_{αμύλου} και 2% w/w *S. Cerevisiae*.

Τέλος, τα τσιπς πατάτας αποδείχθηκαν το πιο αποτελεσματικό υπόστρωμα όσον αφορά την παραγωγή βιοαιθανόλης, χωρίς την ανάγκη προεπεξεργασίας, καθώς $50,0 \pm 0,0$ g/L βιοαιθανόλης λαμβάνονται από 10% φορτίο στερεού με προσθήκη 20 μL_{SpirizymeExcelXHS}/g_{αμύλου} και 2% w/w *S. cerevisiae* στους 35 °C, για 48 ώρες, που αντιστοιχεί σε απόδοση αιθανόλης σχεδόν $69,1 \pm 0,0\%$. Το τελευταίο θα μπορούσε να αποδοθεί στη θερμική επεξεργασία της πατάτας κατά το τηγάνισμα εντός της γραμμής παραγωγής.

Το μοντέλο το οποίο, καταστρώθηκε με βάση τους σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία ανά πρώτη ύλη, σε συνδυασμό με τις μέγιστες συγκεντρώσεις βιοαιθανόλης ανά υπόστρωμα και διατηρώντας τις ίδιες συνθήκες στις οποίες παρατηρούνται αυτές οι συγκεντρώσεις, χρησιμοποιήθηκε για την ανακλιμάκωση της διεργασίας σε αντιδραστήρα όγκου 4L, από τα αποτελέσματα της οποίας διαπιστώνεται η καλή προσαρμογή του μοντέλου σε πολλαπλάσιο όγκο από αυτόν τον αρχικό πειραμάτων.

Οι βέλτιστες αποδόσεις βιοαιθανόλης ανά υπόστρωμα που προέκυψαν από τα πειράματα ανακλιμάκωσης είναι: (α) για τα κομμάτια πατάτας $72,1 \pm 2,0\%$, (β) για το άμυλο $42,2 \pm 6,3 \%$, (γ) για τα τσιπς πατάτας $79,4 \pm 5,9 \%$ και (δ) για τη φλούδα πατάτας $83,2 \pm 2,8 \%$, ενώ οι αντίστοιχες βέλτιστες συγκεντρώσεις βιοαιθανόλης είναι: (α) για τα κομμάτια πατάτας $64 \pm 1,5$ g/L (48h), (β) για το άμυλο $50 \pm 3,7$ g/L (72h), (γ) για τα τσιπς πατάτας $57,5 \pm 3,2$ g/L (27h) και (δ) για τη φλούδα πατάτας $9 \pm 0,9$ g/L (48h). Οι αποδόσεις αυτές σε συνδυασμό με τις αντίστοιχες αποδομήσεις των στερεών, χρησιμοποιήθηκαν για την διερεύνηση της συνολικής παραγωγής βιοαιθανόλης αλλά τη μείωση του όγκου αποβλήτων σε μια συμβατική βιομηχανία επεξεργασίας πατάτας.

Έτσι, τα πλούσια σε σάκχαρα και λιγνοκυτταρινική βιομάζα απόβλητα βιομηχανίας πατάτας κρίνονται μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη για παραγωγή βιοαιθανόλης, ενώ τόσο οι μέθοδοι προεπεξεργασίας όσο και η SSF που επιλέχθηκαν στην παρούσα εργασία κρίνονται ως αποδοτικές, όπως και η συνολική διεργασία η οποία αξίζει να διερευνηθεί περαιτέρω.

Abstract

The ever-growing population has contributed to a significant increase in food and agricultural production and rapid industrialization, which is accompanied by huge volumes of industrial waste that cause environmental degradation. Potato is the fourth major crop consumed worldwide. However, potato industries generate huge amounts of waste, while about 0.16 tons of solid waste is generated per ton of potato processed. For example, a potato industry generates waste from peeling (potato peel), from separation (potato pieces), from cutting (potato slices and starch) and from frying (poor quality chips). These substrates consist of carbohydrates, proteins, lipids and lignocellulosic substances such as cellulose, hemicellulose and lignin. Due to its composition, this waste may be considered a possible raw material for advanced applications in the fields of food processing, pharmaceuticals and biosynthesis, which increase the interest in the production of value-added bioproducts. The conversion of these raw materials into biofuels would be a viable solution to produce alternative energy sources while reducing greenhouse gas emissions. Bioethanol is considered one of the most promising renewable fuels and can be produced by microorganisms through fermentation of these wastes.

The present study focused on the production of bioethanol from potato processing, aiming at its degradation and utilization. Four waste streams were received (potato peels, potato pieces and slices, starch and potato chips) from *Tsakiris S.A., Coca-Cola 3E, Greece* and delivered to the Environmental Science and Technology Unit, School of Chemical Engineering of the National Technical University of Athens.

The conversion of starchy and lignocellulosic material into bioethanol usually involves three main stages: pretreatment, enzymatic hydrolysis and fermentation. Some of these steps were applied simultaneously, resulting in high ethanol yields (Simultaneous Saccharification Fermentation, SSF), which has emerged as a more efficient method for bioethanol production compared to conventional separate hydrolysis and fermentation (SHF). Due to differences in chemical composition and structural characteristics, the necessity of pretreatment depended on the raw material. Therefore, each substrate was characterized to determine its composition. The critical characteristics, which determined the course of the process were the starch and the cellulose contents for all substrates. More specifically, potato pieces contain 62.5% starch, the fresh waste starch contains 83.4% starch, chips are by 51.0% starchy, and potato peels contain 17.3% starch and 18.9% cellulose.

Firstly, the pretreatment required for each substrate was investigated. Specifically, the potato peels were subjected to an alkaline pretreatment to remove lignin. The best results reached a final liquid bioethanol concentration of 9.5 ± 0.4 g/L, with a corresponding yield of 87.8 ± 3.8 %, when dried potato peels were pretreated with 1% w/v NaOH for 6 hours at 50°C, with a solid load of 5%w/w and then the starch content was hydrolyzed with 40 μL *SpirizymeExcelXHS*/g_{starch} and cellulose was hydrolyzed with 175 μL *NS87014*/g_{cellulose} and finally fermented with 2% *Cerevisiae S.* at 35°C .

In addition, hydrothermal pretreatment was verified as an effective way to pretreat potato pieces. Therefore, fresh potato pieces, with 20% solids loading, were autoclaved

at 121°C for 15 minutes and then hydrolyzed and fermented simultaneously, using 60 $\mu\text{L}_{\text{SpirizymeExcelXHS/g}_{\text{starch}}}$ and 2% w/w *S. Cerevisiae*, with a maximum of 66.3 ± 1.8 g/L and ethanol yield $74.7 \pm 2.0\%$.

The starch waste stream achieved an ethanol concentration of 58.0 ± 2.8 g/L and an ethanol yield under the same conditions of $49.0 \pm 2.4\%$, without pretreatment and with the addition of 40 $\mu\text{L}_{\text{Spirizyme Excel XHS/g}_{\text{starch}}}$ and 2% w/w *S. Cerevisiae*.

Finally, potato chips proved to be the most efficient substrate in terms of bioethanol production, without the need for pretreatment, as 50.0 ± 0.0 g/L of bioethanol is obtained from 10% solids loading with the addition of 20 $\mu\text{L}_{\text{SpirizymeExcelXHS/g}_{\text{starch}}}$ and 2% w/w *S. Cerevisiae* at 35°C, for 48 hours, corresponding to an ethanol yield of nearly $69.1 \pm 0.0\%$. The latter could be attributed to the heat treatment of the potato during frying within the production line.

The model, which was constructed based on the important factors affecting the process per raw material, combined with the maximum concentrations of bioethanol per substrate and maintaining the same conditions in which these concentrations were observed, was used to scale up the process in a 4L volume reactor, the results of which show a good fit of the model to larger volumes than this of the initial experiment.

The optimum bioethanol yields per substrate obtained from the scale-up experiments were: (a) for potato pieces $72.1 \pm 2.0\%$, (b) for starch $42.2 \pm 6.3\%$, (c) for potato chips $79.4 \pm 5.9 \%$ and (d) for potato peel $83.2 \pm 2.8 \%$, while the corresponding optimal bioethanol concentrations are: (a) for potato pieces 64 ± 1.5 g/ L (48h), (b) for starch 50 ± 3.7 g/L (72h), (c) for potato chips 57.5 ± 3.2 g/L (27h) and (d) for peel potato 9 ± 0.9 g/L (48h). These yields, in combination with the corresponding solids degradations, were used to investigate the total production of bioethanol as well as the reduction of industrial waste in a conventional potato processing industry.

Thus, potato industry waste rich in sugars and lignocellulosic biomass are considered a promising raw material for bioethanol production, while both the pretreatment methods and SSF selected in this work are considered efficient, and the overall process is worth further investigation.

Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	3
Περίληψη.....	4
Abstract	6
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	14
1 Νομοθετικό πλαίσιο	14
1.1 Εισαγωγή.....	14
1.2 Νομοθετικό πλαίσιο για τα Βιοκαύσιμα.....	16
1.3 Νομοθεσία για τα Στερεά Απόβλητα.....	18
1.4 Εθνικό Δίκαιο Ελλάδας.....	20
1.1.1 Βιοκαύσιμα.....	20
1.1.2 Στερεά βιοαπόβλητα.....	20
2 Βιομηχανικά Απόβλητα.....	22
2.1 Εισαγωγή.....	22
2.2 Κατηγορίες Βιομηχανικών Αποβλήτων	23
2.3 Διαχείριση Βιομηχανικών Αποβλήτων	24
2.3.1 Παραγωγή και Διαχωρισμός Βιομηχανικών Αποβλήτων	24
2.3.2 Συσσώρευση και αποθήκευση Βιομηχανικών Αποβλήτων.....	24
2.3.3 Μεταφορά Βιομηχανικών Αποβλήτων.....	25
2.3.4 Επεξεργασία και τελική διάθεση Βιομηχανικών Αποβλήτων.....	25
2.4 Απόβλητα Βιομηχανιών Τροφίμων.....	25
2.5 Απόβλητα Βιομηχανίας Επεξεργασίας Πατάτας.....	26
3 Βιοκαύσιμα.....	28
3.1 Εισαγωγή.....	28
3.2 Είδη Βιοκαυσίμων.....	29
3.3 Κατηγορίες Βιοκαυσίμων.....	30
3.4 Πρώτες Ύλες.....	33
3.5 Παγκόσμια Παραγωγή Βιοκαυσίμων.....	35
4 Βιοαιθανόλη	37
4.1 Εισαγωγή.....	37
4.2 Ιδιότητες Βιοαιθανόλης.....	39
4.3 Εφαρμογές Βιοαιθανόλης.....	40
4.4 Βιοαιθανόλη ως Καύσιμο.....	42
4.5 Πρώτες ύλες για την παραγωγή Βιοαιθανόλης	46

4.5.1	Σακχαρούχα Βιομάζα	46
4.5.2	Αμυλούχα Βιομάζα.....	47
4.5.3	Λιγνοκυτταρινική Βιομάζα	49
4.6	Παραγωγή Βιοαιθανόλης	51
4.6.1	Προεπεξεργασία	52
4.6.2	Υδρόλυση Πολυσακχαριτών	58
4.6.3	Ζύμωση σακχάρων	60
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	63
5	Σκοπός.....	63
6	Πειραματική Μεθοδολογία	63
6.1	Πρώτες ύλες	63
6.2	Μέθοδοι ανάλυσης και υπολογισμών.....	65
6.2.1	Προσδιορισμός ολικών στερεών (TS).....	65
6.2.2	Προσδιορισμός πτητικών στερεών (VS).....	66
6.2.3	Προσδιορισμός υδατοδιαλυτών στερεών (WS)	67
6.2.4	Προσδιορισμός κυτταρίνης	68
6.2.5	Προσδιορισμός ημικυτταρίνης.....	70
6.2.6	Προσδιορισμός ελεύθερης γλυκόζης.....	71
6.2.7	Προσδιορισμός λιγνίνης.....	72
6.2.8	Προσδιορισμός ολικού αμύλου	73
6.2.9	Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).....	75
6.2.10	Προσδιορισμός ελαίων σε στερεά δείγματα.....	75
6.3	Αποδόσεις.....	76
7	Πειραματικό Πρωτόκολλο	78
7.1	Προεπεξεργασία	78
7.2	Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση (SSF).....	78
7.3	Παραγοντικός Σχεδιασμός	79
7.4	Ανακλιμάκωση	82
8	Πειραματικά Αποτελέσματα	83
8.1	Χαρακτηρισμός πρώτων υλών	83
8.2	Αποτελέσματα μεθόδων προεπεξεργασίας.....	84
8.3	Αποτελέσματα παραγοντικών πειραμάτων	87
8.3.2	Αποτελέσματα Ανακλιμάκωσης.....	95
9	Συμπεράσματα.....	107
10	Προτάσεις για το μέλλον	110
11	Βιβλιογραφία.....	111

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Συνολικό ποσοστό ενέργειας, από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, ανά κράτος μέλος της Ε.Ε. (2021) [7].	16
Σχήμα 1.2: Γραφική Αναπαράσταση στον Ευρωπαϊκό χάρτη του ποσοστού της τελικής Ενέργειας που προέρχεται από Α.Π.Ε., ανά κράτος μέλος της Ε.Ε. (2021) [7].	17
Σχήμα 1.3: Ιεράρχηση μεθόδων Διαχείρισης Αποβλήτων: Πρόληψη-Επανάχρηση-Ανακύκλωση-Ανάκτηση-Τελική Διάθεση [11].	19
Σχήμα 2.1: Κυκλική οικονομία σύμφωνα με τη στρατηγική Farm to Fork [19].	26
Σχήμα 3.1: Κύριοι τύποι βιοκαυσίμων με βάση το μοριακό τους βάρος [37].	29
Σχήμα 3.2: Κατηγοριοποίηση Βιοκαυσίμων με βάση τη χρήση τους [37].	30
Σχήμα 3.3: Κατηγοριοποίηση δευτερογενών βιοκαυσίμων ανά γενιά [37].	31
Σχήμα 3.4: Διαφορετικές γενιές βιοκαυσίμων με τα αντίστοιχα παραδείγματα βιοκαυσίμων [37].	33
Σχήμα 3.5: Παραγωγή κύριων βιοκαυσίμων για το έτος 2020 [45].	35
Σχήμα 3.6: Κύριοι παραγωγοί (α) Βιοαιθανόλης και (β) Βιοντίζελ, παγκοσμίως [45], [46].	36
Σχήμα 4.1: Στερεοχημική Δομή Αιθανόλης.	37
Σχήμα 4.2: Χώρες-Παραγωγοί Βιοαιθανόλης [49].	38
Σχήμα 4.3: Μίγματα καυσίμων με Αιθανόλη.	39
Σχήμα 4.4: Επίδραση της περιεκτικότητας της Αιθανόλης σε μείγμα Βενζίνης-Αιθανόλης στον αριθμό οκτανίων [60].	44
Σχήμα 4.5: Σύγκριση της απόδοσης βιοαιθανόλης από διαφορετικές πρώτες ύλες με βάση τη ζάχαρη (Σημείωση FB: τροφοδοτούμενη παρτίδα, RB: επαναλαμβανόμενη παρτίδα, SB: Διαδοχική παρτίδα, B: Παρτίδα) [62].	47
Σχήμα 4.6: Δομή Αμύλου: (α) Γραμμικό πολυμερές, Αμυλάση και (β) διακλαδισμένη μορφή, Αμυλοπηκτίνη [69].	48
Σχήμα 4.7: Μοριακή δομή (α) Κυτταρίνης, (β) Ημικυτταρίνης και (γ) Λιγνίνης [75], [76].	49
Σχήμα 4.8: Σχηματικά οι στόχοι της προεπεξεργασίας σε λιγνοκυτταρινούχο υλικό [86].	52
Σχήμα 4.9: Διακριτή Υδρόλυση και Ζύμωση (SSF) προς παραγωγή βιοαιθανόλης [102].	59
Σχήμα 4.10: Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση (SSF) προς παραγωγή βιοαιθανόλης [102].	59
Σχήμα 4.11: SHF και SSF λιγνοκυτταρινικής βιομάζας προς παραγωγή βιοαιθανόλης [104].	60
Σχήμα 6.1: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής παραγωγής βιομηχανίας πατάτας και τα παραγόμενα απόβλητα από κάθε στάδιο.	64
Σχήμα 6.2: Φούρνος Ξήρανσης Carbolite.	65
Σχήμα 6.3: Αφυγραντήρας.	66
Σχήμα 6.4: Φούρνος Barnstead Thermolyne που χρησιμοποιείται για την μέτρηση των πτητικών στερεών.	67
Σχήμα 6.5: : Κλίβανος αποστείρωσης ISOLAB Laborgerate GmbH Autoclave.	69
Σχήμα 6.6: Συσκευή μέτρησης TOC.	75
Σχήμα 6.7: Διάταξη εκχύλισης ελαίων Soxhlet.	76
Σχήμα 7.1: Πειραματική πορεία παραγωγής βιοαιθανόλης από τα απόβλητα πατάτας μέσω SSF.	79
Σχήμα 8.1: Συγκέντρωση αιθανόλης και απόδοση των ροών αποβλήτων της βιομηχανίας πατάτας μετά από SSF χωρίς προεπεξεργασία.	84
Σχήμα 8.2: Συγκέντρωση αιθανόλης και απόδοση φλούδας πατάτας (PP) μετά τα στάδια προεπεξεργασίας και SSF.	86

Σχήμα 8.3: Συγκέντρωση αιθανόλης και απόδοση κομματιών πατάτας (PT&S) μετά τα στάδια προεπεξεργασίας και SSF.....	86
Σχήμα 8.4: Βέλτιστες Αποδόσεις και μέγιστες συγκεντρώσεις αιθανόλης.....	90
Σχήμα 8.5: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για τα κομμάτια πατάτας.....	99
Σχήμα 8.6: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για το Άμυλο.....	100
Σχήμα 8.7: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για τα Πατατάκια.....	101
Σχήμα 8.8: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για τη φλούδα πατάτας.....	102
Σχήμα 8.9: Απόδοση Αιθανόλης - Αποδόμηση Στερεού - Αποδόμηση Αμύλου (%), ανά πρώτη ύλη για τα πειράματα ανακλιμάκωσης.....	104
Σχήμα 8.10: Παραγόμενη Βιοαιθανόλη ανά απόβλητο σε λίτρα ανά τόνο ξηρής τροφοδοσίας (L/tn d.b).....	105
Σχήμα 8.11: Μάζα στερεού αποβλήτου σε kg ανά tn αρχικής τροφοδοσίας βιομηχανίας πατάτας, πριν και μετά την επεξεργασία τους.....	106

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 3.1: Κατηγορίες πρώτων υλών προς παραγωγή βιοκαυσίμων.....	34
Πίνακας 3.2: Τα κύρια βιοκαύσιμα που παράγονται σε όλο τον κόσμο μαζί με τις αντίστοιχες γεωργικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται γενικά [37], [44].	35
Πίνακας 4.1: Φυσικοχημικές Ιδιότητες Αιθανόλης [53].....	40
Πίνακας 4.2: Επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις οξυγονούχων συστατικών σε βενζίνες σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 [58].	43
Πίνακας 4.3: Ιδιότητες Βενζίνης και Βιοαιθανόλης [59].	45
Πίνακας 4.4: Περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη σε κοινά λιγνοκυτταρινικά υλικά	50
Πίνακας 7.1: Παράγοντες παραγοντικού σχεδιασμού για τα κομμάτια πατάτας.	80
Πίνακας 7.2: Πειράματα παραγοντικού σχεδιασμού για τα κομμάτια πατάτας.....	80
Πίνακας 7.3: Παράγοντες παραγοντικού σχεδιασμού για το άμυλο.....	80
Πίνακας 7.4: Πειράματα παραγοντικού σχεδιασμού για το άμυλο.....	80
Πίνακας 7.5: Παράγοντες παραγοντικού πειράματος για τα πατατάκια.	81
Πίνακας 7.6: Πειράματα παραγοντικού σχεδιασμού για τα πατατάκια.....	81
Πίνακας 7.7: Παράγοντες παραγοντικού πειράματος για τη φλούδα πατάτας.	81
Πίνακας 7.8: Πειράματα παραγοντικού σχεδιασμού για τη φλούδα πατάτας.....	82
Πίνακας 8.1: Φυσικά Χαρακτηριστικά πρώτων υλών.	83
Πίνακας 8.2: Υπόμνημα φυσικών χαρακτηριστικών πρώτων υλών.....	83
Πίνακας 8.3: % Απόδοση αιθανόλης ανά πρώτη ύλη ανά είδος προεπεξεργασίας.	85
Πίνακας 8.4: Συγκέντρωση αιθανόλης (g/L) ανά πρώτη ύλη ανά είδος προεπεξεργασίας.....	85
Πίνακας 8.5: Συγκέντρωση αιθανόλης και απόδοση αιθανόλης μετά από υδροθερμική προεπεξεργασία και 48 ώρες SSF για κομμάτια πατάτας (PT&S).	88
Πίνακας 8.6: Συγκέντρωση αιθανόλης και απόδοση αιθανόλης μετά από 48 ώρες SSF για το Άμυλο (ST).	88
Πίνακας 8.7: Συγκέντρωση αιθανόλης και απόδοση αιθανόλης μετά από 48 ώρες SSF για τα πατατάκια (CH).	88
Πίνακας 8.8: Συγκέντρωση αιθανόλης και απόδοση αιθανόλης μετά από αλκαλική προεπεξεργασία και 48 ώρες SSF για φλούδες πατάτας (PP).....	89
Πίνακας 8.9: Βέλτιστη απόδοση αιθανόλης ανά πρώτη ύλη.	89
Πίνακας 8.10: Μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης ανά πρώτη ύλη.....	90
Πίνακας 8.11: Σημαντικοί παράγοντες παραγοντικών πειραμάτων, ανά πρώτη ύλη.....	91
Πίνακας 8.12: Αποδόμηση Στερεού μετά την SSF για τα κομμάτια πατάτας.	92
Πίνακας 8.13: Αποδόμηση Στερεού μετά την SSF για το Άμυλο.....	92
Πίνακας 8.14: Αποδόμηση Στερεού μετά την SSF για τα πατατάκια.	93
Πίνακας 8.15: Αποδόμηση Στερεού μετά την SSF για τη φλούδα.	93
Πίνακας 8.16: Αποδόμηση Αμύλου μετά την SSF για τα κομμάτια πατάτας.	94
Πίνακας 8.17: Αποδόμηση Αμύλου μετά την SSF για το Άμυλο.....	94
Πίνακας 8.18: Αποδόμηση Αμύλου μετά την SSF για τα πατατάκια.	94
Πίνακας 8.19: Αποδόμηση Αμύλου μετά την SSF για τη φλούδα πατάτας.	95
Πίνακας 8.20: Αποδόμηση Κυτταρίνης μετά την SSF για τη φλούδα πατάτας.	95
Πίνακας 8.21: Συνθήκες υδροθερμικής προεπεξεργασίας της πατάτας πριν τη διενέργεια του πειράματος Ανακλιμάκωσης σε αντιδραστήρα 4L για τα κομμάτια πατάτας.....	96
Πίνακας 8.22: Συνθήκες πειράματος Ανακλιμάκωσης σε αντιδραστήρα 4L για τα κομμάτια πατάτας.	96
Πίνακας 8.23: Συνθήκες πειράματος Ανακλιμάκωσης σε αντιδραστήρα 4L για το άμυλο.	96

Πίνακας 8.24: Συνθήκες πειράματος Ανακλιμάκωσης σε αντιδραστήρα 4L για τα πατατάκια.	97
Πίνακας 8.25: Συνθήκες αλκαλικής προεπεξεργασίας της φλούδας πριν τη διενέργεια του πειράματος Ανακλιμάκωσης σε αντιδραστήρα 4L για τη φλούδα πατάτας.....	97
Πίνακας 8.26: Συνθήκες πειράματος Ανακλιμάκωσης σε αντιδραστήρα 4L για τη φλούδα πατάτας.	97
Πίνακας 8.27: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για τα κομμάτια πατάτας.....	99
Πίνακας 8.28: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για το Άμυλο.....	100
Πίνακας 8.29: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για τα Πατατάκια.	101
Πίνακας 8.30: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για τη φλούδα πατάτας.	102
Πίνακας 8.31: Απόδοση Αιθανόλης - Αποδόμηση Στερεού - Αποδόμηση Αμύλου (%), ανά πρώτη ύλη για τα πειράματα ανακλιμάκωσης.....	103
Πίνακας 8.32: Καθημερινές μαζικές ροές στερεών αποβλήτων της γραμμής παραγωγής τσιπς πατάτας σε ξηρή βάση.	105

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 Νομοθετικό πλαίσιο

1.1 Εισαγωγή

Εδώ και χιλιάδες χρόνια, ο άνθρωπος εκμεταλλεύεται τις πλούσιες σε οργανικό φορτίο πρώτες ύλες που του παρέχονται από το γήινο περιβάλλον προκειμένου να παράξει ενέργεια. Αρχικά, και για το μεγαλύτερο διάστημα της πορείας του ανθρώπινου είδους χρησιμοποιήθηκε το ξύλο ως μέσο παραγωγής ενέργειας -θερμικής και φωτεινής-, ενώ εξελισσόμενος και διευρύνοντας της δραστηριότητες και τις ανάγκες του, ο άνθρωπος στράφηκε προς τα ορυκτά καύσιμα. Από το ξεκίνημα της βιομηχανικής επανάστασης, τα ορυκτά καύσιμα αποτελούσαν την κινητήρια δύναμη πίσω από την οικονομική, κοινωνική και τεχνολογική ανάπτυξη των χωρών. Ωστόσο, η αλόγιστη χρήση των πολύτιμων αυτών πόρων και η διαρκής αύξηση των αναγκών της κοινωνίας των ανθρώπων, οδήγησε στην διαφαινόμενη εξάντληση των φυσικών αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων. Η συνθήκη αυτή, παράλληλα με τις διαρκώς αυξανόμενες ανάγκες για κατανάλωση ενέργειας στον 21^ο αιώνα, έστρεψε το βλέμμα της επιστημονικής κοινότητας στην αναζήτηση μιας εναλλακτικής για την παραγωγή ενέργειας.

Τα τελευταία χρόνια, πολλές είναι οι εναλλακτικές που έχουν έρθει στην επιφάνεια με στόχο την επίλυση του «ενεργειακού ζητήματος», όπως συχνά αποκαλείται. Μία εξ' αυτών, και πολλά υποσχόμενη εναλλακτική, είναι η αξιοποίηση των αποβλήτων (αστικών και βιομηχανικών) που παράγονται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες με στόχο την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών των ανθρώπων, των κρατών και των επιχειρήσεων και απώτερο σκοπό την στροφή προς μια βιώσιμη κυκλική οικονομία, όπου ο άνθρωπος θα μπορεί να καλύπτει τις ενεργειακές ανάγκες του χωρίς να καταστρέφει το φυσικό του περιβάλλον. Τα βιοαπόβλητα, δηλαδή τα απόβλητα εκείνα τα οποία είναι πλούσια σε οργανικό φορτίο και μπορούν να αξιοποιηθούν προς παραγωγή ενέργειας, θεωρούνται μια Ανανεώσιμη Πηγή Ενέργειας (Α.Π.Ε.). Τις τελευταίες δεκαετίες, γίνεται μια συντονισμένη επιστημονική, πολιτική αλλά και νομική προσπάθεια προκειμένου η χρήση των Α.Π.Ε. να διευρυνθεί και να καθιερωθεί, με μακρινό στόχο την πλήρη απεξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα[1].

Ωστόσο, οι στόχοι αυτοί είναι όντως μακρινοί, καθώς προς το παρόν σύμφωνα με τη Διεθνή Οργάνωση Ενέργειας (IEA) περίπου το 80% της συνολικής πρωτογενούς ενέργειας στον κόσμο προέρχεται από ορυκτά καύσιμα, με το πετρέλαιο να αντιπροσωπεύει το 32.8%, τον άνθρακα το 27.2% και το φυσικό αέριο το 20.9%. Όπως διαπιστώνεται, το υπόλοιπο 20% του ενεργειακού μίγματος παράγεται από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, ενώ στόχευση αποτελεί η διαρκής αύξηση αυτού του ποσοστού. Η ενεργειακή στρατηγική μιας χώρας στοχεύει στην αποτελεσματικότητα, την ασφάλεια και την φιλική προς το περιβάλλον δραστηριότητα, ώστε να επιτευχθεί

ένα βέλτιστο μείγμα πρώτων υλών για την παραγωγή ενέργειας. Τα ορυκτά καύσιμα θα συνεχίσουν να διαδραματίζουν κυρίαρχο ρόλο στον ενεργειακό τομέα της χώρας μας, όπως και των υπολοίπων, τις επόμενες δεκαετίες, ωστόσο, οι συμβατικοί ή ορυκτοί πόροι καυσίμων είναι περιορισμένοι, μη ανανεώσιμοι, ρυπογόνοι και άρα πρέπει να χρησιμοποιούνται με σύνεση [2].

Στον αντίποδα, σε ότι αφορά ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οι πόροι είναι μη ρυπογόνοι και σχεδόν ανεξάντλητοι. Οι πηγές αυτές μπορούν ολοένα και περισσότερο να ικανοποιήσουν τις υψηλές ενεργειακές ανάγκες της σύγχρονης εποχής με περιβαλλοντικά φιλικό και οικονομικά αποδοτικό τρόπο, ενώ ταυτόχρονα, έτσι, εξασφαλίζεται και η μείωση της εξάρτησης από την εισαγωγή ορυκτών καυσίμων και η εξασφάλιση αυτονομίας και αυτάρκειας κάθε κράτους και έτσι παρέχεται υψηλότερος βαθμός Εθνικής Ενεργειακής Ασφάλειας. Οι αναπτυσσόμενες χώρες θεωρούν τα βιοκαύσιμα ως ένα δυναμικό μέσο για την τόνωση της αγροτικής ανάπτυξης και τη δημιουργία ευκαιριών απασχόλησης εργαζομένων [3].

Εναρμονισμένη με τη διεθνή πραγματικότητα και στόχευση, η παρούσα πολιτική που εφαρμόζεται, προσπαθεί να επιτύχει τη βέλτιστη ανάπτυξη και αξιοποίηση των εγχώριων πρώτων υλών βιομάζας για την παραγωγή βιοκαυσίμων. Η πολιτική καθορίζει το όραμα, τους μεσοπρόθεσμους στόχους, τη στρατηγική και την προσέγγιση για την ανάπτυξη των βιοκαυσίμων και προτείνει ένα πλαίσιο τεχνολογικών, οικονομικών και θεσμικών παρεμβάσεων, καθώς και μηχανισμούς ενεργοποίησης.

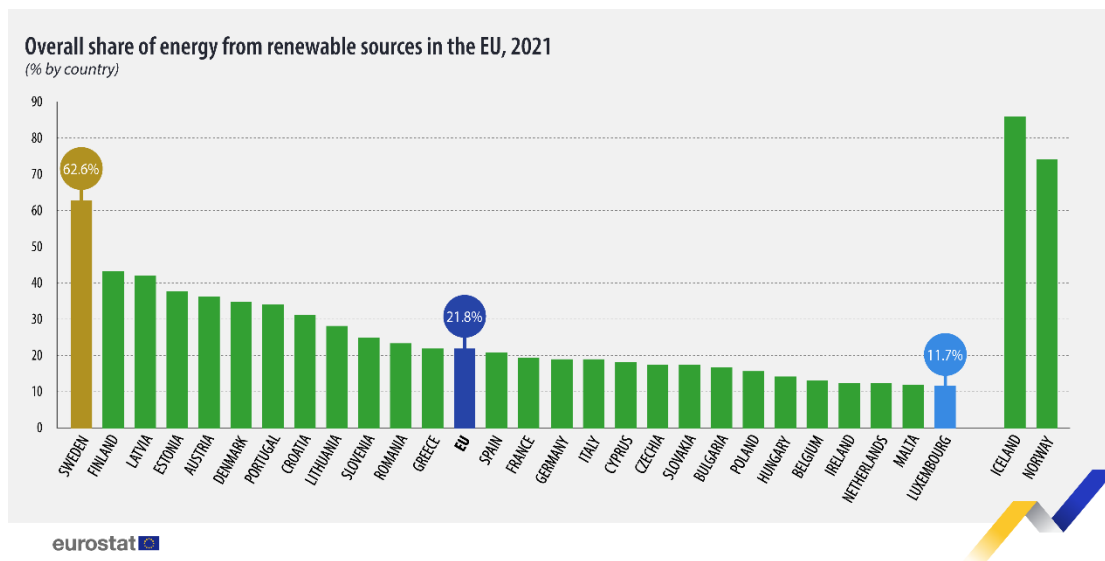
Στην εποχή μας, περισσότερο από ποτέ, η ανάγκη για στροφή προς μορφές ενέργειας όπως η βιομάζα γίνεται φανερό αν αναλογιστεί κανείς την διαρκώς αυξανόμενη τιμή του αργού πετρελαίου, τα προβλήματα στην διακίνηση του φυσικού αερίου στην Ευρώπη λόγω των πολιτικών συνθηκών αλλά και το σημαντικότερο όλων, την κλιματική αλλαγή, οι επιπτώσεις της οποίας είναι πιο φανερές από ποτέ. Το πλαίσιο αυτό, ωστόσο συνδέεται άμεσα με την αγορά των βιοκαυσίμων, καθώς το πρόβλημα της κλιματικής αλλαγής έθεσε σε εφαρμογή πληθώρα νέων προσεγγίσεων και προώθησε την ανάπτυξη της βιομάζας σε σημείο, όπου η βιομηχανία βιοκαυσίμων θεωρήθηκε ως η λύση της ενεργειακής ανασφάλειας. Ορισμένες χώρες καταργούν τους ειδικούς φόρους κατανάλωσης καυσίμων, παρέχοντας πιστώσεις συμψηφισμού σε παραγωγούς εναλλακτικών καυσίμων ή απαλλάσσουν τους φόρους για οχήματα ικανά να λειτουργούν με βιοκαύσιμα. Ενώ άλλες απαλλάσσονται από τους ειδικούς φόρους κατανάλωσης των καυσίμων ή και συνδέουν τους φορολογικούς συντελεστές με τις περιβαλλοντικές επιδόσεις συγκεκριμένων καυσίμων, διαφοροποιώντας τους παραγωγούς και τις πρώτες ύλες. Η αύξηση του ενδιαφέροντος ενασχόλησης και παραγωγής καυσίμων από ανανεώσιμες πηγές, οφείλεται λοιπόν, στα παραπάνω φορολογικά κίνητρα καθώς και στο γεγονός ότι οι μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται είναι ευρείς και ποικίλοι. Οι διάφορες χώρες έχουν υιοθετήσει διαφορετικούς τρόπους για να περάσουν στη χρήση των βιοκαυσίμων, καθώς το κόστος κάθε βιοκαυσίμου ποικίλλει ανάλογα με την τοποθεσία και το είδος βιομάζας που χρησιμοποιείται [4].

1.2 Νομοθετικό πλαίσιο για τα Βιοκαύσιμα

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) έθεσε ως στόχο, το 2001, την κάλυψη του 12% της κατανάλωσης ενέργειας και του 22,1% της κατανάλωσης ηλεκτρικής ενέργειας με ενέργεια από ανανεώσιμες πηγές έως το 2010, με ενδεικτικούς στόχους για κάθε κράτος μέλος που ορίζονται στην οδηγία 2001/77/ΕΚ [5].

Η έλλειψη προόδου στην επίτευξη των στόχων του 2010 οδήγησε στην έγκριση πληρέστερου νομοθετικού πλαισίου. Τον Δεκέμβριο του 2018, τέθηκε σε ισχύ η αναθεωρημένη οδηγία για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας RED II (Οδηγία ΕΕ, 2018/2001), στο πλαίσιο της δέσμης μέτρων «Καθαρή ενέργεια για όλους τους Ευρωπαίους», η οποία αποσκοπεί στο να παραμείνει η ΕΕ παγκόσμιος ηγέτης στον τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και στοχεύει στο να βοηθήσει την ΕΕ να εκπληρώσει τις δεσμεύσεις της για μείωση των εκπομπών στο πλαίσιο της συμφωνίας του Παρισιού [6].

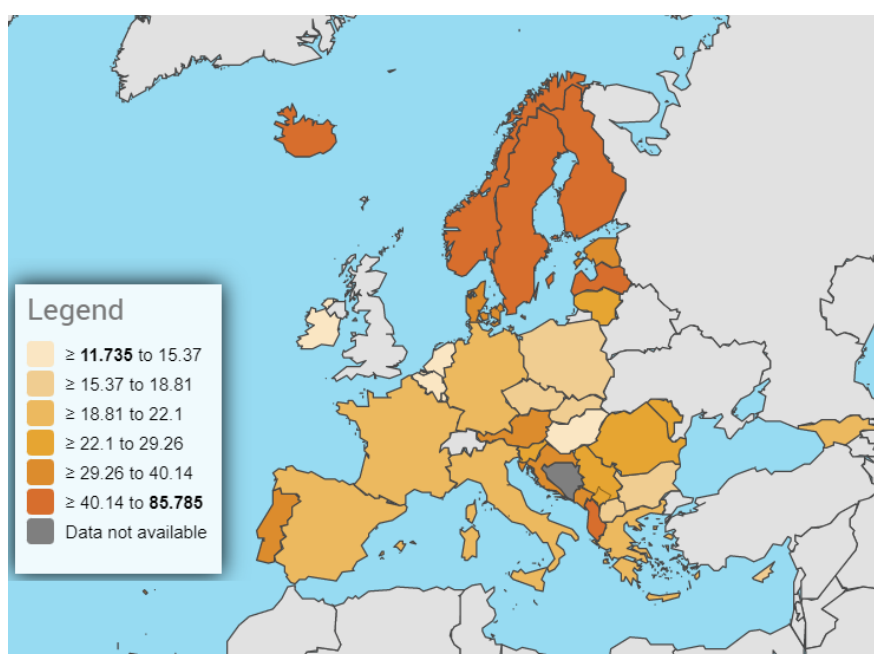
Η αρχική οδηγία για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, (οδηγία 2009/28/ΕΚ) ορίζει ότι ένα υποχρεωτικό μερίδιο 20% της κατανάλωσης ενέργειας στην ΕΕ πρέπει, έως το 2020, να καλύπτεται από ΑΠΕ. Παράλληλα, όλα τα κράτη μέλη πρέπει να καλύπτουν το 10% των καυσίμων μεταφορών τους από ΑΠΕ έως το 2020. Η νέα οδηγία θεσπίζει έναν νέο δεσμευτικό στόχο για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για την ΕΕ με ορίζοντα το 2030. Τουλάχιστον το 32 % της τελικής καταναλισκόμενης ενέργειας πρέπει να προέρχεται από Α.Π.Ε., με μια ρήτρα για πιθανή προς τα άνω αναθεώρηση έως το 2023. Η οδηγία προσδιορίζει επίσης διάφορους μηχανισμούς που μπορούν να εφαρμόσουν τα κράτη μέλη για να επιτύχουν τους στόχους τους (καθεστώτα στήριξης, εγγυήσεις προέλευσης, κοινά έργα, συνεργασία μεταξύ κρατών μελών και τρίτων χωρών), καθώς και κριτήρια βιωσιμότητας για τα βιοκαύσιμα.



Σχήμα 1.1: Συνολικό ποσοστό ενέργειας, από Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, ανά κράτος μέλος της Ε.Ε. (2021) [7].

Η αναθεωρημένη οδηγία έως το 2020 επιβεβαίωσε τους υφιστάμενους εθνικούς στόχους για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για κάθε χώρα, λαμβάνοντας υπόψη το σημείο εκκίνησης και το συνολικό δυναμικό για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Οι στόχοι αυτοί κυμαίνονται από 10% στη Μάλτα έως 49% στη Σουηδία. Οι χώρες της ΕΕ καθορίζουν τον τρόπο με τον οποίο σκοπεύουν να επιτύχουν αυτούς τους στόχους και τον γενικό χάρτη πορείας για την πολιτική τους για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας στα εθνικά σχέδια δράσης για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Από το 2021, στο πλαίσιο της νέας δέσμης μέτρων «Καθαρή ενέργεια για όλους τους Ευρωπαίους», ορίστηκε ως γενικός στόχος για το 2030 όσον αφορά τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας της ΕΕ, ότι τα κράτη μέλη θα προτείνουν εθνικούς ενεργειακούς στόχους σε δεκαετή εθνικά σχέδια για την ενέργεια και το κλίμα. Τα σχέδια αυτά θα αξιολογηθούν από την Επιτροπή, η οποία θα μπορούσε να λάβει μέτρα σε επίπεδο ΕΕ για να εξασφαλίσει ότι θα επιτευχθούν και ότι συνάδουν με τον συνολικό στόχο της ΕΕ. Η πρόοδος προς την επίτευξη των εθνικών στόχων μετράται κάθε δύο χρόνια όταν οι χώρες της ΕΕ δημοσιεύουν τις εθνικές εκθέσεις προόδου για την ανανεώσιμη ενέργεια.



Σχήμα 1.2: Γραφική Αναπαράσταση στον Ευρωπαϊκό χάρτη του ποσοστού της τελικής Ενέργειας που προέρχεται από Α.Π.Ε., ανά κράτος μέλος της Ε.Ε. (2021) [7].

Η Επιτροπή ενέκρινε το 2019 μια συνοδευτική έκθεση σχετικά με την κατάσταση της επέκτασης της παραγωγής σχετικών καλλιεργειών τροφίμων και ζωοτροφών παγκοσμίως (COM/2019/142), με βάση τα καλύτερα διαθέσιμα επιστημονικά δεδομένα. Σε αυτή παρέχονται πληροφορίες που μπορούν να χρησιμοποιήσουν οι χώρες της ΕΕ από κοινού με τα κριτήρια που ορίζονται για τον εντοπισμό καυσίμων υψηλού κινδύνου ILUC και την πιστοποίηση καυσίμων χαμηλού κινδύνου ILUC.

Επιπλέον, ειδικοί κανόνες και μεθοδολογικές οδηγίες για την πιστοποίηση βιοκαυσίμων, βιορευστών και καυσίμων βιομάζας χαμηλού κινδύνου ILUC έχουν

συμπεριληφθεί στον εκτελεστικό κανονισμό για την πιστοποίηση αειφορίας που προτείνει η Επιτροπή σύμφωνα με το άρθρο 30 παράγραφος 8 της αναθεωρημένης οδηγίας. Ο εκτελεστικός κανονισμός έλαβε θετική ψήφο στις 10 Μαρτίου 2022 από την επιτροπή RED II για τη βιωσιμότητα των βιοκαυσίμων, των βιορευστών και των καυσίμων βιομάζας και εγκρίθηκε το δεύτερο εξάμηνο του 2022 [5].

1.3 Νομοθεσία για τα Στερεά Απόβλητα

Οι νομοθεσία περί διαχείρισης και επεξεργασίας στερεών αποβλήτων είναι ένα σύνολο κανονισμών που διέπουν τη συλλογή, τη μεταφορά και τη διάθεση των απορριμμάτων που παράγονται από νοικοκυριά, επιχειρήσεις και βιομηχανίες. Οι νόμοι αυτοί στοχεύουν να διασφαλίσουν ότι η διαχείριση των αποβλήτων γίνεται με τρόπο που προστατεύει τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον. Μπορεί να περιλαμβάνουν απαιτήσεις για μείωση των απορριμμάτων, ανακύκλωση και ασφαλή διάθεση, καθώς και διατάξεις για κυρώσεις για παράνομη απόρριψη ή άλλες παραβιάσεις. Ορισμένες χώρες έχουν ολοκληρωμένη εθνική νομοθεσία για τα στερεά απόβλητα, ενώ άλλες μπορεί να έχουν πιο κατακερματισμένους ή τοπικούς κανονισμούς. Οι νόμοι μπορεί να επιβάλλονται από κυβερνητικούς φορείς ή να ανατίθενται σε τοπικές αρχές. Η διασφάλιση της συμμόρφωσης με τους νόμους περί επεξεργασίας στερεών αποβλήτων είναι σημαντική για την προώθηση της βιωσιμότητας, τη μείωση της ρύπανσης και τη διατήρηση της δημόσιας υγείας και ασφάλειας.

Η προστασία του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας κατά την επεξεργασία αποβλήτων και η προτεραιότητα για την ανακύκλωση, καθορίζονται στην οδηγία πλαίσιο για τα απόβλητα 2008/98/EK, όπως τροποποιήθηκε και ισχύει από την Οδηγία 2018/851/EK. Σύμφωνα με την οδηγία, ως απόβλητο ορίζεται κάθε ουσία ή αντικείμενο το οποίο ο κάτοχός του απορρίπτει ή προτίθεται ή υποχρεούται να απορρίψει και περιέχει ειδικά στοιχεία σχετικά με τα βιολογικά απόβλητα (νέοι στόχοι ανακύκλωσης για τα οικιακά απόβλητα, βιολογικά απόβλητα). Ενσωματώνει τις έννοιες «υποπροϊόν» και «αποχαρακτηρισμός αποβλήτων» εισάγοντας τη διάκριση μεταξύ αποβλήτων και μη αποβλήτων και διευκρινίζει, ότι μια ουσία ή αντικείμενο που αναφέρεται στον ΕΚΑ (2000/532/EK) δεν συνιστά οπωσδήποτε απόβλητο, παρά μόνο εάν πληροί τα κριτήρια του ορισμού αποβλήτων [8].

Η Οδηγία 2008/98/EK αιτιολογούσε τη σημασία της χωριστής συλλογής των βιοαποβλήτων, ενώ η αναθεωρημένη οδηγία 2018/851/EK δεν αφήνει πλέον περιθώρια στα κράτη μέλη σχετικά με την χωριστή συλλογή των βιοαποβλήτων, αλλά απαιτεί να εξασφαλίσουν ότι μέχρι 31/12/2023 τα βιοαπόβλητα είτε θα διαχωρίζονται και θα ανακυκλώνονται στην πηγή, είτε θα συλλέγονται χωριστά και δεν θα αναμιγνύονται με άλλα είδη αποβλήτων. Το συγκεκριμένο σημείο της οδηγίας είναι ιδιαίτερα σημαντικό διότι διαφοροποιεί την κομποστοποίηση που αναφέρεται μόνο σε διαχωρισμένα στην πηγή βιοαπορρίμματα, από τα σταθεροποιημένα βιοαπόβλητα που προέρχονται από μηχανική/βιολογική επεξεργασία σύμμεικτων ή υπολειμματικών απορριμμάτων, ακόμη και στην περίπτωση που τα τελευταία πληρούν τις ποιοτικές προδιαγραφές του κομποστοποιημένου αποβλήτου. Σε εθνικό επίπεδο δεν έχουμε προχωρήσει σε εκτεταμένα προγράμματα διαλογής στην πηγή, και οι εγκαταστάσεις

μηχανικής/βιολογικής επεξεργασίας που διαθέτουμε εφαρμόζουν μηχανική διαλογή σε σύμμεικτα απορρίμματα [9].

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

Οι βασικές αρχές για την αδειοδότηση και τον έλεγχο των εγκαταστάσεων επεξεργασίας βιολογικών αποβλήτων, χωρητικότητας άνω των 50 τόνων ημερησίως, καθορίζονται από την οδηγία για τις βιομηχανικές εκπομπές 2010/75/ΕΕ, ενώ η αποτέφρωση των βιολογικών αποβλήτων ρυθμίζεται στην οδηγία για την αποτέφρωση των αποβλήτων 2000/76/ΕΕ [10].



Σχήμα 1.3: Ιεράρχηση μεθόδων Διαχείρισης Αποβλήτων: Πρόληψη-Επανάχρηση-Ανακύκλωση-Ανάκτηση-Τελική Διάθεση [11].

Βασική αναφορά αποτελεί ο κανονισμός για τα ζωικά υποπροϊόντα ΚΑΝ (ΕΚ) 1069/2009, ο οποίος προβλέπει λεπτομερείς κανόνες υγιεινής για τις μονάδες κομποστοποίησης που επεξεργάζονται υποπροϊόντα ζωικής προέλευσης. Ο κανονισμός περιορίζει τους τύπους ζωικών προϊόντων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Οι απαιτήσεις υγιεινής καθορίζονται στον εκτελεστικό κανονισμό (ΕΕ) 142/2011, που τέθηκε σε ισχύ στις 4 Μαρτίου 2011 και τροποποιήθηκε με τον κανονισμό (ΕΕ) 294/2013 [12].

1.4 Εθνικό Δίκαιο Ελλάδας

1.1.1 Βιοκαύσιμα

Η Ελλάδα έχει εφαρμόσει κανονισμούς για την προώθηση της χρήσης βιοκαυσίμων ως μέρος του ενεργειακού της μείγματος. Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία, τα βιοκαύσιμα πρέπει να πληρούν ορισμένα κριτήρια βιωσιμότητας, όπως η μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, και να φέρουν σαφή σήμανση για να διασφαλίζεται η προστασία των καταναλωτών. Η κυβέρνηση παρέχει κίνητρα για την παραγωγή και χρήση βιοκαυσίμων, συμπεριλαμβανομένων φορολογικών ελαφρύνσεων, επιχορηγήσεων και επιδοτήσεων. Τα βιοκαύσιμα απαιτείται επίσης να αναμιγνύονται με συμβατικά καύσιμα, όπως η βενζίνη και το ντίζελ, ώστε να πληρούν τα ελάχιστα όρια. Ο ελληνικός νόμος για τα βιοκαύσιμα είναι σύμφωνος με την Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας [6], η οποία στοχεύει στην αύξηση του μεριδίου των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στη συνολική κατανάλωση ενέργειας της ΕΕ. Η χρήση βιοκαυσίμων θεωρείται ως ένας τρόπος για τη μείωση της εξάρτησης από τα ορυκτά καύσιμα, την προώθηση της ενεργειακής ασφάλειας και τον μετριασμό των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής.

Σύμφωνα με το νόμο 3054/2002, από το 2005 στην Ελλάδα, το βιοντίζελ αναμιγνύεται με το πετρέλαιο κίνησης. Οι απαιτούμενες ετησίως ποσότητες προέρχονται κατά προτεραιότητα από ελληνικές ενεργειακές καλλιέργειες, βαμβακέλαιο και χρησιμοποιημένα φυτικά έλαια και ζωικά λίπη οι οποίες μετατρέπονται σε βιοντίζελ στις μεταποιητικές μονάδες που λειτουργούν στη χώρα. Οι επιπλέον αυτών ποσότητες παράγονται είτε από εισαγόμενες πρώτες ύλες σε εγχώριες μονάδες είτε εισάγονται ως έτοιμο τελικό προϊόν από άλλα κράτη-μέλη [13].

Το ποσοστό ανάμειξης βαίνει αυξανόμενο. Η ανάμειξη ξεκίνησε από το τέλος του 2005 με ένα ποσοστό 2,5% κατ' όγκο σε βιοντίζελ, σύντομα ανέβηκε στο 4,5%, για να αυξηθεί από τις αρχές του 2010 στο 6,5%. Μετά από επτά χρόνια, στις αρχές του 2013, αποκτούμε και στην Ελλάδα το καύσιμο B7, το οποίο είναι ένα πετρέλαιο κίνησης, αποτελούμενο από αυτούσιο βιοντίζελ σε ποσοστό που φτάνει το 7%. Το B7, διατίθεται από κάθε αντλία σε οποιοδήποτε πρατήριο υγρών καυσίμων εντός της ελληνικής επικράτειας. Η ανάμειξη, γίνεται είτε από τα διυλιστήρια είτε από τις εταιρίες που εισάγουν πετρέλαιο κίνησης, πριν τη διάθεση του στη χονδρική εγχώρια αγορά. Αντίστοιχες διατάξεις εξετάζονται και για άλλους τύπους βιοκαυσίμων, όπως η βιοαιθανόλη.

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 (τόνος ισοδύναμου πετρελαίου) (έναντι των 157 ktoe το 2018) [14].

1.1.2 Στερεά βιοαπόβλητα

Στην Ελλάδα, η διαχείριση των βιολογικών αποβλήτων ρυθμίζεται από ένα σύνολο νόμων και κανονισμών που καθορίζονται από το Εθνικό Σχέδιο Διαχείρισης

Αποβλήτων (ΕΣΔΑ), το οποίο αναθεωρείται κάθε πενταετία ή νωρίτερα, εάν είναι απαραίτητο και στοχεύει στη μείωση των περιβαλλοντικών τους επιπτώσεων. Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία, τα βιολογικά απόβλητα πρέπει να διαχωρίζονται από άλλες ροές αποβλήτων στην πηγή και να συλλέγονται και να απορρίπτονται κατάλληλα για την ελαχιστοποίηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης. Ο νόμος απαιτεί επίσης την επεξεργασία των βιοαποβλήτων μέσω κομποστοποίησης ή αναερόβιας χώνευσης, που είναι διαδικασίες που μετατρέπουν τα βιοαπόβλητα σε κομπόστ ή βιοαέριο, αντίστοιχα. Η χρήση κομπόστ και βιοαερίου που παράγεται από βιοαπόβλητα ενθαρρύνεται μέσω διαφόρων κινήτρων και επιδοτήσεων. Ο ελληνικός νόμος για τα βιολογικά απόβλητα αποτελεί μέρος του ευρύτερου πλαισίου διαχείρισης αποβλήτων της χώρας και ευθυγραμμίζεται με τις πολιτικές διαχείρισης αποβλήτων της Ευρωπαϊκής Ένωσης, οι οποίες στοχεύουν στην προώθηση πρακτικών βιώσιμης διαχείρισης αποβλήτων και στη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των αποβλήτων [15].

Όπως ορίζεται στον Ν.4042/2012 (ΦΕΚ 24/Α/13-2-2012) τα βιοαπόβλητα περιλαμβάνουν βιοαποδομήσιμα απόβλητα κήπων και πάρκων, απόβλητα τροφίμων και κουζίνας από νοικοκυριά, εστιατόρια, παρόχους υπηρεσιών εστίασης και χώρους πωλήσεων λιανικής και συναφή απόβλητα από εγκαταστάσεις μεταποίησης τροφίμων. Τα βιοαπόβλητα, ανάλογα με τη φύση ή την προέλευσή τους και τα παραγόμενα από αυτά ρεύματα αποβλήτων, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε οικιακά, εμπορικά και βιομηχανικά βιοαπόβλητα .

2 Βιομηχανικά Απόβλητα

2.1 Εισαγωγή

Ως βιομηχανικό απόβλητο αναφέρεται οποιοδήποτε υλικό ή ουσία που παράγεται ως υποπροϊόν βιομηχανικών διεργασιών και δραστηριοτήτων. Αυτά τα απόβλητα μπορούν να λάβουν πολλές μορφές, συμπεριλαμβανομένων επικίνδυνων χημικών ουσιών, βιολογικών υλικών, ηλεκτρονικών απορριμμάτων και δομικών υπολειμμάτων. Ο χειρισμός και η διάθεση των βιομηχανικών αποβλήτων αποτελεί σημαντική πρόκληση λόγω της πιθανής βλάβης στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Η αποτελεσματική διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων απαιτεί κατάλληλες μεθόδους διάθεσης, όπως η ανακύκλωση, η επεξεργασία ή η ασφαλής αποθήκευση, για να ελαχιστοποιηθεί ο αντίκτυπος τους στο περιβάλλον και να μειωθεί ο κίνδυνος μόλυνσης. Η σωστή διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων είναι ζωτικής σημασίας για την προώθηση της βιωσιμότητας και τη διασφάλιση της μακροπρόθεσμης προστασίας του πλανήτη μας.

Ο στόχος της επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων είναι η ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων των αποβλήτων στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον μειώνοντας τον όγκο, την τοξικότητά τους και την πιθανότητα πρόκλησης βλάβης. Η επιλογή της μεθόδου επεξεργασίας εξαρτάται από τον τύπο των αποβλήτων, τα χαρακτηριστικά τους και τους τοπικούς κανονισμούς. Η αποτελεσματική επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων απαιτεί κατάλληλο σχεδιασμό, επιλογή κατάλληλης τεχνολογίας και συνεχή παρακολούθηση και αξιολόγηση για να διασφαλιστεί ότι η διαχείριση των αποβλήτων γίνεται με ασφαλή και αποτελεσματικό τρόπο. Εφαρμόζοντας ορθές πρακτικές επεξεργασίας βιομηχανικών αποβλήτων, οι οργανισμοί μπορούν να μειώσουν το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα και να προωθήσουν τη βιωσιμότητα για τις μελλοντικές γενιές.

Η προσέγγιση που χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη συστημάτων για τη διαχείριση και τη διάθεση των βιομηχανικών αποβλήτων είναι σημαντικά διαφορετική από την προσέγγιση που χρησιμοποιείται για τα αστικά απόβλητα, δηλαδή εκείνα που προκύπτουν από την καθημερινή ανθρώπινη δραστηριότητα. Επειδή υπάρχει μεγάλη ομοιότητα στα χαρακτηριστικά των απορριμμάτων ενός δήμου ή μιας περιοχής η καλύτερη προσέγγιση για το σχεδιασμό ενός συστήματος διαχείρισης για τα αστικά απόβλητα είναι να αναλυθεί η απόδοση και τα χαρακτηριστικά πολλών υφιστάμενων δημοτικών συστημάτων διαχείρισης και να σχεδιαστεί κάποιο ανάλογο.

Στην περίπτωση των βιομηχανικών απορριμμάτων, ωστόσο, λίγες βιομηχανικές μονάδες έχουν υψηλό βαθμό ομοιότητας μεταξύ προϊόντων και παραγόμενων αποβλήτων. Ως εκ τούτου, δίνεται έμφαση στην ανάλυση των απορριμμάτων υπό διαχείριση, αντί στη σύγκριση με άλλες βιομηχανικές τοποθεσίες.

2.2 Κατηγορίες Βιομηχανικών Αποβλήτων

Τα απόβλητα από τις βιομηχανίες συνήθως ταξινομούνται σε υγρά, στερεά και αέρια και κάθε ένα από τα τρία ρεύματα αποβλήτων οδηγείται σε διαφορετικά τμήματα για επεξεργασία. Οι τρεις κατηγορίες ρυθμίζονται από ξεχωριστές νομοθεσίες και κανονισμούς, αν και είναι στενά αλληλένδετες, καθώς και οι τρεις μολύνουν το περιβάλλον και χρήζουν παράλληλης αντιμετώπισης. Πιο συγκεκριμένα:

- *Υγρά απόβλητα*: Οποιοδήποτε απόβλητο σε υγρή μορφή, όπως λύματα από διαδικασίες παραγωγής, διαλύματα καθαρισμού και χημικά απόβλητα.
- *Στερεά απόβλητα*: Κάθε απόβλητο σε στερεή μορφή, όπως συσκευασίες, χαρτί, βιοαπόβλητα και υπολείμματα οικοδομής.
- *Αέρια απόβλητα*: Τυχόν απόβλητα που απελευθερώνονται στον αέρα, όπως εκπομπές από βιομηχανικές διεργασίες, σκόνη και αναθυμιάσεις.

Κάθε είδος βιομηχανικών αποβλήτων έχει τις δικές του μοναδικές προκλήσεις και απαιτεί διαφορετικές μεθόδους διαχείρισης και διάθεσης. Για παράδειγμα, τα υγρά απόβλητα μπορεί να απαιτούν επεξεργασία για τη μείωση της τοξικότητάς τους πριν από την απόρριψή τους, ενώ τα απόβλητα του αέρα μπορεί να απαιτούν εξοπλισμό ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης για τη μείωση των επιπτώσεών τους στο περιβάλλον. Βέβαια, στη διαχείριση τους πρέπει να λαμβάνεται πάντα υπ' όψη η αλληλένδετη σύνδεση μεταξύ τους και ο πιθανός μετασχηματισμός της μίας μορφής στην άλλη. Για παράδειγμα:

Τα *στερεά απόβλητα* που απορρίπτονται στο έδαφος επηρεάζουν την ποιότητα των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων μέσω των στραγγισμάτων που εισέρχονται στα υπόγεια ύδατα και ταξιδεύοντας μαζί τους στο υπέδαφος εισέρχονται σε κάποιο επιφανειακό υδάτινο σώμα (θάλασσες, λίμνες και ποτάμια), ενώ και οι πτητικές οργανικές ουσίες που εμπεριέχονται στο νερό μπορούν να μολύνουν σε δεύτερο χρόνο τον αέρα.

Οι *αέριοι ρύποι* μπορεί να πέσουν στην γήινη επιφάνεια και να μολύνουν το έδαφος, τα επιφανειακά ή και τα υπόγεια ύδατα, και οι *υδάτινοι ρύποι* μπορούν να διεισδύσουν στο έδαφος ή να εξατμιστούν στον αέρα, μολύνοντας έτσι και αυτοί το περιβάλλον.

Το συνολικό φάσμα των βιομηχανικών αποβλήτων, λοιπόν, πρέπει να αντιμετωπίζεται ως ουσίες που προέρχονται από ένα σύστημα αλληλένδετων δραστηριοτήτων και η αποτελεσματική διαχείρισή τους σε όλες τις μορφές είναι ζωτικής σημασίας για την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος.

Τα βιομηχανικά απόβλητα μπορούν επίσης να κατηγοριοποιηθούν στους ακόλουθους τύπους ανάλογα με την προέλευσή τους:

- *Επικίνδυνα απόβλητα*: απόβλητα που είναι δυνητικά επικίνδυνα ή επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, όπως χημικά, μπαταρίες και ιατρικά απόβλητα.
- *Ηλεκτρονικά απόβλητα (e-waste)*: απόβλητα που παράγονται από ηλεκτρονικές συσκευές και εξοπλισμό, όπως υπολογιστές, τηλεοράσεις και κινητά τηλέφωνα.

- Απόβλητα κατασκευών και κατεδαφίσεων: απόβλητα που παράγονται από την κατασκευή, την ανακαίνιση και την κατεδάφιση κτιρίων, συμπεριλαμβανομένου του ξύλου, του σκυροδέματος και του μετάλλου.
- Βιολογικά απόβλητα: απόβλητα που παράγονται από βιομηχανικές διεργασίες που περιλαμβάνουν ζωντανούς οργανισμούς, όπως απόβλητα τροφίμων και ιλύ λυμάτων.
- Απόβλητα μετάλλων: απόβλητα που παράγονται από την επεξεργασία μετάλλων, όπως παλιοσίδερα και μεταλλικά ροκανίδια.
- Πλαστικά απόβλητα: απόβλητα που παράγονται από την κατασκευή και την επεξεργασία πλαστικών, συμπεριλαμβανομένων των συσκευασιών, των δοχείων και των πλαστικών προϊόντων.
- Απόβλητα γυαλιού: απόβλητα που παράγονται από την παραγωγή και επεξεργασία γυαλιού, όπως σπασμένα γυαλιά, γυάλινα δοχεία και καθρέφτες.

Κάθε τύπος βιομηχανικών αποβλήτων απαιτεί συγκεκριμένες μεθόδους χειρισμού, επεξεργασίας και διάθεσης για να διασφαλιστεί ότι η διαχείρισή τους γίνεται με περιβαλλοντικά υπεύθυνο τρόπο.

2.3 Διαχείριση Βιομηχανικών Αποβλήτων

Για την σωστή διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων είναι απαραίτητο να ακολουθηθούν διάφορα στάδια, με βασική στόχευση την προστασία του περιβάλλοντος και της υγείας των ανθρώπων, μέσω της μείωσης των απορριμμάτων που καταλήγουν σε χώρους υγειονομικής ταφής ή αποτίθενται στο περιβάλλον με άλλο τρόπο στα πλαίσια της βιώσιμης διαβίωσης. Τα στάδια διαχείρισης των βιομηχανικών αποβλήτων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν προσεγγιστικά ως εξής:

2.3.1 Παραγωγή και Διαχωρισμός Βιομηχανικών Αποβλήτων

Η παραγωγή αποβλήτων από βιομηχανικές διεργασίες αποτελεί ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα, αφού όταν παράγονται τα απόβλητα, αυτά πρέπει να ταξινομηθούν και να διαχωριστούν ανάλογα με την μορφή, την επικινδυνότητά και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους. Στόχος είναι να αποφεύγονται τα μείγματα, ώστε αργότερα να είναι ευκολότερη η επεξεργασία των απορριμμάτων.

2.3.2 Συσσώρευση και αποθήκευση Βιομηχανικών Αποβλήτων

Τα απόβλητα στη συνέχεια πρέπει να κατηγοριοποιηθούν και να αποθηκευτούν ανά είδος, στον τόπο παραγωγής όπου ελέγχονται οι διαρροές και αποφεύγονται έτσι τα μείγματα. Πρέπει να χρησιμοποιούνται συσκευασίες, συμβατές και ανθεκτικές στα υπολείμματα, στις οποίες να αναγράφονται: επισήμανση με την ημερομηνία, είδος των απορριμμάτων και κωδικός για την παρακολούθησή τους. Πολύ σημαντικό, μόλις γεμίσουν τα δοχεία, να κλείσουν ερμητικά για να αποφευχθεί η διαρροή και να μεταφερθούν στο χώρο αποθήκευσης. Τα απόβλητα, ανάλογα με το είδος τους και σύμφωνα με τα πρότυπα αποθήκευσης, δεν μπορούν να αποθηκευτούν για περισσότερο από ορισμένο χρονικό διάστημα.

2.3.3 Μεταφορά Βιομηχανικών Αποβλήτων

Η μεταφορά βιομηχανικών απορριμμάτων πρέπει να συμβαδίζει με τους νόμους κάθε χώρας και το όχημα μεταφοράς πρέπει να φέρει τεχνικό δελτίο των απορριμμάτων, καθώς και ο οδηγός να έχει άδεια που του επιτρέπει να τα μεταφέρει.

2.3.4 Επεξεργασία και τελική διάθεση Βιομηχανικών Αποβλήτων

Η επεξεργασία πραγματοποιείται έτσι ώστε να εξασφαλιστεί η όσο το δυνατόν μικρότερη επιβάρυνση του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας. Οι επεξεργασίες, που θα πραγματοποιηθούν, θα εξαρτηθούν από τον τύπο των βιομηχανικών αποβλήτων και αφού ολοκληρωθεί θα οδηγήσει το τελικό προϊόν είτε σε ασφαλή απόθεση στο περιβάλλον είτε σε ένα νέο προϊόν εμπορικά αξιοποιήσιμο.

2.4 Απόβλητα Βιομηχανικών Τροφίμων

Η συνεχής αύξηση του πληθυσμού έχει προκαλέσει αισθητή ζήτηση τροφίμων σε όλο τον κόσμο, η οποία αναμένεται να αυξηθεί έως και 50% έως το 2050, σύμφωνα με την Υπηρεσία Τροφίμων και Γεωργίας του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών (FAO) [16]. Ωστόσο, δεν έχει παρασχεθεί βιώσιμη λύση για την παραγωγή περισσότερων και καλύτερων τροφίμων με την ίδια ή λιγότερη χρήση των πόρων [17]. Αυτό έχει οδηγήσει σε υπερβολική κατανάλωση πόρων, η οποία συνοδεύεται από τεράστιους όγκους βιομηχανικών αποβλήτων [18].

Ετησίως, το ένα τρίτο των παραγόμενων τροφίμων σπαταλάται παγκοσμίως στη συνολική αλυσίδα αξίας, από «το αγρόκτημα στο πιρούνι» (Farm to Fork), που αντιστοιχεί σε 1,3 δισεκατομμύρια τόνους ετησίως [16]. Έτσι, η τάση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής να προσαρμοστεί σε μια κυκλική οικονομία είναι στις μέρες μας μια επιτακτική ανάγκη. Υπό το πρίσμα της πρόσφατης αποκάλυψης της Πράσινης Συμφωνίας (Green Deal), δηλαδή ενός φιλόδοξου σχεδίου για να καταστεί η Ευρώπη ουδέτερη από εκπομπές άνθρακα έως το 2050, είναι προφανές ότι οι εταιρείες θα είναι αναγκαστούν να χρησιμοποιούν κλειστούς βρόχους πόρων στο μέλλον για να περιορίσουν τα απόβλητα και να μειώσουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις των διεργασιών τους .

Η στρατηγική Farm to Fork του Green Deal δίνει έμφαση κυρίως στην παραγωγή τροφίμων και σκοπεύει να εφαρμόσει την προσέγγιση της κυκλικής οικονομίας για τη βελτίωση και τη βιωσιμότητα της παραγωγής τροφίμων [19]. Το κλείσιμο του βρόχου στο πλαίσιο των συστημάτων παραγωγής τροφίμων θα συνεπαγόταν τη βελτίωση της χρήσης του πλεονάσματος τροφίμων, των απορριμμάτων και των υποπροϊόντων.



Σχήμα 2.1: Κυκλική οικονομία σύμφωνα με τη στρατηγική Farm to Fork [19].

2.5 Απόβλητα Βιομηχανίας Επεξεργασίας Πατάτας

Καθώς ο κόσμος προσπαθεί να κάνει μια μετάβαση σε μια οικονομία χαμηλών εκπομπών άνθρακα και μειωμένων αποβλήτων, τα μέλη της Ένωσης Επεξεργαστών Πατάτας (EUPPA) καλωσορίζουν τις πράσινες φιλοδοξίες και επιθυμούν να συμβάλουν στη στροφή προς μεγαλύτερη βιωσιμότητα [20]. Οι εταιρείες στοχεύουν στη μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας, της πρόσληψης γλυκού νερού, των εκπομπών άνθρακα καθώς και στα μηδενικά απόβλητα σε χώρους υγειονομικής ταφής από μονάδες επεξεργασίας τροφίμων. Ως εκ τούτου, καλούνται να επιδείξουν όχι μόνο τις στρατηγικές τους για απαλλαγή από τις ανθρακούχες εκπομπές, αλλά και στρατηγικές μείωσης των αρνητικών επιπτώσεων στη βιοποικιλότητα.

Η πατάτα είναι η τρίτη πιο σημαντική καλλιέργεια τροφίμων σε παγκόσμιο επίπεδο [21]. Ως αποτέλεσμα, από το 2001 έως το 2020, η παγκόσμια παραγωγή πατάτας αυξήθηκε κατά περίπου 18% [16]. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας αυτών των καλλιεργειών, οι εταιρείες πατάτας παράγουν τεράστιους όγκους απορριμμάτων. Για κάθε τόνο επεξεργασμένης πατάτας, παράγονται παράλληλα 0,16 τόνοι στερεών αποβλήτων[22]. Οι δύο κύριες πηγές απορριμμάτων πατάτας προέρχονται από τις γεωργικές εργασίες (5–20%) και τη βιομηχανία τσιπς πατάτας (18%) [23]. Για παράδειγμα, η παραγωγή τσιπς πατάτας δημιουργεί απόβλητα από τις ακόλουθες διαδικασίες: ξεφλούδισμα (φλούδες πατάτας), διαλογή (χαλασμένες πατάτες), κοπή (άμυλο και φέτες πατάτας) και τηγάνισμα (τσιπς χαμηλής ποιότητας). Αυτά τα υποστρώματα αποτελούνται κυρίως από λιγνοκυτταρινικά υλικά, όπως ημικυτταρίνη, κυτταρίνη και λιγνίνη, καθώς και υδατάνθρακες, όπως πρωτεΐνες, λιπίδια και λιπαρά οξέα. Δεδομένων των ιδιοτήτων τους, αυτά τα ρεύματα αποβλήτων μπορούν να χαρακτηριστούν ως πολλά υποσχόμενες πρώτες ύλες για τις βιομηχανίες επεξεργασίας

τροφίμων, φαρμακευτικών και βιοσυνθετικών. Αυτό έχει αυξήσει το ενδιαφέρον για την αξιοποίησή τους για την παραγωγή βιοπροϊόντων με προστιθέμενη αξία [24].

Η μετατροπή των παραπάνω σε βιοκαύσιμα μπορεί είναι ένας άλλος βιώσιμος τρόπος για την ανάπτυξη εναλλακτικών πηγών ενέργειας και την ελαχιστοποίηση των επιβλαβών εκπομπών αερίων [25]. Η παραγόμενη βιοαιθανόλη μέσω της μικροβιακής ζύμωσης αμύλου με βάση τη ζάχαρη και η λιγνοκυτταρινική πρώτη ύλη έχει θεωρηθεί ως δυνητικό ανανεώσιμο καύσιμο [26]. Οι χημικές και δομικές ιδιότητες της πρώτης ύλης καθορίζουν τη δυσκολία της παραγωγής. Η συνολική παγκόσμια παραγωγή αιθανόλης το 2021 είναι 27.310 εκατομμύρια γαλόνια, εκ των οποίων το 60%, περίπου, προέρχεται από αμυλώδη υλικά [27], [28].

Λίγες ερευνητικές μελέτες έχουν διεξαχθεί για την παραγωγή βιοαιθανόλης από βιομηχανικά απόβλητα επεξεργασίας πατάτας και επικεντρώνονται στη διερεύνηση των τριών σταδίων της σύνθεσης βιοαιθανόλης από αμυλούχο και λιγνοκυτταρινικό υλικό: προεπεξεργασία, υδρόλυση και ζύμωση. Σύμφωνα με τους Khawla et. al. [29], η ενζυμική υδρόλυση έχει αποδειχθεί ότι είναι προτιμότερη από την όξινη υδρόλυση, με σημαντικές συγκεντρώσεις αναγωγικών σακχάρων ($69 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), με τη χρήση απορριμμάτων φλούδας πατάτας ως πρώτη ύλη. Μια άλλη ερευνητική μελέτη έδειξε ότι $11,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ βιοαιθανόλης λαμβάνονται από την ενζυμική σακχαροποίηση φλοιών πατάτας χρησιμοποιώντας αμυλολυτικά και κυτταρολυτικά ένζυμα [30].

Ορισμένα από τα βήματα που αναφέρονται παραπάνω έχουν εφαρμοστεί ταυτόχρονα, οδηγώντας σε ακόμη υψηλότερες αποδόσεις αιθανόλης, μέσω της διεργασίας της ταυτόχρονης σακχαροποίησης και ζύμωσης, SSF. Έτσι, το SSF έχει αντικαταστήσει τη διεργασία διακριτής υδρόλυσης και ζύμωσης (SHF) ως πιο οικονομικός και αποτελεσματικός τρόπος παραγωγής βιοαιθανόλης. Συγκεκριμένα, υψηλή απόδοση αιθανόλης παρατηρήθηκε χρησιμοποιώντας *Saccharomyces cerevisiae* μετά από 48 ώρες επώασης από απόβλητα φλούδας πατάτας σε θερμοκρασία $35 \text{ }^\circ\text{C}$ και pH 6,0 [31].

3 Βιοκαύσιμα

3.1 Εισαγωγή

Τα βιοκαύσιμα είναι καύσιμα που παράγονται από οργανικά υλικά -βιομάζα- όπως φυτά, άλγη, απόβλητα και ζωικά λίπη, αντί για ορυκτά καύσιμα όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Τα βιοκαύσιμα θεωρούνται ανανεώσιμες πηγές ενέργειας καθώς τα οργανικά υλικά μπορούν να αναγεννηθούν. Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι βιοκαυσίμων: η **βιοαιθανόλη** και το **βιοντίζελ**, τα οποία βρίσκονται σε υγρή μορφή. Ενώ το **βιοαέριο** και τα **pellets** είναι επίσης βιοκαύσιμα που απαντώνται σε αέρια και στερεή μορφή αντίστοιχα. Ο στόχος της χρήσης βιοκαυσίμων είναι η μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου και της εξάρτησης από πεπερασμένα ορυκτά καύσιμα [32].

Δεδομένου ότι τα ορυκτά καύσιμα έχουν γίνει τόσο φθηνά λόγω των πρόσφατων τεχνολογικών προόδων, το ενδιαφέρον για τη χρήση της βιομάζας ως πηγή ανανεώσιμης ενέργειας είχε μειωθεί [33], [34]. Ωστόσο, τα υψηλά επίπεδα εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, η θανατηφόρα ρύπανση, οι ασταθείς τιμές των ορυκτών καυσίμων και η ταχεία αύξηση της παγκόσμιας ζήτησης για καύσιμα μεταφοράς έχουν ωθήσει εκτεταμένη έρευνα για την ανάπτυξη της βιοενέργειας. Βιοκαύσιμο είναι κάθε καύσιμο που προέρχεται από βιομάζα που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [35]. Στο μέλλον, η βιομάζα θα μπορούσε να είναι μια βιώσιμη εναλλακτική λύση στα ορυκτά καύσιμα ως πηγή καθαρής, ανανεώσιμης ενέργειας.

Η βιομάζα με τη μορφή καυσόξυλου χρησιμοποιείται παραδοσιακά από τον άνθρωπο για την παραγωγή ενέργειας με καύση. Όλα τα αναλώσιμα που προέρχονται από ζωντανούς οργανισμούς, φυτικούς ή ζωικούς, θεωρούνται οργανικά απόβλητα. Τα βιοαποδομήσιμα σκουπίδια είναι σκουπίδια που διασπώνται σε διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο ή πολύ βασικές οργανικές ενώσεις. Τα οργανικά απόβλητα περιλαμβάνουν υπολείμματα τροφίμων, αποκόμματα αυλής και υπολείμματα ξύλου. Στον τομέα της οικολογίας, η λέξη «βιομάζα» αναφέρεται σε ζωντανά πλάσματα, ενώ στον τομέα της βιοενέργειας, αναφέρεται σε υπολείμματα πρόσφατα ζωντανών ειδών που έκτοτε έχουν πεθάνει. Στην τελευταία περίπτωση, ο ορισμός της βιομάζας μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με το τι περιλαμβάνεται (π.χ. αποκλειστικά φυτά, φύκια ή φυτά και ζώα). Όσον αφορά τη βιοενέργεια, τα φυτά είναι μακράν η πιο κοινή πηγή βιομάζας. Τα οργανικά απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας με διάφορους τρόπους. Η αναερόβια χώνευση, η άμεση καύση, η υδροθερμική υγροποίηση, η μετεστεροποίηση, η πυρόλυση, η θερμική αεριοποίηση και η ζύμωση είναι μερικές από τις τεχνικές μεθόδους για την παραγωγή ανανεώσιμης ενέργειας [36].

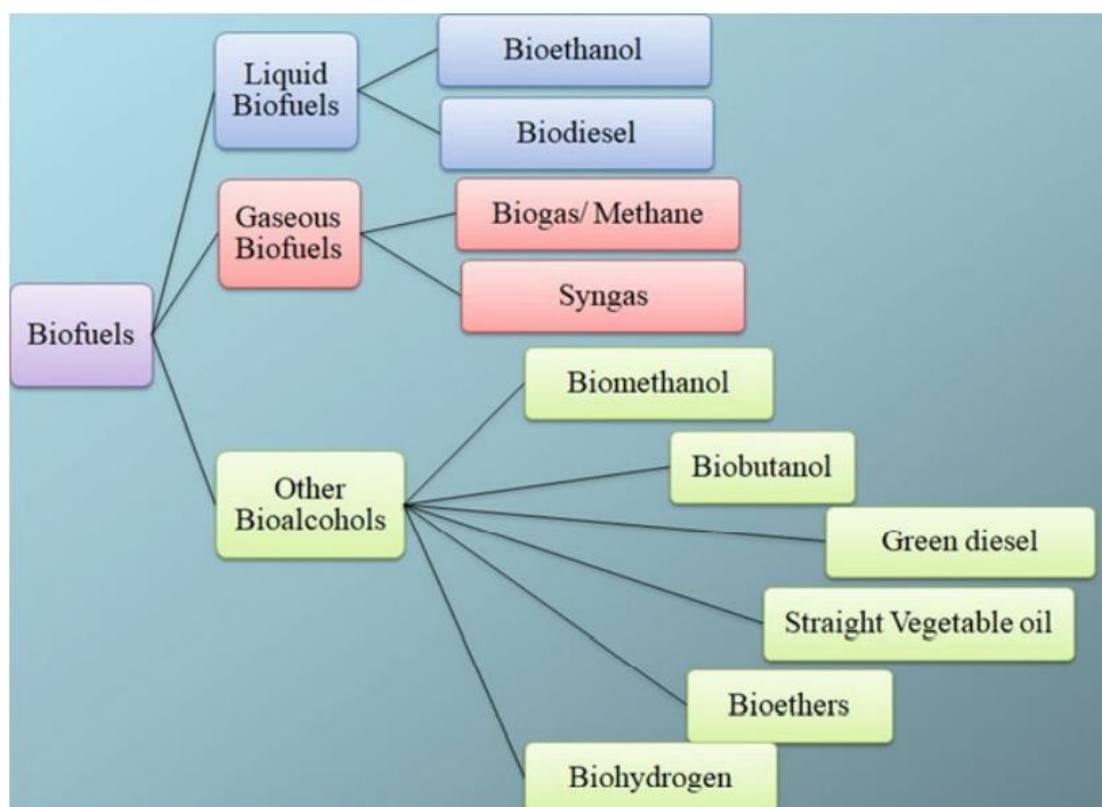
Έτσι, τα τελευταία χρόνια, τα βιοκαύσιμα έχουν γίνει η κύρια πηγή βιοενέργειας, παρέχοντας μια εναλλακτική λύση στη συμβατικά χρησιμοποιούμενη ενέργεια που μπορεί να καλύψει την αυξανόμενη ενεργειακή ζήτηση για τους ανθρώπους σε όλο τον κόσμο, μειώνοντας παράλληλα τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου.

3.2 Είδη Βιοκαυσίμων

Όπως προαναφέρθηκε τα βιοκαύσιμα απαντώνται και στις τρεις καταστάσεις της ύλης (στερεό, υγρό και αέριο) και με βάση τις μορφές που διακινούνται εμπορικά διακρίνονται σε:

- **Βιοαιθανόλη**, που παρασκευάζεται από ζάχαρη, άμυλο ή κυτταρίνη και χρησιμοποιείται ως πρόσθετο βενζίνης.
- **Βιοντίζελ**, το οποίο παρασκευάζεται από φυτικά έλαια, ζωικά λίπη ή απόβλητα μαγειρικά λάδια και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε κινητήρες ντίζελ, είτε αυτούσιο είτε σε μίγμα με το συμβατικό ντίζελ στους ήδη υπάρχοντες πετρελαιοκινητήρες, καθώς αποτελεί άριστο υποκατάστατο του συμβατικού.
- **Βιοαέριο**, η παραγωγή του οποίου γίνεται από την αναερόβια χώνευση οργανικής ύλης, όπως γεωργικά απόβλητα, απόβλητα τροφίμων και λύματα.
- **Pellets** και **Briquettes**, που παράγονται από αγροτικά υπολείμματα.

Τα υγρά βιοκαύσιμα -Βιοντίζελ και Βιοαιθανόλη- προορίζονται σχεδόν αποκλειστικά για την κίνηση οχημάτων, έστω και με ανάμιξη σε μικρά ποσοστά, στην πρώτη φάση, με συμβατικά καύσιμα αντίστοιχων ιδιοτήτων. Ενώ, ακόμα περισσότερες κατηγορίες βιοκαυσίμων αναφέρονται στο **Σχήμα 3.1**.



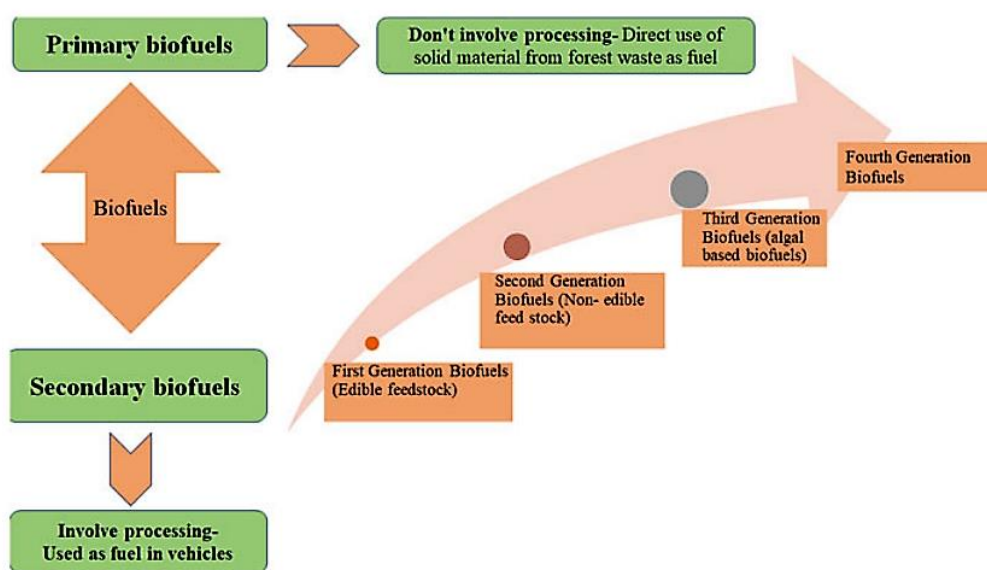
Σχήμα 3.1: Κύριοι τύποι βιοκαυσίμων με βάση το μοριακό τους βάρος [37].

Πιο υποσχόμενα για περεταίρω μελέτη είναι τα υγρά και τα αέρια βιοκαύσιμα, καθότι υπάρχουν εναλλακτικές μέθοδοι αξιοποίησής τους. Η παγκόσμια κοινότητα προσανατολίζεται προς την ενεργειακή, κυρίως, χρήση των αερίων βιοκαυσίμων και

ειδικότερα προς την παραγωγή (ή συμπαραγωγή) ηλεκτρισμού και θερμότητας από το syngas (θερμοχημική αεριοποίηση Βιομάζας), το Βιοαέριο από αναερόβιους χωνευτήρες και ΧΥΤΑ, και σε μικρότερο βαθμό σήμερα από το βιοϋδρογόνο. Για το τελευταίο, που θεωρείται το καύσιμο του μέλλοντος, επιφυλάσσεται μια ευρύτερη χρήση που στο μέλλον θα περιλαμβάνει την αξιοποίησή του τόσο για ηλεκτροπαραγωγή σε μικρή κλίμακα, όσο και για την κίνηση οχημάτων μέσω των κυψελών καυσίμου (fuel cells) [32].

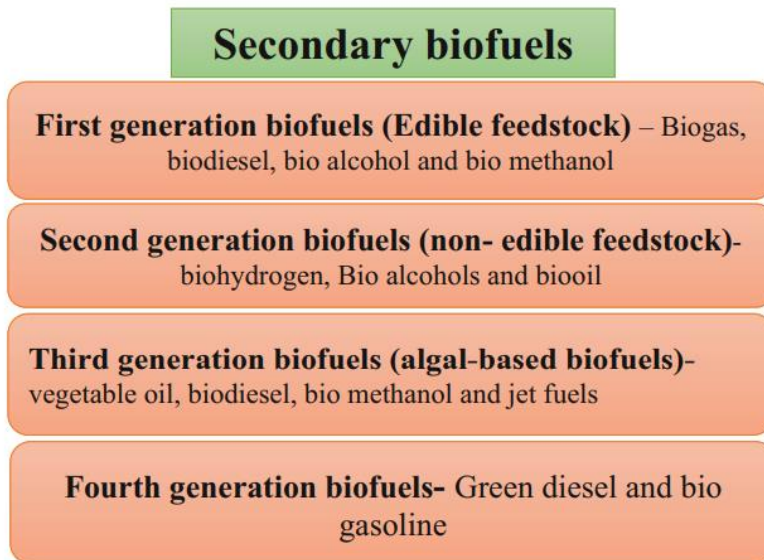
3.3 Κατηγορίες Βιοκαυσίμων

Τα βιοκαύσιμα ταξινομούνται σε *πρωτογενή* και *δευτερογενή* με βάση την άμεση ή έμμεση χρήση τους (*Σχήμα 3.2*). Τα πρωτογενή βιοκαύσιμα δεν απαιτούν κανένα είδος επεξεργασίας. Το στερεό υλικό από τα απόβλητα του φυσικού περιβάλλοντος χρησιμοποιείται απευθείας ως καύσιμο για παραγωγή ενέργειας, δηλαδή καυσόξυλα, γρασίδι, σφαιρίδια ξύλου, ροκανίδια και άλλα [37].



Σχήμα 3.2: Κατηγοριοποίηση Βιοκαυσίμων με βάση τη χρήση τους [37]

Με βάση τους πόρους της πρώτης ύλης και τις τεχνολογίες παραγωγής, τα δευτερογενή βιοκαύσιμα ταξινομούνται σε βιοκαύσιμα πρώτης, δεύτερης, τρίτης και τέταρτης γενιάς [38].



Σχήμα 3.3: Κατηγοριοποίηση δευτερογενών βιοκαυσίμων ανά γενιά [37].

Αναλυτικότερα, τα δευτερογενή καύσιμα κατηγοριοποιούνται, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 3.3**, σε:

- Βιοκαύσιμα 1^{ης} γενιάς

Τα βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς παράγονται από δύο τύπους **βρώσιμων** πρώτων υλών, με βάση το άμυλο και τη ζάχαρη. Παραδείγματα πρώτων υλών με βάση το άμυλο είναι οι πατάτες, το κριθάρι, το καλαμπόκι και το σιτάρι. Ενώ αξιοποιήσιμες πρώτες ύλες με βάση τη ζάχαρη είναι κατά κύριο λόγο το ζαχαροκάλαμο και τα ζαχαρότευτλα. Οι πρώτες ύλες καλλιεργούνται σε μονοκαλλιέργειες, πράγμα που σημαίνει ότι μόνο ένας τύπος πρώτης ύλης καλλιεργείται στον ίδιο χώρο ταυτόχρονα. Οι πιο κοινές βρώσιμες πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς είναι το καλαμπόκι, το ζαχαροκάλαμο και το σιτάρι.

Η πρώτη ύλη μετατρέπεται σε βιοκαύσιμα μέσω μιας διαδικασίας ζύμωσης. Το τελικό προϊόν της διαδικασίας διέρχεται εντός ενός θαλάμου απόσταξης για την απομάκρυνση των ακαθαρσιών από τα βιοκαύσιμα. Ειδικότερα, οι πρώτες ύλες με βάση το άμυλο πρέπει να υποστούν προεπεξεργασία, τις περισσότερες φορές, πριν τους επιβληθεί ζύμωση. Αυτό συμβαίνει επειδή οι πρώτες ύλες με βάση το άμυλο έχουν δομή πολυμερούς μακράς αλυσίδας γλυκόζης και πρέπει να διασπαστούν σε μικρότερη αλυσίδα για να διασφαλιστεί η επιτυχής μετατροπή της πρώτης ύλης σε βιοκαύσιμο.

Η διαδικασία παραγωγής βιοκαυσίμων μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον και ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να κατανοήσουμε την αξιολόγηση κύκλου ζωής της παραγωγής βιοκαυσίμων για να εκτιμήσουμε τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Τα πιο ευρέως διαδεδομένα βιοκαύσιμα, όπως η βιοαιθανόλη, το βιοντίζελ και το βιοαέριο είναι βιοκαύσιμα πρώτης γενιάς.

- Βιοκαύσιμα 2^{ης} γενιάς

Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς έχουν αναπτυχθεί για να ξεπεράσουν τους περιορισμούς των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς. Παράγονται από **μη edώδιμες** καλλιέργειες όπως ξύλο, απόβλητα φυτικών ελαίων, αστικά στερεά απόβλητα, οργανικά απόβλητα, απόβλητα καλλιεργειών τροφίμων και συγκεκριμένες καλλιέργειες βιομάζας, εξαλείφοντας έτσι το κύριο πρόβλημα των βιοκαυσίμων πρώτης γενιάς. Τα βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς δύνανται να είναι πιο ανταγωνιστικά ως προς το κόστος τους σε σχέση με τα υπάρχοντα ορυκτά καύσιμα, ενώ και αξιολογήσεις του κύκλου ζωής των βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς δείχνουν ότι μέσω αυτών αυξάνονται τα «καθαρά ενεργειακά κέρδη» [39].

Η αιθανόλη εξάγεται από ταχέως αναπτυσσόμενα δέντρα χρησιμοποιώντας ενζυμική υδρόλυση βιομάζας για την απομάκρυνση των σακχάρων από τις ίνες λιγνίνης του φυτού. Αντίθετα, το άχυρο και άλλα υπολείμματα υποβάλλονται σε θερμοχημική προεπεξεργασία, όπως η αεριοποίηση για την παραγωγή Syngas. Το H₂ που παράγεται, συνήθως χρησιμοποιείται ως καύσιμο, ενώ οι υπόλοιποι υδρογονάνθρακες μπορούν να αξιοποιηθούν ως πρόσθετα βενζίνης. Υπάρχουν ορισμένοι περιορισμοί που σχετίζονται με τη δημιουργία SGB, όπως το υψηλό κόστος κεφαλαίου, η δυσκολία στην εξαγωγή σακχάρων και των θρεπτικών συστατικών από καλλιέργειες εδάφους και καυσίμων.

Ενδεικτικά, ως βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς, αναφέρονται τα κυτταρινούχα βιοκαύσιμα, το βιοϋδρογόνο και η βιομεθανόλη.

- Βιοκαύσιμα 3^{ης} γενιάς

Τα βιοκαύσιμα αυτής της γενιάς παράγονται από φύκια που έχουν φυσική περιεκτικότητα σε λάδι που είναι μεγαλύτερη από 50%. Γενικά, τα υδάτινα λύματα χρησιμοποιούνται για την καλλιέργεια φυκιών και το βιοντίζελ μπορεί να παραχθεί μέσω εξαγωγής και επεξεργασίας του ελαιώδους περιεχομένου τους. Επίσης, το υπόλειμμα που απομένει μετά την εξαγωγή λαδιού θα μπορούσε να αξιοποιηθεί περαιτέρω για τη παραγωγή βιοαιθανόλης.

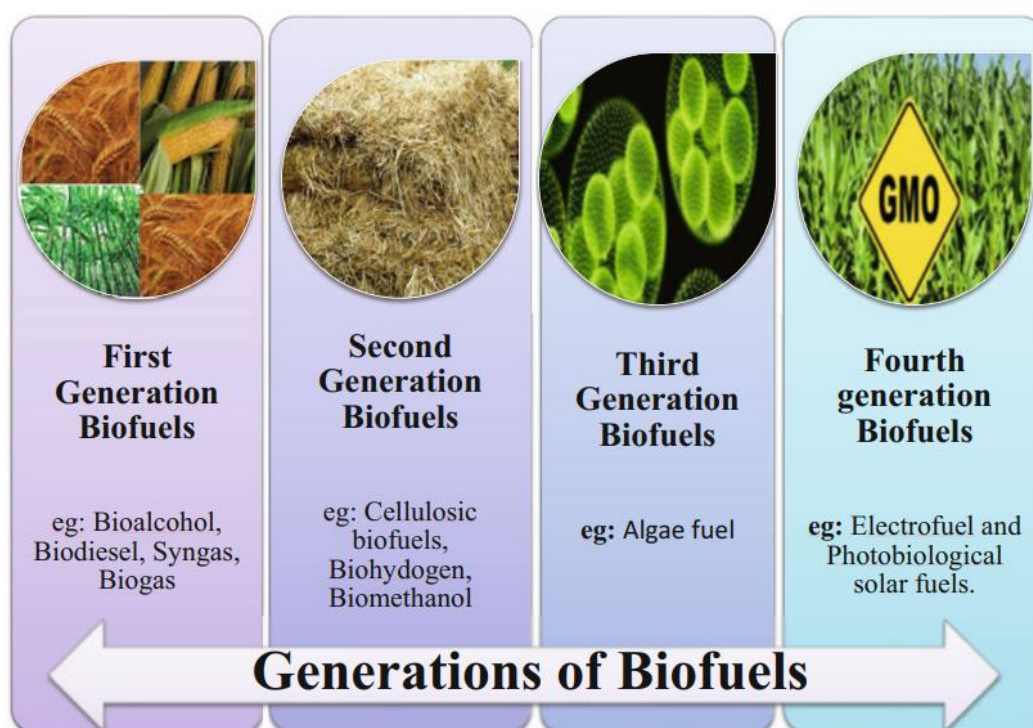
Αυτή η πρώτη ύλη φυκιών παρέχει μια φθηνή, υψηλής ενέργειας ανανεώσιμη πρώτη ύλη με υψηλό σημείο ανάφλεξης, η οποία είναι βιοδιασπώμενη και σχετικά ασφαλής για το περιβάλλον. Επιπλέον, μειώνει τους περιορισμούς της γης και του νερού, καθώς εξαλείφει την ανάγκη για χώμα ή γλυκό νερό. Οι περιορισμοί αυτής της τεχνολογίας βιοκαυσίμων έγκεινται στην ανάγκη μεγαλύτερου κεφαλαίου. Αυτό συμβαίνει επειδή η παραγωγή τους απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια και λίπασμα, ενώ τα καύσιμα που παράγονται αποικοδομούνται γρήγορα από άλλα βιοκαύσιμα.

- Βιοκαύσιμα 4^{ης} γενιάς

Κατά τη διάρκεια της περιόδου ανάπτυξης, η βιομάζα που έχει απορροφήσει διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται συνήθως για την παραγωγή αυτής της μορφής καυσίμου. Η διαδικασία παραγωγής βιοκαυσίμων τέταρτης γενιάς ξεκινάει καθώς το CO₂ προσλαμβάνεται χρησιμοποιώντας πρακτικές όπως η καύση οξέος-καυσίμου [40].

Αυτή η γενιά βιοκαυσίμων παράγεται με χρήση μη καλλιεργήσιμης γης και δεν απαιτεί τη διάσπαση της βιομάζας. Αποτελείται από ηλεκτροκαύσιμη άμμο και φωτοβιολογικά ηλιακά καύσιμα.

Τα ηλεκτροκαύσιμα παράγονται από ηλεκτρική ενέργεια που αποθηκεύεται σε χημικούς δεσμούς υγρών και αερίων. Οι κύριοι στόχοι είναι η βουτανόλη, το βιοντίζελ και το H₂ ενώ περιλαμβάνονται επίσης το μεθάνιο και το βουτάνιο. Το ηλιακό καύσιμο είναι χημικής φύσης και συντίθεται από την ηλιακή ενέργεια. Το φως συνήθως μετατρέπεται σε χημική ενέργεια με την αναγωγή των πρωτονίων σε H₂ ή CO₂ σε οργανικές ενώσεις. Η τεχνολογία για την ανάπτυξη βιοκαυσίμων τέταρτης γενιάς, βρίσκεται ακόμα στα αρχικά της στάδια, απαιτώντας μια μεγάλη αρχική επένδυση και μεγαλύτερους χρόνους επεξεργασίας.



Σχήμα 3.4: Διαφορετικές γενιές βιοκαυσίμων με τα αντίστοιχα παραδείγματα βιοκαυσίμων [37].

3.4 Πρώτες Ύλες

Με βάση την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται στην παραγωγή τους, τα βιοκαύσιμα αλλά και οι ενδιάμεσοι φορείς βιοενέργειας μπορούν να αναφέρονται ως [37], [39]:

- Συμβατικά βιοκαύσιμα (πρώτης γενιάς) τα οποία παράγονται από **καλλιεργήσιμες τροφίμων**, όπως πατάτες, φοίνικες, ελαιοκράμβη, σόγια, τεύτλα και δημητριακά (καλαμπόκι, σιτάρι και άλλα) και αξιοποιούν το περιεχόμενο λάδι, άμυλο ή ζάχαρη των πρώτων αυτών υλών.
- Προηγμένα βιοκαύσιμα (δεύτερης, τρίτης και τέταρτης γενιάς) - όπως ορίζονται από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή- παράγονται από πρώτες ύλες που δεν

ανταγωνίζονται άμεσα με καλλιέργειες τροφίμων και ζωοτροφών, όπως απόβλητα και γεωργικά υπολείμματα -άχυρο σίτου, αστικά απόβλητα και άλλα μη διατροφικές καλλιέργειες και φύκια.

Τα βιοκαύσιμα όπως έχει ήδη αναφερθεί μπορούν να υποκαταστήσουν τα ορυκτά καύσιμα μεταφοράς, με το πλεονέκτημα ότι παρέχουν άνθρακα προερχόμενο από ανανεώσιμες πηγές. Σε γενικές γραμμές, οι διάφοροι τύποι πρώτων υλών βιομάζας που ενδεχομένως διατίθενται για παραγωγή βιοενέργειας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

Πίνακας 3.1: Κατηγορίες πρώτων υλών προς παραγωγή βιοκαυσίμων.

Δεσμευτικές Καλλιέργειες	Απόβλητα και Υπολείμματα
Καλλιέργειες με περιεχόμενη Ζάχαρη	Υπολείμματα με βάση το πετρέλαιο
Καλλιέργειες με περιεχόμενο Άμυλο	Λιγνοκυτταρινικά υπολείμματα
Καλλιέργειες με περιεχόμενα έλαια	Οργανικά υπολείμματα
Καλλιέργειες με περιεχόμενη λιγνοκυτταρινική βιομάζα	Αέρια απόβλητα
Άλγη και υδρόβια βιομάζα	Οικιακά οργανικά απορρίμματα

Για την παροχή ενός βιώσιμου πόρου ανανεώσιμης ενέργειας για παγκόσμια χρήση, η παραγωγή βιοκαυσίμων από προσιτό πλεόνασμα λιγνοκυτταρινικής βιομάζας ήταν το επίκεντρο της έρευνας από τα τέλη του εικοστού αιώνα [41]. Τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά είναι ανανεώσιμα, φθηνά και άφθονα, συμπεριλαμβανομένων των γεωργικών υπολειμμάτων (πατάτα, άχυρο σίτου, καλαμπόκι, κ.α.), στερεά απόβλητα, ξυλώδη πρώτη ύλη, και άλλα. Ως εκ τούτου, οι ενεργειακές καλλιέργειες καλλιεργούνται ως επί το πλείστον σε εδάφη χαμηλής γονιμότητας που οδηγεί σε χαμηλότερη παραγωγή και κόστος παραγωγής πολύ υψηλότερο. Διάφοροι παράγοντες θα μπορούσαν να ληφθούν υπόψη όταν αποφασίζεται ο τύπος της καλλιέργειας (τρόφιμα ή ενέργεια) που θα καλλιεργηθεί σε ένα κομμάτι γης.

Οι ενεργειακές καλλιέργειες περιλαμβάνουν γενικά καλλιέργειες πλούσιες σε άμυλο και ζάχαρη όπως ο αραβόσιτος και το ζαχαροκάλαμο καθώς και είδη ελαιούχων σπόρων όπως η σόγια και ο ηλίανθος. Οι προαναφερθείσες καλλιέργειες ζάχαρης-αμύλου καταναλώνονται γενικά και ως τρόφιμα για τον άνθρωπο και ως ζωοτροφή. Τέτοιες καλλιέργειες με τα μοναδικά τους προϊόντα μπορούν εύκολα να μετατραπούν σε βιοκαύσιμα, όπως αιθανόλη μέσω ζύμωσης για να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμο. Το γρασίδι που καλλιεργείται ως σανός και τα βοσκοτόπια περιλαμβάνονται γενικά σε αυτή την ομάδα. Αυτές οι καλλιέργειες χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ενέργειας, καθώς περιέχουν περισσότερες ίνες, όπως κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη και λιγότερους υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και έλαια [37].

Οι μέθοδοι όπως η άμεση καύση για θερμότητα ή ενέργεια, η σύνθεση αιθανόλης (από ζύμωση κυτταρίνης), οι θερμοχημικές διαδικασίες ή η αναερόβια χώνευση για την παραγωγή βιοαερίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για την παραγωγή ενέργειας από αυτές τις καλλιέργειες.

Παρά το γεγονός ότι ορισμένα είδη καλλιεργειών είναι κατάλληλα για βιοκαύσιμα, τα απόβλητα/υπολείμματα αραβοσίτου και σιταριού έχουν κερδίσει τη μέγιστη προσοχή λόγω του χαμηλού κόστους και της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας [42]. Τα άχυρα και τα δημητριακά, όπως το σιτάρι και το καλαμπόκι είναι τα καλύτερα συστατικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοκαυσίμων καθώς είναι το συμπροϊόν των καλλιεργειών τροφίμων. Ως εκ τούτου, τέτοιου είδους παραγωγή δημητριακών δεν οδηγεί σε αντιπαράθεση με την παραγωγή τροφίμων [43].

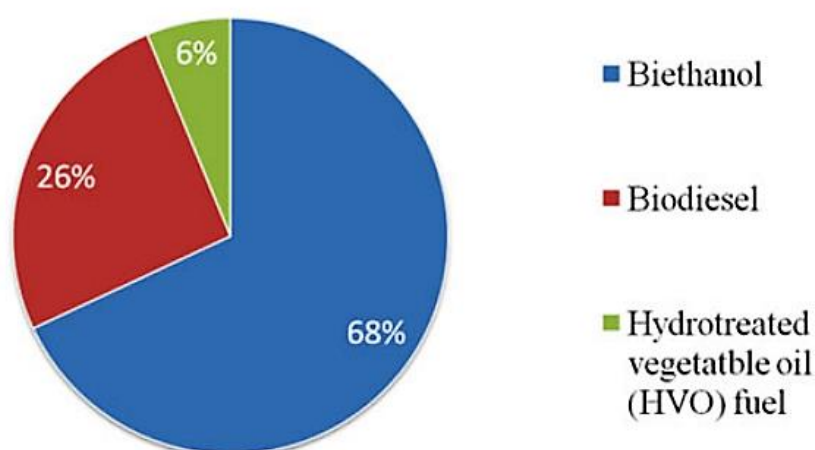
Πίνακας 3.2: Τα κύρια βιοκαύσιμα που παράγονται σε όλο τον κόσμο μαζί με τις αντίστοιχες γεωργικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται γενικά [37], [44].

A/A	Βιοκαύσιμο	Εμπορική τροφοδοσία
1	Βιοντίζελ	Λιγνοκυτταρινούχα, Ελαιόσποροι (κραμβόσποροι, σόγια)
2	Βιοαιθανόλη	Λιγνοκυτταρινούχα (άχυρο, πατάτα, ρύζι, ζαχαροκάλαμο)
3	Φουρφουράλη	Λιγνοκυτταρινούχα (άχυρο, ζωοτροφή)
4	Βιομεθάνιο	Λιγνοκυτταρινούχα (άχυρο, ζωοτροφή)
5	Βιοϋδρογόνο	Λιγνοκυτταρινούχα (άχυρο, ζωοτροφή)
6	Βιοβουτανόλη	Αμυλούχο υλικό (ζαχαροκάλαμο, άχυρο, ρύζι)

3.5 Παγκόσμια Παραγωγή Βιοκαυσίμων

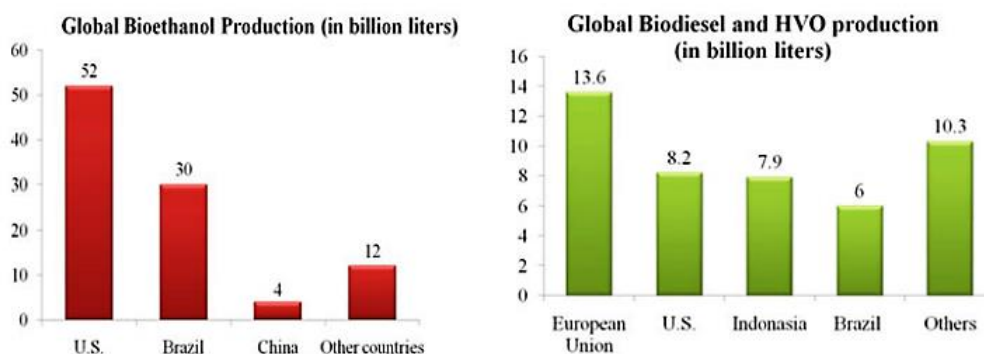
Η παγκόσμια παραγωγή βιοκαυσίμων ήταν σε ανοδική τάση μέχρι που η πανδημία και ο Ρώσο-Ουκρανικός πόλεμος την επηρέασε αρνητικά. Η παγκόσμια παραγωγή βιοκαυσίμων μεταφοράς το 2020 εκτιμάται σε 144 δισεκατομμύρια λίτρα [45], [46].

Global biofuel share (2020)



Σχήμα 3.5: Παραγωγή κύριων βιοκαυσίμων για το έτος 2020 [45].

Οι Ηνωμένες Πολιτείες είναι ο ηγέτης στην παραγωγή βιοντίζελ ακολουθούμενες από τη Βραζιλία. Η αιθανόλη και το βιοντίζελ είναι τα δύο κύρια βιοκαύσιμα που έχουν μεγάλη πιθανότητα να υποκαταστήσουν τη βενζίνη και το ντίζελ, τα βασικά καύσιμα που συμβάλλουν στα αέρια και τα σωματίδια του θερμοκηπίου, αντίστοιχα. Προσοχή λαμβάνεται, επίσης, από το βιοϋδρογόνο λόγω του φιλόξενου, περιβαλλοντικού υποπροϊόντος του, δηλαδή του νερού.



Σχήμα 3.6: Κύριοι παραγωγοί (α) Βιοαιθανόλης και (β) Βιοντίζελ, παγκοσμίως [45], [46].

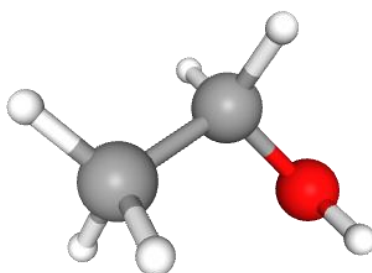
Επί του παρόντος, περίπου το 64% της αιθανόλης παράγεται από καλαμπόκι, το 26% από ζαχαροκάλαμο, το 3% από μελάσα, το 3% από σιτάρι και το υπόλοιπο από άλλα δημητριακά και ζαχαρότευτλα. Από την άλλη πλευρά, το 77% του βιοντίζελ προέρχεται από φυτικά έλαια (37% κραμβέλαιο, 27% σογιέλαιο και 9% φοινικέλαιο) ή από χρησιμοποιημένα μαγειρικά έλαια (23%). Το 2020, υπολογίζεται ότι παράχθηκαν 98 δισεκατομμύρια λίτρα βιοαιθανόλης, με τις ΗΠΑ να συνεισφέρουν 52 δισεκατομμύρια λίτρα, τη Βραζιλία 30 δισεκατομμύρια λίτρα και την Κίνα 4 δισεκατομμύρια λίτρα. Επίσης, η παραγωγή βιοαιθανόλης στην Ινδία έχει πέσει κατακόρυφα στα 1,8 δισεκατομμύρια λίτρα ανάλογα με την παγκόσμια τάση. Οι ΗΠΑ εξαρτώνται κυρίως από τον αραβόσιτο για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Τέλος, περίπου 37 δισεκατομμύρια λίτρα βιοντίζελ και 6 δισεκατομμύρια λίτρα υδροκατεργασμένου φυτικού ελαίου (HVO) καυσίμου, υπολογίζεται ότι έχουν παραχθεί πέρυσι σε όλο τον κόσμο[47].

4 Βιοαιθανόλη

4.1 Εισαγωγή

Η αιθανόλη, ή αιθυλική αλκοόλη ή «καθαρή» αλκοόλη ή απλά οινόπνευμα, είναι μια οργανική χημική ένωση. Ο χημικός μοριακός τύπος της ένωσης είναι C_2H_6O ή C_2H_5OH , ο συντακτικός της τύπος είναι CH_3-CH_2-OH και ανήκει στην ομόλογη σειρά των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών (αλειφατικές ενώσεις) που έχουν γενικό μοριακό τύπο ROH ή $C_nH_{(2n+1)}OH$ ή $C_nH_{(2n+2)}O$ [48].

Υπάρχουν κοινές παρανοήσεις σχετικά με τις διαφορές μεταξύ της βιοαιθανόλης και της αιθανόλης. Στην ουσία, η βιοαιθανόλη είναι αλκοόλη που προέρχεται από βιομάζα. Χημικά, η βιοαιθανόλη και η αιθανόλη είναι η ίδια ακριβώς ένωση με πανομοιότυπο χημικό τύπο. Η διαφορά μεταξύ των δύο έγκειται στη μέθοδο με την οποία έχουν παραχθεί.



Σχήμα 4.1: Στερεοχημική Δομή Αιθανόλης.

Η βιοαιθανόλη θεωρείται ότι παράγεται μέσω μιας πιο φιλικής προς το περιβάλλον διαδικασίας χρησιμοποιώντας τη ζύμωση υλικών που προέρχονται από βιομάζα όπως ζαχαρότευτλα, καλαμπόκι, άχυρο και ξύλο. Η αιθανόλη, ή η συνθετική αιθανόλη, παράγεται από αποθέματα πετροχημικών τροφοδοσιών (παρόμοια με τα ορυκτά καύσιμα), κυρίως από την οξείδο-καταλυόμενη ενυδάτωση του αιθυλενίου. Παρά τις διαφορές στα αρχικά υλικά από τα οποία προέρχονται, η βιοαιθανόλη και η αιθανόλη λειτουργούν πανομοιότυπα. Είναι δυναμικά καύσιμα τα οποία δεν περιέχουν σωματίδια και υφίστανται μια σχετικά καθαρή καύση καθώς υπάρχει πολύ οξυγόνο στη χημική τους ένωση, ανεξάρτητα από τη διαδικασία παραγωγής.

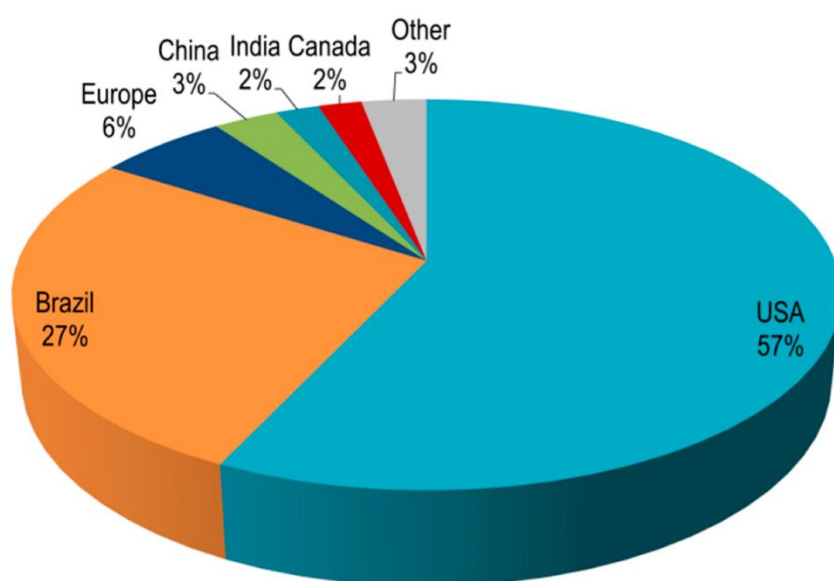
Παρόλο που η βιοαιθανόλη και η αιθανόλη δεν είναι ακριβώς τέλειες, ούτε αποτελούν πλήρως ανανεώσιμες πηγές καυσίμων, είναι σημαντικά καθαρότερες και πιο φιλικές προς το περιβάλλον από τις παραδοσιακές πηγές καυσίμων όπως η βενζίνη. Συγκρίνοντάς τις μεταξύ τους, η βιοαιθανόλη είναι σίγουρα «πιο πράσινη» λόγω των πρώτων υλών της, αλλά εκτός από αυτό, είναι πανομοιότυποι διαλύτες. Για τους

παραπάνω λόγους είτε μιλάμε για την αιθανόλη είτε για βιοαιθανόλη, ουσιαστικά, αναφερόμαστε στην ίδια ένωση [48].

Η αιθανόλη είναι μια πολύ ενδιαφέρουσα χημική ένωση που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές όπως η παραγωγή αλκοολούχων ποτών καθώς και χημικών, φαρμακευτικών προϊόντων και βιοκαυσίμων [44]. Η παραγωγή αλκοολούχων ποτών με βάση τη βιομάζα που περιέχει ζάχαρη μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι τόσο παλιά όσο και ο ανθρώπινος πολιτισμός. Η παραγωγή αιθανόλης από άμυλο χρησιμοποιώντας τη διαδικασία της ζύμωσης ξεκίνησε πιθανότατα στις χώρες που παρήγαγαν μύρα περίπου τον δωδέκατο αιώνα.

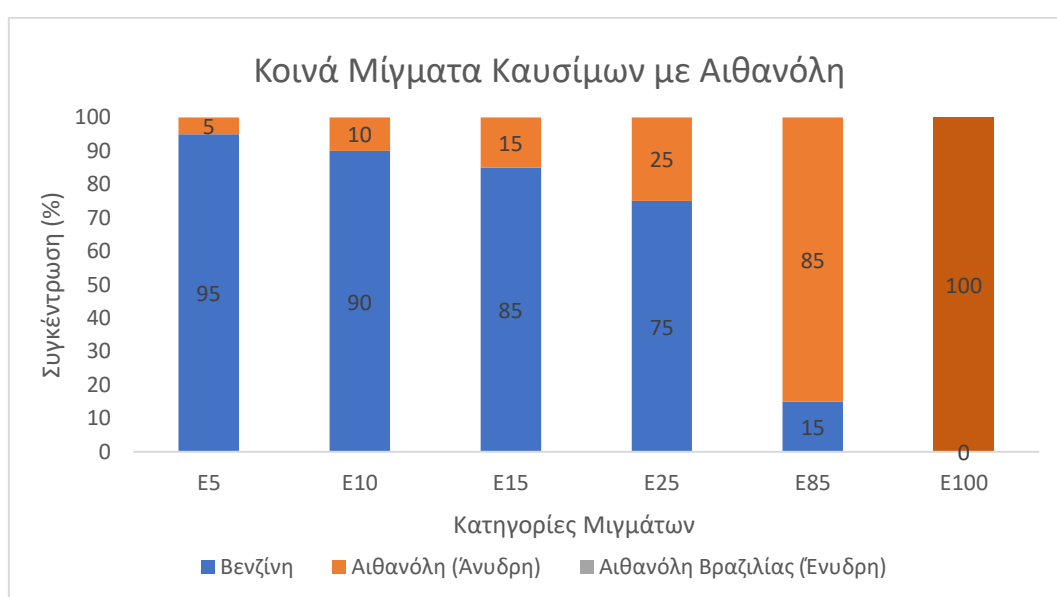
Η παραγωγή «καθαρής» αιθανόλης είναι επίσης μια πολύ γνωστή διαδικασία. Η ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών διαδικασιών απόσταξης τον δέκατο ένατο αιώνα οδήγησε σε μεγάλη αύξηση του βιομηχανικού εμπορίου αιθανόλης. Η μεγαλύτερη ποσότητα της βιομηχανικής παραγόμενης αιθανόλης χρησιμοποιείται εδώ και πολύ καιρό κυρίως για την παραγωγή αλκοολούχων ποτών, αλλά και σε άλλες εφαρμογές όπως στη χημική βιομηχανία, ως καύσιμο λαμπτήρων και ως καύσιμο μεταφοράς.

Η χρήση της αιθανόλης ως φορέα ενέργειας ξεκίνησε στις αρχές του εικοστού αιώνα. Από το 1908, το Ford Model T μπορούσε να λειτουργήσει με αιθανόλη. Με την ταχεία ανάπτυξη της βιομηχανίας πετρελαίου, η χρήση της αιθανόλης ως καυσίμου παραγκωνίστηκε μέχρι τα τέλη του εικοστού αιώνα. Ωστόσο, λόγω των αυξήσεων των τιμών του ακατέργαστου πετρελαίου αλλά και των περιβαλλοντικών ανησυχιών, η αιθανόλη αναβίωσε ως καύσιμο που βασίζεται σε ανανεώσιμα υποστρώματα όπως η ζάχαρη και το άμυλο ή ακόμα και η κυτταρίνη. Για εφαρμογές καυσίμων, χρησιμοποιείται κυρίως η ονομασία βιοαιθανόλη, αλλά ολόκληρη η αλυσίδα παραγωγής αιθανόλης, συμπεριλαμβανομένης της γεωργικής ανάπτυξης του υποστρώματος, πρέπει να ληφθεί υπόψη για να αποδειχθεί ότι η παραγόμενη αιθανόλη παρουσιάζει πραγματικά σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη σε σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα.



Σχήμα 4.2: Χώρες-Παραγωγοί Βιοαιθανόλης [49].

Στην παγκόσμια αγορά βιοαιθανόλης ο όγκος αυξήθηκε από το 2013 έως το 2016 από περίπου 90 σε σχεδόν 100 δισεκατομμύρια L [50]. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της αιθανόλης χρησιμοποιείται ως καύσιμο (περίπου 68%). Η βιομηχανική χρήση ανέρχεται στο 21% , ενώ το 11% χρησιμοποιείται σε ποτά. Η χρήση της αιθανόλης ως καυσίμου γίνεται στην Ευρώπη ως E5 (5% αιθανόλη και 95% βενζίνη), και στις ΗΠΑ χρησιμοποιείται κυρίως το E10 (10% αιθανόλη και 90% βενζίνη). Ενώ υπάρχουν και οι κατηγορίες E15 (15% αιθανόλη και 85% βενζίνη) και E20 (20% αιθανόλη και 80% βενζίνη), σε συμβατικούς κινητήρες. Για την αύξηση της χρήσης αιθανόλης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί συγκέντρωση E85 (85% αιθανόλη και 15% βενζίνη) σε οχήματα ευέλικτου καυσίμου, ενώ υπάρχει και η περίπτωση της χρήσης αποκλειστικά ένυδρης αιθανόλης (100% αιθανόλη), χωρίς παρουσία συμβατικού καυσίμου, όπως συμβαίνει στη Βραζιλία.



Σχήμα 4.3: Μίγματα καυσίμων με Αιθανόλη.

4.2 Ιδιότητες Βιοαιθανόλης

Η αιθανόλη (C_2H_5OH) είναι μια διαυγής, άχρωμη, εύφλεκτη, υγρή, πτητική και ευδιάλυτη στο νερό χημική ουσία, καθώς επίσης και σημαντικός διαλύτης. Αναμιγνύεται με το νερό σε κάθε αναλογία και κατά την ανάμειξη τους παρατηρείται ελάττωση όγκου, ενώ εκλύεται θερμότητα. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της σε συνδυασμό με την ανεπτυγμένη τεχνολογία για την αξιοποίηση της την καθιστούν εμπορικά αξιοποιήσιμη σε πληθώρα εφαρμογών, με το μεγαλύτερο μέρος της παραγόμενης αιθανόλης να προορίζεται για χρήση ως πρόσθετο καυσίμου ή και ως αυτούσιο καύσιμο [51]. Από τη δεκαετία του 1980, η αιθανόλη ήταν ένας σημαντικός παράγοντας στην αγορά καυσίμων ως εναλλακτικό καύσιμο καθώς και ως οξυγονωμένο πρόσθετο για βενζίνη. Η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί συνθετικά από πετρέλαιο και φυσικό αέριο ή βιολογικά από ζάχαρη, άμυλο και λιγνοκυτταρινικά

υλικά. Η βιολογικά παραγόμενη αιθανόλη ονομάζεται μερικές φορές ζυμωτική αιθανόλη ή βιοαιθανόλη.

Το μοριακό βάρος της αιθανόλης είναι 46,06844, η πυκνότητά της 0,79 Kg/L, το σημείο ζέσεως της εντοπίζεται στους 78,3 °C, ενώ τήκεται στους -117 °C [52]. Περισσότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.1: Φυσικοχημικές Ιδιότητες Αιθανόλης [53].

Properties	Units	Test Methods	Ethanol
Molecular formula	-	-	C ₂ H ₅ OH
Composition (C, H, O)	(Mass %)	ASTM D5291-02	52,13,35
Density at 15 °C	(Kg/L)	ISO 12185	0.79
Boiling point	(°C)	-	78.3
Auto-ignition temperature	(°C)	-	360
Flash point	(°C)	ASTM D93	21.1
Lower heating value	(MJ/kg)	ASTM D240	27.0
Octane number	VM	ASTM D2699	108
Cetane number	-	ASTM D2700	11
Latent heat of vaporization	(KJ/kg)	-	838
Stoichiometric air/fuel ratio	w/w	-	9.0
Viscosity at 20 °C	(mm ² /s)	-	1.19
Saturation pressure at 38 °C	(KPa)	-	13.8
Flammability Limit, 20 °C	(vol%)	-	3.3 to 19
Aromatics	(%v/v)	-	0
Enthalpy of formation	(kJ/mol)	-	-224.1
			-234.6

4.3 Εφαρμογές Βιοαιθανόλης

Παγκοσμίως παράγονται δύο τύποι αιθανόλης, η ζυμωμένη και η συνθετική. Όπως προαναφέρθηκε, η αιθανόλη που έχει υποστεί ζύμωση ονομάζεται βιοαιθανόλη και παράγεται από λιγνοκυτταρινούχα, αμυλούχα και σακχαρούχα βιομάζα και αξιοποιείται κυρίως στην αγορά των καυσίμων, αν και ένα μικρό μέρος της χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία ποτών. Η συνθετική αιθανόλη παράγεται από το αιθυλένιο, ένα υποπροϊόν του πετρελαίου και χρησιμοποιείται κυρίως σε βιομηχανικές εφαρμογές. Ως αλκοόλη εφαρμόζεται ευρέως σε τρόφιμα, φαρμακευτικά προϊόντα, καλλυντικά και άλλες βιομηχανικές εφαρμογές.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι αιθανόλης, οι οποίοι κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την καθαρότητα της, και διαφέρουν ως προς τις εφαρμογές τους . Διακρίνονται σε:

Αιθανόλη 95% (95.6%)

Αυτή είναι η υψηλότερη συγκέντρωση αιθανόλης που μπορεί να ληφθεί μέσω απόσταξης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αρώματα, γλυκά, προϊόντα προσωπικής φροντίδας και ως φορέας για ένα ευρύ φάσμα φαρμάκων, όπως αυτά για τον βήχα, αποσυμφορητικά και διαλύματα ιωδίου [54].

Καθαρή αιθανόλη (99-100%)

Μια κοινή μέθοδος για την παραγωγή αιθανόλης με συγκέντρωση μεγαλύτερη από 95% είναι η χρήση προσθέτων, όπως τολουόλιο, επτάνιο, κυκλοεξάνιο και 2-βουτανόνη, τα οποία διαταράσσουν τη σύνθεση του αζεότροπου και επιτρέπουν την περαιτέρω απόσταξη. Οι απολυμαντικές ιδιότητες, η ισχύς του διαλύτη και η υψηλή καθαρότητα της καθαρής αιθανόλης την καθιστούν ως ιδανικό αντιδραστήριο για πολλές κλινικές και εργαστηριακές εφαρμογές και ως καύσιμο [54].

Μετουσιωμένη αιθανόλη

Η ειδικά μετουσιωμένη αλκοόλη αποτελεί τον μεγαλύτερο και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο τύπο αλκοόλης. Περιέχει χημικές ουσίες, όπως μεθανόλη και ισοπροπανόλη, και επομένως δεν είναι ασφαλής για χρήση από τον άνθρωπο. Η μετουσιωμένη αιθανόλη χρησιμοποιείται συνήθως στις βιομηχανίες αρωμάτων και σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας, είναι αποτελεσματικό απολυμαντικό, ενώ χρησιμοποιείται επίσης ευρέως ως διαλύτης στην παρασκευή αντιβιοτικών, χαπιών, εμβολίων και βιταμινών.

Συμπυκνωμένα, οι χρήσεις της βιοαιθανόλης, μπορούν να συνοψιστούν στις παρακάτω κατηγορίες εμπορεύσιμων προϊόντων:

1. **Οινοπνευματώδη ποτά:** Αναλόγως με την πηγή σακχάρων που χρησιμοποιείται και τον μικροοργανισμό που συμμετέχει στη ζύμωση λαμβάνονται τα είδη των αλκοολούχων ποτών. Στο κρασί η πηγή σακχάρων είναι τα σταφύλια, ενώ στη μύρα το κριθάρι. Με απόσταξη της αιθανόλης που παράγεται από τη ζύμωση, προκύπτουν τα διάφορα είδη αποσταγμάτων, όπως το τσίπουρο και η ρακί [55].
2. **Καύσιμα:** Στις ΗΠΑ το περισσότερο από το 97% της βενζίνης περιέχει αιθανόλη, συνήθως σε ένα μείγμα το οποίο ονομάζεται E10, που υποδηλώνει την περιεκτικότητα 10% σε αιθανόλη και 90% σε βενζίνη, για να οξυγονώσει το καύσιμο και να μειώσει την ατμοσφαιρική ρύπανση. Στην Ευρώπη, χρησιμοποιείται, κυρίως, το μείγμα E5 (5% αιθανόλη και 95% βενζίνη), ενώ στη Βραζιλία, σε κινητήρες οχημάτων με ευέλικτο καύσιμο, χρησιμοποιείται αποκλειστικά σε ποσοστό 100% ο ειδικός τύπος της ένυδρης βραζιλιανής αιθανόλης [56]. Η αιθανόλη έχει υψηλότερο αριθμό οκτανίων από τη βενζίνη, παρέχοντας επίσης εξαιρετικές ιδιότητες ανάμειξης. Οι ελάχιστες απαιτήσεις αριθμού οκτανίων αποτρέπουν το χτύπημα του κινητήρα και διατηρούν την απόδοση της μηχανής σε υψηλά επίπεδα.

3. **Προϊόντα προσωπικής φροντίδας:** Η αιθανόλη αποτελεί κοινό συστατικό σε πολλά καλλυντικά και προϊόντα ομορφιάς και έχει ρόλο στυπτικό για να βοηθήσει στο καθαρισμό του δέρματος, σε λοσιόν ως συντηρητικό και για να διασφαλίσει ότι τα συστατικά της λοσιόν δεν διαχωρίζονται και σε προϊόντα που ψεκάζονται στα μαλλιά, για να βοηθήσουν το σπρέι να κολλήσει στα μαλλιά.
4. **Απολυμαντικά προϊόντα:** Η αιθανόλη είναι αποτελεσματική στη θανάτωση μικροοργανισμών όπως βακτηρίων, μυκήτων και ιών και αποτελεί ένα κοινό συστατικό σε πολλά απολυμαντικά χεριών [57].
5. **Προϊόντα οικιακής χρήσης:** Η αιθανόλη αναμιγνύεται εύκολα με νερό και πολλές οργανικές ενώσεις και αποτελεί αποτελεσματικό διαλύτη για χρήση σε χρώματα και βερνίκια, καθώς και σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας και οικιακού καθαρισμού. Ως πρόσθετο στα προϊόντα καθαρισμού, η αιθανόλη χρησιμοποιείται και ως συντηρητικό επειδή είναι αποτελεσματική στην εξάλειψη οργανισμών που θα μπορούσαν να προκαλέσουν κίνδυνο για τους καταναλωτές [**Σφάλμα! Το αργείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.**].
6. **Πρόσθετα τροφίμων:** Ως πρόσθετο τροφίμων, η αιθανόλη μπορεί να βοηθήσει στην ομοιόμορφη κατανομή του χρωματισμού των τροφίμων, καθώς και στην ενίσχυση της γεύσης των εκχυλισμάτων τροφίμων. Για παράδειγμα, το εκχύλισμα βανίλιας, ένα κοινό αρωματικό φαγητού, παρασκευάζεται με σκλήρυνση και επεξεργασία των κόκκων βανίλιας σε διάλυμα αιθανόλης και νερού. Επομένως, το καθαρό εκχύλισμα βανίλιας πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 35% αλκοόλ. Ο Οργανισμός Τροφίμων και Φαρμάκων των ΗΠΑ (FDA) επιτρέπει τη ονομασία της βανίλιας ως εκχύλισμα μόνο όταν είναι με βάση το αλκοόλ ή την αιθανόλη [55].

Η αιθανόλη, βέβαια, εκτός από τους παραπάνω τομείς, απαντάται και στην βιομηχανία τροφίμων, χρωμάτων, πλαστικών, κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, εκρηκτικών και γενικότερα στον τομέα της χημικής βιομηχανίας [55].

4.4 Βιοαιθανόλη ως Καύσιμο

Παρά την πληθώρα εφαρμογών της βιοαιθανόλης, η χρήση της ως καύσιμο είναι εκείνη η οποία απασχολεί πιο έντονα την επιστημονική κοινότητα. Πάνω στην περαιτέρω ανάπτυξη αυτής της χρήσης διεξάγονται πολυάριθμες έρευνες τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω των επιταγών της εποχής μας, στην οποία επιτελείται μια στροφή προς την πράσινη, κυκλική οικονομία και επιτάσσεται μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου.

Η κατάργηση των πρόσθετων καυσίμων που περιείχαν μόλυβδο, για λόγους τοξικότητας, δημιούργησαν την ανάγκη ενός νέου συστατικού ανάμιξης της βενζίνης το οποίο και θα κάλυπτε την απώλεια αριθμού οκτανίου που προέκυψε, από αυτή τη νομοθετική ρύθμιση. Η ανάγκη αυτή καθιέρωσε την χρήση των οξυγονούχων ενώσεων, ως συστατικών ανάμιξης, στα τελικά προϊόντα των διωλιστηρίων. Δύο είναι οι κύριες κατηγορίες ενώσεων οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο, οι αιθέρες και οι αλκοόλες, όπως η αιθανόλη [58].

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από την χρήση των οξυγονούχων συστατικών είναι η:

- Μείωση των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα.
- Μείωση των εκπομπών άκαυστων υδρογονανθράκων.
- Μείωση της περιεκτικότητας της κατώτερης ατμόσφαιρας σε όζον σε περιοχές με υψηλό πληθυσμό υπό ιδιαίτερες κλιματολογικές συνθήκες.
- Ικανοποίηση των προδιαγραφών για τον αριθμό οκτανίου χωρίς την χρήση τοξικών πρόσθετων όπως το TEL.

Οι περισσότερες βενζίνες που παράγονται από μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) περιέχουν σχετικά πτητικές ολεφίνες όπως το ισοβουτυλένιο και το ισοαμυλένιο. Αυτές οι ενώσεις είναι από τις πιο δραστικές στον σχηματισμό όζοντος όταν εξατμίζονται. Η αντίδραση αυτών των ολεφινών με αλκοόλες προς παραγωγή αιθέρων μειώνει την πτητικότητα των βενζινών και αυξάνει τον αριθμό οκτανίου [59].

Τα περιβαλλοντολογικά πλεονεκτήματα σε συνδυασμό με τη δυνατότητα παραγωγής τους από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, είναι τα δύο σημαντικότερα πλεονεκτήματα των οξυγονούχων συστατικών έναντι των υπόλοιπων συμβατικών συστατικών βενζίνης που παράγονται από το διυλιστήριο. Για το λόγο αυτό και οι έρευνες σχετικά με την παραγωγή τους από ανανεώσιμες πηγές πρώτων υλών έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον των διεθνών οργανισμών διαχείρισης των ενεργειακών θεμάτων αλλά και των πετρελαϊκών βιομηχανιών [58].

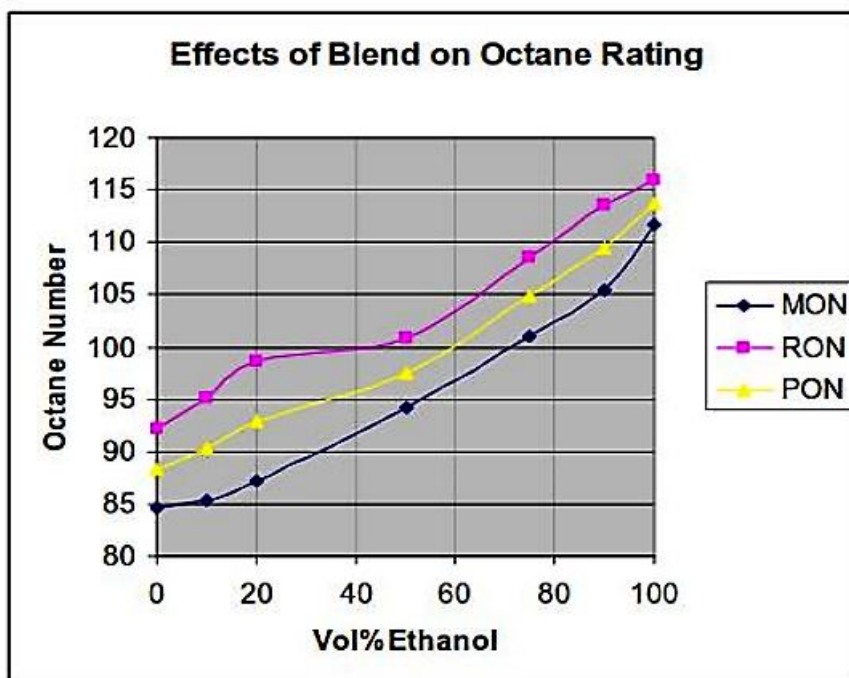
Η άμεση ανάμιξη οξυγονούχων συστατικών, κυρίως αιθανόλης, είναι αρκετά διαδεδομένη στην Βραζιλία και σε μικρότερο βαθμό στις Ηνωμένες Πολιτείες και τον Καναδά. Στην Ευρώπη η χρήση τους είναι ακόμα περιορισμένη όπως φαίνεται και από τις προδιαγραφές που παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα. Παρόλα αυτά στόχος της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι η σταδιακή αύξηση τόσο της παραγωγής όσο και της χρήσης τους.

Πίνακας 4.2: Επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις οξυγονούχων συστατικών σε βενζίνες σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 [58].

Οξυγονούχο συστατικό	Μέγιστη Συγκέντρωση (%v/v)
Μεθανόλη	3
Αιθανόλη	5
Ισοπροπυλική Αλκοόλη	10
Ισοβουτυλική Αλκοόλη	10
Τριτοταγής Βουτυλική Αλκοόλη	7
Αιθέρες με 5 ή περισσότερα άτομα άνθρακα ανά μόριο	15
Άλλες οξυγονούχες ενώσεις	10

Η επίδραση της προσθήκης οξυγονούχων συστατικών στη βενζίνη έχει άμεση σχέση με την περιεκτικότητα του καυσίμου σε αυτά καθώς και με την σύσταση του καυσίμου στο οποίο προστίθενται. Οι βασικές ιδιότητες που μας ενδιαφέρουν είναι ο αριθμός οκτανίου, η πτητικότητα, η πυκνότητα και η διαλυτότητα στο νερό.

Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της αιθανόλης, η προσθήκη της στα μίγματα βενζίνης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού οκτανίου. Συγκριτικά με τα υπόλοιπα οξυγονούχα πρόσθετα η αιθανόλη προσφέρει την μεγαλύτερη αύξηση του αριθμού οκτανίου. Παρακάτω παρατίθεται ένα διάγραμμα που δείχνει την εξέλιξη της τιμής του αριθμού οκτανίου σε σχέση με την περιεκτικότητα του δείγματος [60].



Σχήμα 4.4: Επίδραση της περιεκτικότητας της Αιθανόλης σε μείγμα Βενζίνης-Αιθανόλης στον αριθμό οκτανίων [60].

Η ανάμειξη βιοαιθανόλης με βενζίνη είναι ενδόθερμη διεργασία, με αποτέλεσμα ο όγκος του τελικού μείγματος να είναι μεγαλύτερος από το άθροισμα των όγκων της βιοαιθανόλης και της βενζίνης. Επίσης, η ανάμειξη βιοαιθανόλης σε χαμηλά ποσοστά (κάτω από 10%) με βενζίνη ανυψώνει σημαντικά την τάση ατμών, και, επιπρόσθετα, λόγω της χαμηλής τοξικότητας της, σε περίπτωση απόρριψης της μπορεί να βιοδιασπαστεί είτε αερόβια είτε αναερόβια, και στο νερό και στο χώμα [59].

Η βιοαιθανόλη έχει πολλές ευνοϊκές ιδιότητες σε σχέση με τη βενζίνη. Πιο συγκεκριμένα, ο δείκτης αντικροτικότητας και ο αριθμός οκτανίου RON της βιοαιθανόλης είναι μεγαλύτεροι από αυτούς της βενζίνης. Αυτό σημαίνει ότι τα ποσοστά αυτανάφλεξης στο θάλαμο καύσης είναι μικρότερα και άρα και το «χτύπημα» στον κινητήρα εμφανίζεται σε μικρότερο βαθμό. Ως αποτέλεσμα, η λειτουργία του κινητήρα είναι ομαλότερη.

Αντιθέτως, η ενεργειακή απόδοση της βιοαιθανόλης είναι κατά 1/3 μικρότερη από αυτή της βενζίνης, γεγονός που δικαιολογείται από τη μικρότερη τιμή της θερμογόνου δύναμης που έχει η βιοαιθανόλη. Επίσης, η βιοαιθανόλη έχει και υψηλότερη θερμοκρασία εξάτμισης με αποτέλεσμα να δημιουργούνται προβλήματα στην εκκίνηση της μηχανής κατά τις κρύες μέρες. Για αυτό το λόγο, στις περιοχές που έχουν χαμηλές θερμοκρασίες πρέπει να χρησιμοποιούνται μίγματα βενζίνης-βιοαιθανόλης. Οι ιδιότητες αυτές της αιθανόλης σε σχέση με τη βενζίνη παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.3: Ιδιότητες Βενζίνης και Βιοαιθανόλης [59].

Ιδιότητα	Βενζίνη	Βιοαιθανόλη
Πυκνότητα (g/mL)	0.76	0.79
Ιξώδες (mm ² /s)	0.6	1.5
Σημείο Ανάφλεξης (°C)	-45	13
Θερμογόνος Δύναμη στους 20 °C (MJ/Kg)	42.7	26.8
Αριθμός Οκτανίου (RON)	92	129
Δείκτης Αντικροτικότητας (AKI)	87	116

Η ανάμειξη της βιοαιθανόλης με βενζίνη, μπορεί συμβάλλει στην παράταση της ζωής των αποθεμάτων πετρελαίου και να εξασφαλισθεί μεγαλύτερη παγκόσμια ασφάλεια, με μείωση της εξάρτησης από τα κράτη-παραγωγούς πετρελαίου.

Επιπλέον, με τη χρήση βιοαιθανόλης στους παλαιότερους κινητήρες μπορεί να βοηθήσει στην μείωση της ποσότητας του μονοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από το όχημα, βελτιώνοντας έτσι την ποιότητα του αέρα. Ένα άλλο πλεονέκτημα της βιοαιθανόλης είναι η ευκολία με την οποία μπορεί να ενσωματωθεί στο υπάρχον σύστημα μεταφοράς καυσίμων κίνησης. Θετικό χαρακτηριστικό, επίσης, είναι ότι σε ποσοότητες έως και 5%, το βιοκαύσιμο μπορεί να αναμιχθεί με συμβατικά καύσιμα, χωρίς την ανάγκη τροποποιήσεων του κινητήρα. Με τη χρήση της βιοαιθανόλης επιτυγχάνεται μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα κατά 60- 90% σε σχέση με τη βενζίνη [55].

Σημαντικό πλεονέκτημα είναι πως η βιοαιθανόλη είναι εγχώρια πηγή ενέργειας, δηλαδή η αξιοποίησή της στο εγχώριο ενεργειακό μείγμα συμβάλλει σημαντικά στη μείωση της εξάρτησης από εισαγόμενα καύσιμα, στην εξασφάλιση του ενεργειακού εφοδιασμού και στη βελτίωση του εμπορικού ισοζυγίου. Τα παραπάνω αποκτούν τεράστια προστιθέμενη αξία στις μέρες μας, καθώς η ανάμειξη της Ρωσίας, ενός από τους σημαντικότερους παραγωγούς και διακινητές ενέργειας στην Ευρώπη, σε ένοπλη σύρραξη, σε συνδιασμό με το εφαρμοζόμενο εμπάργκο στα Ρωσικά προϊόντα εξόρυξης και διύλισης από την Ευρωπαϊκή Ένωση, καθιστούν απαραίτητη την όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ενεργειακή αυτονομία του κάθε κράτους [55].

Έχει καλή απόδοση ως καύσιμο στα αυτοκίνητα, είτε σε καθαρή μορφή είτε σε μίξη με τη βενζίνη και εξαιρετικές ιδιότητες σαν καύσιμο για μηχανές εσωτερικής καύσης με ανάφλεξη σπινθήρα. Περιέχει μεγαλύτερο αριθμό οκτανίων (ικανότητα αντίστασης στη συμπίεση) από τη βενζίνη, με αποτέλεσμα οι μηχανές καύσης να λειτουργούν με υψηλότερο λόγο συμπίεσης, δίνοντας καλύτερη καθαρή απόδοση[61].

Τέλος, η βιοαιθανόλη έχει χαμηλή πτητικότητα και φωτοχημική αντιδραστικότητα με την ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να μικραίνει η πιθανότητα σχηματισμού αιθαλομίχλης. Είναι λιγότερο τοξική, συγκριτικά με άλλα καύσιμα και είναι εύκολα βιοδιασπώμενη στο νερό και στο έδαφος, ελαττώνοντας τις καταστρεπτικές συνέπειες τυχόν διαρροών συγκριτικά με τα ορυκτά καύσιμα. Η μηδαμινή ύπαρξη του θείου στα βιοκαύσιμα συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό των εκπομπών του διοξειδίου του θείου που είναι υπεύθυνο για την όξινη βροχή.

Σε ένα άλλο επίπεδο, η ενεργειακή αξιοποίηση της βιομάζας σε μια περιοχή, μειώνει τις περιφερειακές ανισότητες καθώς αυξάνει την απασχόληση στις αγροτικές περιοχές με τη χρήση εναλλακτικών καλλιεργειών [62].

Συμπερασματικά, η βιοαιθανόλη πλεονεκτεί σε αρκετούς τομείς σε σχέση με τα συμβατικά καύσιμα που έχουν ως βάση το αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο, γιατί προέρχεται από ανανεώσιμες καλλιέργειες και όχι από ένα εξαντλήσιμο πόρο, όπως τα κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου, αλλά και καθώς η προσθήκη της στις κατάλληλες αναλογίες μπορεί να δώσει πολύ στοχευμένες και σημαντικές προσθετικές ιδιότητες στα χρησιμοποιούμενα καύσιμα [63].

4.5 Πρώτες ύλες για την παραγωγή Βιοαιθανόλης

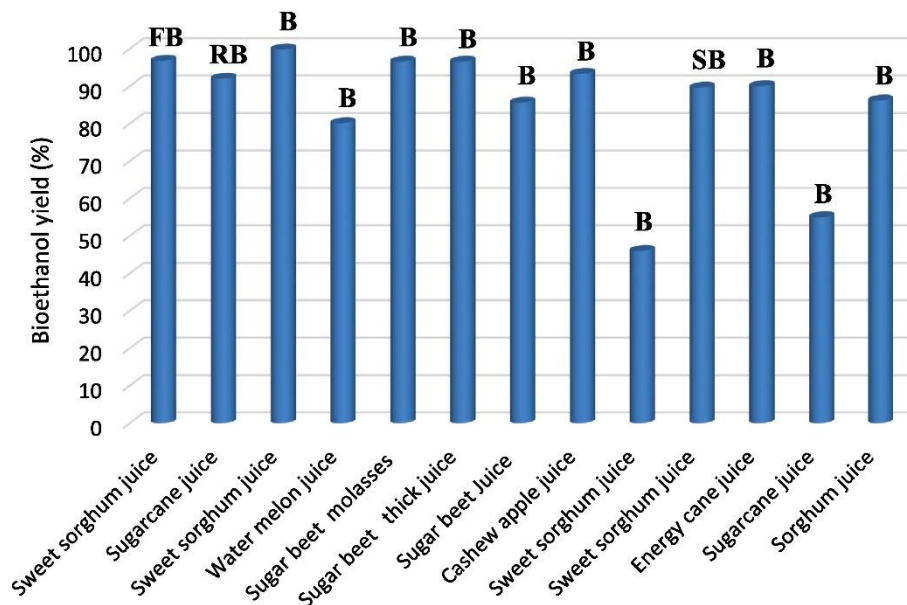
Οι ανανεώσιμες πηγές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαιθανόλης μπορούν να ταξινομηθούν σε *σακχαρούχα*, *αμυλούχα* και *λιγνοκυτταρινική* βιομάζα. Από την σακχαρούχα και αμυλούχα βιομάζα παράγεται η βιοαιθανόλη πρώτης γενιάς, ενώ η βιοαιθανόλη δεύτερης γενιάς παράγεται από λιγνοκυτταρινή βιομάζα. Η διαδικασία μετατροπής των τριών αυτών κατηγοριών σε βιοαιθανόλη ποικίλλει σημαντικά, ιδίως όσον αφορά τη πρόσληψη των περιεχόμενων σακχάρων.

Οι πρώτες ύλες με βάση τη ζάχαρη απαιτούν μόνο διαδικασία εκχύλισης για την παραγωγή ζυμώσιμων σακχάρων (γλυκόζη), ενώ οι αμυλούχες καλλιέργειες πρέπει να υδρολυθούν για να δώσουν γλυκόζη. Η λιγνοκυτταρινική βιομάζα, από την άλλη, πρέπει να προ επεξεργαστεί πριν από την υδρόλυση προκειμένου να δράσουν τα ένζυμα.

4.5.1 Σακχαρούχα Βιομάζα

Οι Σακχαρούχες πρώτες ύλες προέρχονται από ενεργειακές καλλιέργειες όπως του ζαχαροκάλαμου, από καλλιέργειες φρούτων (π.χ. σταφυλιού, καρπουζιού και μήλου) και από απόβλητα διυλιστηρίου ζάχαρης [64]. Τα κύρια πλεονεκτήματα των καλλιεργειών αυτών ως πρώτων υλών αιθανόλης είναι η υψηλή απόδοση σακχάρων και το χαμηλό κόστος μετατροπής τους, ενώ η εποχιακή διαθεσιμότητα αυτών των καλλιεργειών είναι ο κύριος περιοριστικός παράγοντας [65].

Η βιοαιθανόλη που παράγεται από πρώτες ύλες με βάση τη ζάχαρη έχει τη μεγαλύτερη δυνατότητα να αντικαταστήσει τα ορυκτά καύσιμα ως καύσιμο μεταφοράς λόγω του χαμηλού κόστους παραγωγής, των χαμηλών εκπομπών άνθρακα και της υψηλότερης απόδοσης σε λίτρα βιοαιθανόλης ανά εκτάριο σε σύγκριση με τις καλλιέργειες με βάση το άμυλο που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοαιθανόλης [62]. Για παράδειγμα, το βραζιλιάνικο παράδειγμα ζαχαροκάλαμου-αιθανόλης πρώτης γενιάς έχει καταδείξει εκτενώς τα περιβαλλοντικά και κοινωνικοοικονομικά οφέλη της τεχνολογίας [66]. Το ζαχαροκάλαμο περιέχει περίπου 12-17% διαλυτά σάκχαρα στον χυμό του, εκ των οποίων το 90% είναι σακχαρόζη και το 10% γλυκόζη και φρουκτόζη σε ίσες αναλογίες [63].



Σχήμα 4.5: Σύγκριση της απόδοσης βιοαιθανόλης από διαφορετικές πρώτες ύλες με βάση τη ζάχαρη (Σημείωση FB: τροφοδοτούμενη παρτίδα, RB: επαναλαμβανόμενη παρτίδα, SB: Διαδοχική παρτίδα, B: Παρτίδα) [62].

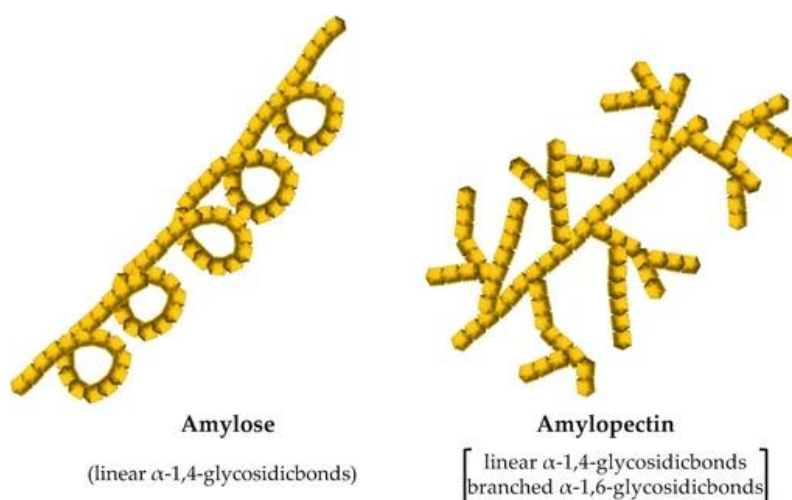
Κατά τη διαδικασία άλεσης περίπου το 95% της διαλυτής ζάχαρης εξάγεται αφήνοντας τη Βαλάση που χρησιμοποιείται συχνά ως καύσιμο σε ένα λέβητα για τη συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας [63]. Ο χυμός ζαχαροκάλαμου (ζάχαρη) που λαμβάνεται μετά την εκχύλιση υφίσταται διαύγαση και συμπύκνωση πριν ζυμωθεί σε βιοαιθανόλη χρησιμοποιώντας τη μαγιά γνωστή ως (μαγιά αρτοποιίας ή μύρας) [67]. Τα προϊόντα από τον ζωμό ζύμωσης διαχωρίζονται και αποστάζονται για να ληφθεί ένυδρη βιοαιθανόλη (περίπου 95%), η οποία μπορεί να αφυδατωθεί περαιτέρω για να ληφθεί 99,99% βιοαιθανόλη χρησιμοποιώντας μοριακό κόσκινο ή αζεοτροπική απόσταξη. Η τεχνολογία για την παραγωγή βιοαιθανόλης πρώτης γενιάς χρησιμοποιείται εμπορικά στις ΗΠΑ, τη Βραζιλία και κάποιο μέρος της Ευρώπης για περισσότερες από δύο δεκαετίες [68].

4.5.2 Αμλούχα Βιομάζα

Οι αμλοκαλλιέργειες χρησιμοποιούνται ευρέως για παραγωγή βιοαιθανόλης λόγω της διαθεσιμότητάς τους σε όλο τον κόσμο, της ευκολίας μετατροπής, της ικανότητας αποθήκευσης για μεγάλο χρονικό διάστημα και της υψηλής απόδοσης αιθανόλης. Αυτές οι πρώτες ύλες περιλαμβάνουν δημητριακά (60-80% κ.β. Άμυλο), ρίζες (60-90% κ.β. Άμυλο), όσπρια (25-50% κ.β. Άμυλο) και πράσινα και ανώριμα φρούτα (έως 70% κ.β. Άμυλο). Το καλαμπόκι, οι σπόροι σόργου, το σιτάρι, οι πατάτες και οι γλυκοπατάτες είναι μερικές από τις φημισμένες πηγές αιθανόλης προς παραγωγή καυσίμου. Οι μεμονωμένες καλλιέργειες μπορούν να ποικίλουν στην απόδοση μετατροπής και στην τελική απόδοση αιθανόλης.

Το άμυλο είναι ένα μαλακό, λευκό, άγευστο και άοσμο πολυμερές που δεν είναι διαλυτό σε κρύο νερό, αλκοόλ ή άλλους διαλύτες. Περιλαμβάνει μονομερή γλυκόζης

συνδεδεμένα μέσω α -1,4-γλυκοσιδικών δεσμών και διακλαδισμένα με α -1,6-γλυκοσιδικούς δεσμούς. Η απλούστερη μορφή αμύλου είναι η γραμμική πολυμερής αμυλάση, ενώ η αμυλοπηκτίνη είναι η διακλαδισμένη μορφή [69].



Σχήμα 4.6: Δομή Αμύλου: (α) Γραμμικό πολυμερές, Αμυλάση και (β) διακλαδισμένη μορφή, Αμυλοπηκτίνη [69].

Στο πλαίσιο του βιοδιυλιστηρίου, η βιομάζα αμύλου μπορεί δυνητικά να μετατραπεί σε ένα ευρύ φάσμα χημικών προϊόντων μέσω χημικής/βιολογικής επεξεργασίας, με εφαρμογές όχι μόνο στους τομείς τροφίμων και των φαρμακευτικών προϊόντων αλλά και στη βιομηχανία χαρτιού και κόλλας [70]. Στη φυσική του μορφή, το άμυλο χρησιμοποιείται κυρίως ως πρώτη ύλη για περαιτέρω επεξεργασία, λόγω της κακής σταθερότητάς του, του υψηλού ιξώδους των υδατικών διαλυμάτων ή του σχηματισμού ιζημάτων ή μικροπηκτών, ή ως οικονομικά αποδοτικό συνδετικό ή πυκνωτικό για βιομηχανικές εφαρμογές. Όταν υποβάλλονται σε επεξεργασία, τα προϊόντα με βάση το άμυλο περιλαμβάνουν ζελατινοποιημένα άμυλα, θερμοπλαστικά βιοπολυμερή, εστέρες και αιθέρες αμύλου, μαλτοδεξτρίνες, σιρόπια γλυκόζης, κυκλοδεξτρίνες, σορβιτόλη και προϊόντα που προέρχονται από ζύμωση όπως η αιθανόλη.

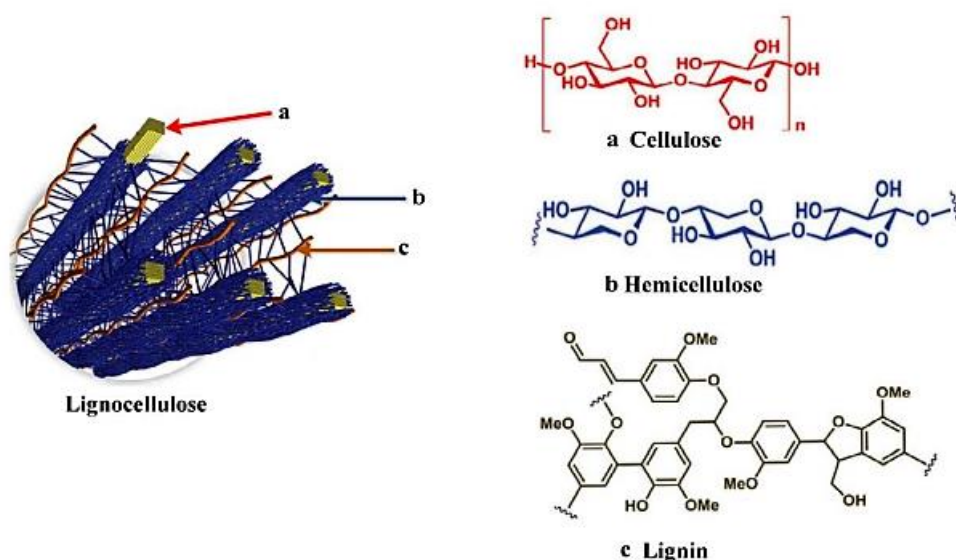
Η παραγωγή άμυλου βασίζεται κυρίως σε σπόρους και κόνδυλους δημητριακών. Από ποσοτική άποψη, το σιτάρι, το καλαμπόκι, το ρύζι, η πατάτα και η μανιόκα είναι οι κορυφαίες καλλιέργειες για παραγωγή αμύλου. Το σιτάρι είναι μακράν η πιο σημαντική καλλιέργεια και παράγεται σε μεγαλύτερη έκταση από οποιαδήποτε άλλη εμπορική καλλιέργεια [70]. Οι κόκκοι σιταριού είναι καλές πηγές για την παραγωγή αμύλου λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε άμυλο, που αντιπροσωπεύει περίπου το 58-70% του συνολικού βάρους ξηρών κόκκων [69]. Οι πρωτεΐνες είναι επίσης σημαντικά συστατικά των κόκκων σιταριού, επειδή όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη, τόσο χαμηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε άμυλο. Η αναλογία αμύλου προς πρωτεΐνη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποικιλία σίτου και οι ποικιλίες που επιλέγονται για υψηλότερη περιεκτικότητα σε άμυλο είναι επομένως επιθυμητές ως πρώτες ύλες σε ένα βιοδιυλιστήριο [71]. Η ανάπτυξη του σιταριού, όπως και κάθε άλλης καλλιέργειας, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις κλιματικές συνθήκες.

4.5.3 Λιγνοκυτταρινική Βιομάζα

Η λιγνοκυτταρινική Βιομάζα (LCB) είναι μια άφθονη, ανανεώσιμη πηγή υδατανθράκων για μικροβιακή μετατροπή σε χημικές ουσίες και καύσιμα [56]. Προέρχεται από γεωργικά υπολείμματα, όπως άχυρο, ξύλο και άλλα αγροτικά απόβλητα [72], [73]. Αυτός ο τύπος βιομάζας μπορεί να μετατραπεί σε υγρό καύσιμο, βελτιώνοντας την ισορροπία του CO₂, και δεδομένου ότι είναι ένας πόρος αποβλήτων, δεν ανταγωνίζεται την ανθρώπινη τροφική αλυσίδα [74]. Η σύνθεση της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας μπορεί να διαχωριστεί σε τρία κύρια μέρη:

- **Κυτταρίνη** (30 % έως 50 % κ.β. ξηρής βάσης),
- **Ημικυτταρίνη** (20 % έως 40 % ξηρό κ.β. ξηρής βάσης) και
- **Λιγνίνη** (10 % έως 20 % ξηρό κ.β. ξηρής βάσης).

Η μοριακή δομή της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης φαίνεται στο **Σχήμα 4.7**.



Σχήμα 4.7: Μοριακή δομή (α) Κυτταρίνης, (β) Ημικυτταρίνης και (γ) Λιγνίνης [75], [76].

Τα λιγνοκυτταρινικά υλικά περιέχουν κυρίως ένα μείγμα πολυμερών υδατανθράκων (κυτταρίνη και ημικυτταρίνη) και λιγνίνη. Τα πολυμερή υδατανθράκων συνδέονται στενά με τη λιγνίνη κυρίως μέσω δεσμών υδρογόνου, αλλά και μέσω ορισμένων ομοιοπολικών δεσμών. Τα ποσοστά περιεχόμενης κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης σε κοινά λιγνοκυτταρινικά υλικά παρατίθενται στον **Πίνακα 4.4**.

Πίνακας 4.4: Περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη σε κοινά λιγνοκυτταρινικά υλικά .

Lignocellulosic materials	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)
Hardwood stems	40–75	10–40	15–25
Softwood stems	30–50	25–40	25–35
Corn cobs	45	35	15
Wheat straw	30	50	15
Rice straw	32–47	19–27	5–24
Sugarcane bagasse	40	24	25
Leaves	15–20	80–85	0
Paper	85–99	0	0–15
Newspaper	40–55	25–40	18–30
Waste paper from chemical pulps	60–70	10–20	5–10
Grasses	25–40	25–50	10–30

4.5.3.1 Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι το κύριο συστατικό των περισσότερων λιγνοκυτταρινικών υλικών. Η κυτταρίνη είναι ένα γραμμικό πολυμερές με έως και 27.000 γλυκοσυλικά υπολείμματα συνδεδεμένα με δεσμούς β -1,4. Ωστόσο, κάθε υπόλειμμα γλυκόζης περιστρέφεται κατά 180 σε σχέση με τα γειτονικά του, έτσι ώστε η βασική επαναλαμβανόμενη μονάδα να είναι στην πραγματικότητα η κελλοβιόζη, ένα διμερές μιας μονάδας δύο μορίων γλυκόζης. Καθώς οι μονάδες γλυκόζης συνδέονται μεταξύ τους σε πολυμερείς αλυσίδες, χάνεται ένα μόριο νερού, το οποίο κάνει τον χημικό τύπο $C_6H_{10}O_5$ για κάθε μονάδα μονομερούς «γλυκάνης». Οι παράλληλες αλυσίδες πολυγλυκάνης σχηματίζουν πολυάριθμους ενδο- και διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου, οι οποίοι έχουν ως αποτέλεσμα μια εξαιρετικά διατεταγμένη κρυσταλλική δομή φυσικής κυτταρίνης, διεσπαρμένη ανάμεσα σε λιγότερο διατεταγμένες άμορφες περιοχές [77], [78].

Η κυτταρίνη είναι αδιάλυτη στο νερό και επιτρέπει στη διαδικασία υδρόλυσης να διασπάσει τον πολυσακχαρίτη σε ελεύθερα μόρια σακχάρου αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε νερό που είναι γνωστή ως σακχαροποίηση. Η συνολική υδρόλυση της κυτταρίνης παράγει μόνο γλυκόζη, η οποία μπορεί να μετατραπεί σε διάφορες μορφές βιοχημικών ουσιών και χημικών. Οι βιολογικές διεργασίες μπορούν να οδηγήσουν σε ένα ευρύ φάσμα ουσιών όπως βιοαιθανόλη, οργανικά οξέα, γλυκερόλη, σορβιτόλη, μαννιτόλη, φρουκτόζη, ένζυμα και βιοπολυμερή [79].

4.5.3.2 Ημικυτταρίνη

Η ημικυτταρίνη είναι ετερογενές πολυμερές πεντόζης (π.χ. ξυλόζη και αραβινόζη), εξόζης (π.χ. μαννόζη, γλυκόζη και γαλακτόζη) και οξέων σακχάρου. Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη δεν είναι χημικά ομοιογενής. Οι ημικυτταρίνες υδρολύονται σχετικά εύκολα από οξέα στα μονομερή συστατικά τους που αποτελούνται από γλυκόζη, μαννόζη, γαλακτόζη, ξυλόζη, αραβινόζη και μικρές

ποσότητες ραμνόζης, γλυκουρονικού οξέος, μεθυλογλυκουρονικού οξέος και γαλακτουρονικού οξέος. Οι ημικυτταρίνες σκληρού ξύλου περιέχουν κυρίως ξυλάνες, ενώ οι ημικυτταρίνες μαλακού ξύλου περιέχουν κυρίως γλυκομαννάνες. Οι ξυλάνες είναι οι πιο άφθονες ημικυτταρίνες. Οι ξυλάνες πολλών φυτικών υλικών είναι ετεροπολυσακχαρίτες με ομοπολυμερείς αλυσίδες ραχοκοκαλιάς 1,4-συνδεδεμένων μονάδων β-D-ξυλοπυρανόζης. Οι ξυλάνες από διαφορετικές πηγές, όπως χόρτα, δημητριακά, μαλακό ξύλο και σκληρό ξύλο, διαφέρουν ως προς τη σύνθεση. Εκτός από την ξυλόζη, οι ξυλάνες μπορεί να περιέχουν αραβινόζη, γλυκουρονικό οξύ ή τον 4-O-μεθυλαιθέρα του και οξικό, φερουλικό και π-κουμαρικό οξύ. Ο βαθμός πολυμερισμού των ξυλανών σκληρού ξύλου (150–200) είναι υψηλότερος από αυτόν των μαλακών ξύλων (70-130) [79], [80].

Η ξυλόζη μπορεί να υδρογονωθεί για να παράγει ξυλιτόλη, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μη καρκινογόνο γλυκαντικό, με την ίδια γλυκαντική δύναμη της σακχαρόζης και με μεταβολισμό στον άνθρωπο ανεξάρτητα από την ινσουλίνη. Η ξυλόζη μπορεί να μετατραπεί βιολογικά σε μονοκυτταρικές πρωτεΐνες (SCP) και σε μια ποικιλία καυσίμων και διαλυτών, όπως η βιοαιθανόλη από ζυμομύκητες με την ικανότητα να ζυμώνει πεντόζη [81].

4.5.3.3 Λιγνίνη

Η λιγνίνη είναι ένα πολύ σύνθετο μόριο. Είναι ένα αρωματικό πολυμερές κατασκευασμένο από μονάδες φαινυλοπροπανίου συνδεδεμένες σε μια τρισδιάστατη δομή. Γενικά, τα μαλακά ξύλα περιέχουν περισσότερη λιγνίνη από τα σκληρά ξύλα. Αν και τα κύρια δομικά στοιχεία της λιγνίνης έχουν διευκρινιστεί σε μεγάλο βαθμό, πολλές πτυχές της χημείας τους παραμένουν ασαφείς. Έχουν αναφερθεί χημικοί δεσμοί μεταξύ λιγνίνης και ημικυτταρίνης, ακόμη και κυτταρίνης. Οι λιγνίνες είναι εξαιρετικά ανθεκτικές στη χημική και ενζυμική αποικοδόμηση. Η βιολογική αποδόμηση μπορεί να επιτευχθεί κυρίως από μύκητες, αλλά και από ορισμένους ακτινομύκητες [79], [82].

Η λιγνίνη προσφέρει χρήσιμες ευκαιρίες για την απόκτηση προϊόντων υψηλής αξίας, όπως ίνες άνθρακα, γαλακτωματοποιητές, παράγοντες διασποράς, απομονωτικά, επιφανειοδραστικά, συνδετικά και αρωματικά [83]. Η λιγνίνη έχει εφαρμογές στη βιομηχανία χαρτοπολτού και χαρτιού, ενώ χρησιμεύει ως βιοκαύσιμο για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων για τη μεταφορά.

4.6 Παραγωγή Βιοαιθανόλης

Η βιοαιθανόλη παράγεται με την μετατροπή βιομάζας σε σάκχαρα, τα οποία στη συνέχεια με ζύμωση μετατρέπονται σε αιθανόλη. Η διαδικασία παραγωγής αιθανόλης εξαρτάται από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται. Η παραγωγή αιθανόλης εκτελείται συνήθως στα εξής κύρια στάδια:

- (1) Λήψη του υποστρώματος που περιέχει ζυμώσιμα σάκχαρα
- (2) Προεπεξεργασία υποστρώματος με την κατάλληλη τεχνική
- (3) Διάσπαση των πολυσακχαριτών με υδρόλυση

- (4) Μετατροπή των σακχάρων σε αιθανόλη με ζύμωση και
- (5) Διαχωρισμός αιθανόλης και καθαρισμός, συνήθως με απόσταξη-αφυδάτωση.

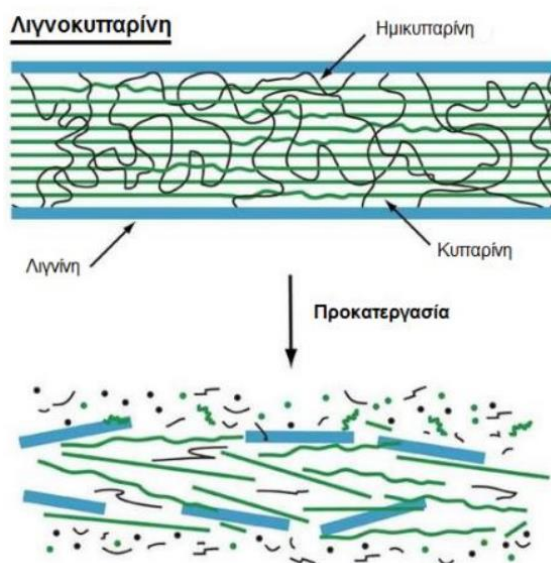
Η διαδικασία της απόσταξης διαχωρίζει τη μεγαλύτερη ποσότητα του νερού από την αιθανόλη, αφήνοντας ένα τελικό προϊόν με περιεκτικότητα περίπου 95% αιθανόλη και 5% νερό και μπορεί να χρησιμοποιήσει οποιοδήποτε υλικό που περιέχει ζάχαρη για την παραγωγή αιθανόλης [84].

Έτσι, αφού συλλεχθεί, διαχωριστεί και αποθηκευτεί κατάλληλα η πρώτη ύλη, ξεκινάει η προεπεξεργασία της, ώστε να αποκτήσει την κατάλληλη μορφή προκειμένου να υποστεί, στη συνέχεια, υδρόλυση και ζύμωση, με τελικό στόχο την παραγωγή βιοαιθανόλης. Στη συνέχεια, αναλύονται εκτενώς τα βήματα της προεπεξεργασίας, της υδρόλυσης και ζύμωσης.

4.6.1 Προεπεξεργασία

Η προεπεξεργασία βιομάζας είναι ένα κρίσιμο βήμα στην παραγωγή βιοκαυσίμων και άλλων βιοπροϊόντων. Ο στόχος της προεπεξεργασίας είναι η διάσπαση της πολύπλοκης δομής των φυτικών κυτταρικών τοιχωμάτων για να καταστήσει τα σάκχαρα και άλλα συστατικά στο εσωτερικό πιο προσιτά για ζύμωση ή άλλες διεργασίες. Υπάρχει ένα ευρύ φάσμα μεθόδων προεπεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένων φυσικών, χημικών, φυσικοχημικών και βιολογικών επεξεργασιών, καθεμία με τα δικά της πλεονεκτήματα και περιορισμούς [85].

Η επιλογή της μεθόδου προεπεξεργασίας εξαρτάται από τη συγκεκριμένη πρώτη ύλη και το επιθυμητό τελικό προϊόν, καθώς και από οικονομικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες. Η προεπεξεργασία βιομάζας είναι ένας κρίσιμος παράγοντας για τον καθορισμό της συνολικής απόδοσης και κερδοφορίας της παραγωγής βιοκαυσίμων και βιοπροϊόντων.



Σχήμα 4.8: Σχηματικά οι στόχοι της προεπεξεργασίας σε λιγνοκυτταρινούχο υλικό [86].

Μία αποτελεσματική προεπεξεργασία οφείλει να αυξάνει την απόδοση και την παραγωγή σακχάρων κατά την ενζυμική υδρόλυση, να διατηρεί τα κλάσματα των πεντοζών, να περιορίζει τον σχηματισμό προϊόντων αποικοδόμησης τα οποία αναστέλλουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών ζύμωσης, να ελαχιστοποιεί τις ενεργειακές ανάγκες και να περιορίζει το κόστος.

Με κριτήριο τα παραπάνω επιλέγεται κάθε φορά η καταλληλότερη μέθοδος προεπεξεργασίας ή και ο συνδυασμός κάποιων μεθόδων. Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι προεπεξεργασίας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

4.6.1.1 Φυσική Προεπεξεργασία

Μηχανικός κατακερματισμός

Ο Μηχανικός κατακερματισμός ή άλεση στοχεύει στη μείωση του μεγέθους του υλικού και στη τροποποίηση της δομής του υλικού και στη μείωση της κρυσταλλικότητάς του καθιστώντας το περισσότερο επιδεκτικό στην ενζυμική υδρόλυση. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι αλέσματος όπως άλεση με κολλοειδή μύλο που είναι κατάλληλη για υλικά σε υγρή μορφή ή άλεση με σφυρόμυλο, η οποία είναι κατάλληλη για ξηρά υλικά. Η άλεση αν και είναι από τις πρώτες μεθόδους προεπεξεργασίας που εφαρμόστηκαν είναι ενεργοβόρα διαδικασία γεγονός που την καθιστά οικονομικά ασύμφορη για την εφαρμογή της σε βιομηχανική κλίμακα [88].

Ακτινοβολήση

Η ακτινοβολήση με ακτίνες γ, δέσμη ηλεκτρονίων και μικροκύματα μπορούν να βελτιώσουν την απόδοση της ενζυμικής υδρόλυσης. Ο συνδυασμός της ακτινοβολίας με κάποια άλλη μέθοδο όπως η όξινη προεπεξεργασία μπορεί να επιταχύνει την ενζυμική υδρόλυση [89]. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι υψηλού κόστους και υπάρχουν δυσκολίες στη βιομηχανική της εφαρμογή [86].

4.6.1.2 Χημική Προεπεξεργασία

Όξινη Προεπεξεργασία

Σε αυτήν την μέθοδο προεπεξεργασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο πυκνό όσο και αραιό οξύ αλλά το πυκνό οξύ είναι λιγότερο ελκυστικό όταν πρόκειται για παραγωγή αιθανόλης εξαιτίας του σχηματισμού παρεμποδιστών. Επιπλέον, με τη χρησιμοποίηση πυκνών οξέων στην προεπεξεργασία η ανάκτηση του οξέος καθώς και τα προβλήματα διάβρωσης του εξοπλισμού είναι σημαντικά μειονεκτήματα. Τα υψηλό λειτουργικό κόστος και το υψηλό κόστος συντήρησης είναι ανασταλτικοί παράγοντες στην εφαρμογή της όξινης προεπεξεργασίας με την χρησιμοποίηση πυκνών οξέων σε εμπορική κλίμακα.

Καταλληλότερη μέθοδος για βιομηχανικές εφαρμογές είναι η προεπεξεργασία με την χρήση αραιού οξέος (κυρίως θεικού οξέος). Μπορεί να πραγματοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες (180 °C) για μικρό χρονικό διάστημα ή σε χαμηλές θερμοκρασίες (120 °C) για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα (30-90 min). Γενικά, όταν πρόκειται για λιγνοκυτταρινική βιομάζα, υψηλότερες θερμοκρασίες προεπεξεργασίας και μικρότεροι χρόνοι παραμονής έχουν ως αποτέλεσμα υψηλότερα ποσοστά ανάκτησης ξυλόζης. Εκτός από την διαλυτοποίηση της ημικυτταρίνης αυτή η μέθοδος έχει το πλεονέκτημα της μετατροπής της διαλυμένης ημικυτταρίνης σε ζυμώσιμα σάκχαρα, ενώ και στην περίπτωση του αμύλου, ο πολυσακχαρίτης γίνεται πιο προσιτός για διάσπαση της αλυσίδας του στο μονομερές του, δηλαδή τη γλυκόζη.

Ωστόσο ανιχνεύονται ενώσεις από την αποικοδόμηση σακχάρων (όπως η φουρφουράλη), οι οποίες στο στάδιο της ζύμωσης επηρεάζουν τον μεταβολισμό των μικροοργανισμών. Ένα άλλο ζήτημα με την χρησιμοποίηση οξέων είναι η ρυθμιστική ικανότητα του υλικού και η χρήση προσθέτων που θα εξουδετερώσουν την οξύτητα του μίγματος πριν την υδρόλυσή του [88].

Αλκαλική Προεπεξεργασία

Η αλκαλική προεπεξεργασία αυξάνει την επιδεκτικότητα του αμύλου και της κυτταρίνης σε ένζυμα, ενώ εμφανίζει μικρά ποσοστά διαλυτοποίησης κυτταρίνης συγκριτικά με την όξινη προεπεξεργασία ή τις υδροθερμικές προκατεργασίες. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί χαμηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις σε σχέση με άλλες μεθόδους προεπεξεργασίας. Η αλκαλική προεπεξεργασία μπορεί να πραγματοποιείται σε συνθήκες περιβάλλοντος αλλά ο χρόνος προεπεξεργασίας κυμαίνεται από ώρες μέχρι και μέρες. Η κατεργασία με NaOH προκαλεί την διόγκωση των πόρων του υλικού που οδηγεί σε αύξηση της εσωτερικής επιφάνειας επιτρέποντας έτσι την διείσδυση μορίων νερού σε εσωτερικά στρώματα και στην διάσπαση των δεσμών μεταξύ της ημικυτταρίνης και υδρογονανθράκων της λιγνίνης, σε μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης και στην διαταραχή της δομής της λιγνίνης. Επιπροσθέτως, η αλκαλική προεπεξεργασία απομακρύνει διάφορους υποκαταστάτες της ημικυτταρίνης που μειώνουν την προσβασιμότητα των ενζύμων στην επιφάνεια της ημικυτταρίνης και της κυτταρίνης [87], [88].

Αν και οι δύο παραπάνω μέθοδοι προεπεξεργασίας είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τόσο σε εργαστηριακή όσο και σε βιομηχανική κλίμακα, υπάρχουν δύο ακόμα χημικές μέθοδοι προεπεξεργασίας, με οργανικούς ή άλλους διαλύτες με ενδιαφέρουσες εφαρμογές και αποτελέσματα [86].

Προεπεξεργασία με άλλους διαλύτες

Το όζον, το υπεροξειδίο του υδρογόνου, η γλυκερόλη και η φαινόλη είναι μερικοί διαλύτες που έχουν δείξει ότι μπορεί να συνεισφέρουν στην μείωση της κρυσταλλικότητας και του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης αλλά και στη διάσπαση της αλυσίδας του αμύλου. Η απομάκρυνση της λιγνίνης αυξάνει την απόδοση του ακολουθούμενου σταδίου, της ενζυμικής υδρόλυσης. Τα Ιοντικά Υγρά

(Ionic Liquids – ILs) είναι άλατα τα οποία αποτελούνται από ένα μεγάλο οργανικό κατιόν και ένα μικρό ανόργανο ανιόν και τα οποία είναι σε υγρή μορφή σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (συνήθως σε θερμοκρασία δωματίου). Αυτοί οι διαλύτες έχουν χημική και θερμική σταθερότητα, δεν είναι εύφλεκτοι, έχουν χαμηλή τάση ατμών και παραμένουν υγροί σε ένα ευρύ εύρος θερμοκρασιών. Αφού δεν σχηματίζονται τοξικά ή εκρηκτικά αέρια τα ILs καλούνται «πράσινοι» διαλύτες. Για την εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα περαιτέρω έρευνα πρέπει να διεξαχθεί για την μείωση του κόστους της διεργασίας, αφού οι ILs είναι ακριβοί και δεν έχουν αναπτυχθεί ακόμη αποτελεσματικές μέθοδοι για την ανάκτησή τους.

Προεπεξεργασία με οργανικούς διαλύτες

Σε αυτή την προεπεξεργασία μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα οργανικά ή υδατικά διαλύματα, όπως η μεθανόλη, η αιθανόλη, η ακετόνη, η γλυκόλη και η τετραϋδροφουρουλική αλκοόλη, με σκοπό την διαλυτοποίηση της λιγνίνης και την παραγωγή προκατεργασμένης κυτταρίνης καταλληλότερη για ενζυμική υδρόλυση. Η απομάκρυνση των διαλυτών είναι απαραίτητη, χρησιμοποιώντας κατάλληλες μεθόδους διαχωρισμού όπως η εξάτμιση και η συμπύκνωση και ανακυκλώνονται έτσι ώστε να μειωθεί το λειτουργικό κόστος. Οι διαλύτες πρέπει να διαχωρίζονται γιατί μπορεί να δρουν σαν παρεμποδιστές στην ενζυμική υδρόλυση και στην ζύμωση [88].

4.6.1.3 Φυσικοχημική Προεπεξεργασία

Προεπεξεργασία με έκρηξη ατμού - Έκρηξη ατμού με προσθήκη SO₂

Είναι μία υδροθερμική προεπεξεργασία στην οποία το υλικό υπόκειται σε συμπιεσμένο ατμό για ένα χρονικό διάστημα (από δευτερόλεπτα μέχρι και λεπτά) και μετά απότομα αποσυμπιέζεται. Το υλικό που προκύπτει είναι πιο επιδεκτικό σε ενζυμική υδρόλυση.

Η έκρηξη ατμού μπορεί να πραγματοποιηθεί με την προσθήκη διοξειδίου του θείου με σκοπό την βελτίωση της ανάκτησης των κλασμάτων κυτταρίνης και ημικυτταρίνης. Η προεπεξεργασία πραγματοποιείται με την προσθήκη διαλύματος SO₂ περιεκτικότητας 1-4 %(w/w υποστρώματος) σε θερμοκρασίες 160-230 °C για 10 λεπτά.

Τα πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας σχετικά με άλλες προκατεργασίες είναι: α) λιγότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις, β) χαμηλότερο κεφάλαιο επένδυσης, γ) περισσότερες δυνατότητες για ενεργειακή αποδοτικότητα, δ) πλήρης ανάκτηση των σακχάρων και λιγότερες επικίνδυνες διεργασίες με χημικά [87], [90].

Υδροθερμόλυση

Πρόκειται για μία υδροθερμική κατεργασία που δεν απαιτεί ραγδαία αποσυμπίεση και δεν χρησιμοποιεί κανένα καταλύτη ή χημικό. Πίεση εφαρμόζεται για την διατήρηση του νερού σε υγρή μορφή σε υψηλές θερμοκρασίες (160-240 °C) και προκαλεί

μετατροπές στη δομή του υλικού. Γενικά, η προεπεξεργασία με θερμό νερό είναι ελκυστική εξαιτίας του χαμηλού κόστους της. Δεν απαιτείται καταλύτης και το κόστος κατασκευής και συντήρησης είναι χαμηλό αφού υπάρχει χαμηλός κίνδυνος για διάβρωση. Έχει επίσης το μεγάλο πλεονέκτημα της μειωμένης συγκέντρωσης αποικοδομήσιμων προϊόντων και αυτό οφείλεται στο ότι τα διαλυμένα προϊόντα της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης βρίσκονται σε χαμηλή συγκέντρωση εξαιτίας των υψηλών ποσοτήτων νερού που χρησιμοποιούνται. Ωστόσο, αυτή η διεργασία απαιτεί υψηλές ποσότητες νερού και περισσότερη ενέργεια από ότι διεργασίες που όπως η προεπεξεργασία με εκτόνωση ατμού [87], [88].

Υγρή προεπεξεργασία οξείδωσης

Η υγρή προεπεξεργασία οξείδωσης είναι μία οξειδωτική μέθοδος προεπεξεργασίας που χρησιμοποιεί οξυγόνο ή αέρα ως καταλύτη. Η προεπεξεργασία πραγματοποιείται για 10-15 λεπτά σε θερμοκρασίες 170-200 °C και σε πιέσεις 10- 12 bar οξυγόνου [88].

Εκτόνωση ίνας με αμμωνία

Σε αυτή την μέθοδο προεπεξεργασίας το υλικό κατεργάζεται με υγρή άνυδρη αμμωνία σε θερμοκρασίες 60-100 °C και σε υψηλές πιέσεις (άνω των 3 MPa) για διάφορα χρονικά διαστήματα (10-60 λεπτά). Περίπου 2 kg αμμωνίας απαιτούνται ανά kg ξηρής βιομάζας. Σε αυτήν την μέθοδο πραγματοποιείται εκτονωτική αποσυμπίεση με αποτέλεσμα την ραγδαία διαστολή της αμμωνίας (σε αέρια φάση) που προκαλεί την διόγκωση των πόρων του υλικού, την μηχανική διαταραχή των ινών του υλικού και μείωση της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης [86], [88].

Προεπεξεργασία με χρήση μικροκυμάτων

Σε αυτήν την μέθοδο το υλικό επεξεργάζεται με αραιά χημικά διαλύματα και στη συνέχεια το μίγμα ακτινοβολούνται με μικροκύματα για χρόνος που κυμαίνονται από 5 μέχρι και 20 λεπτά [88].

Εκρηξη CO₂

Αυτή η μέθοδος προεπεξεργασίας βασίζεται στην χρησιμοποίηση του CO₂ ως υπερκρίσιμου ρευστού δηλαδή ενός ρευστού που είναι σε αέρια μορφή που όμως έχει συμπεριστεί σε θερμοκρασίες πάνω από το κρίσιμο σημείο του με αποτέλεσμα η πυκνότητά του να είναι σαν υγρού ρευστού [88].

4.6.1.4 Βιολογική Προεπεξεργασία

Η μετατροπή βιομάζας σε βιοαιθανόλη εξαρτάται από την υδρόλυση του υδατάνθρακα, καθώς οι μικροοργανισμοί ζύμωσης που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αιθανόλης κανονικά δεν είναι σε θέση να ζυμώσουν άμεσα το άμυλο ή την κυτταρίνη σε βιοαιθανόλη [91]. Η υδρόλυση περιλαμβάνει τη διάσπαση των πολυσακχαριτών σε απλά σάκχαρα όπως η γλυκόζη, η οποία συνήθως καταλύεται από ενζυμική αντίδραση [92].

Το μέγεθος των σωματιδίων, η περιεκτικότητα σε υγρασία, ο χρόνος και η θερμοκρασία προεπεξεργασίας θα μπορούσαν να επηρεάσουν την αποικοδόμηση της βιομάζας και την απόδοση της ενζυμικής υδρόλυσης [93]. Άλλοι παράγοντες όπως η συγκέντρωση υποστρώματος, η ποσότητα των ενζύμων, το pH και οι ρυθμοί ανάμιξης επηρεάζουν επίσης τον ρυθμό της ενζυμικής υδρόλυσης [94].

Για πλούσια σε υδατάνθρακες οργανικά απόβλητα, όπως τα απόβλητα βιομηχανίας επεξεργασίας πατάτας, που περιέχουν υψηλή ποσότητα αμύλου, ένα μείγμα α-αμυλάσης μπορεί να καταλύσει συγκεκριμένα την υδρόλυση α -1,6-γλυκοσιδικών δεσμών διακλαδισμένων πολυσακχαριτών παράγοντας γραμμικούς ολιγοσακχαρίτες. Τα ζυμώσιμα σάκχαρα όπως η γλυκόζη, η σακχαρόζη, η φρουκτόζη και η μαλτόζη μπορούν να παραχθούν στη διαδικασία σακχαροποίησης χρησιμοποιώντας γλυκοαμυλάση [95]. Στη διαδικασία υδρόλυσης της βιομάζας που περιέχει υψηλή σύνθεση κυτταρίνης, εμπλέκονται τουλάχιστον τρεις ομάδες κυτταρολυτικών ενζύμων (η ενδογλυκανάση που προσβάλλει μια περιοχή χαμηλής κρυσταλλικότητας ινών κυτταρίνης με αποτέλεσμα να απελευθερώνει τα άκρα της αλυσίδας, η εξωγλυκανάση που αποικοδομεί και απομακρύνει τις μονάδες κυτταροβιόζης και η β -γλυκοσιδάση που υδρολύει την κυτταροβιόζη για να παράγουν γλυκόζη) [92].

Η ενζυμική υδρόλυση προσφέρει περισσότερα πλεονεκτήματα σε σχέση με τη φυσική ή τη χημική προεπεξεργασία, δίνοντας υψηλότερη απόδοση σακχάρου από την υδρόλυση που καταλύεται από οξύ. Επιπλέον, τα ένζυμα είναι εξαιρετικά εξειδικευμένα για το εκάστοτε υπόστρωμα και μπορούν να αναπτυχθούν σε ήπια κατάσταση με θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 40 °C έως 50 °C. Επομένως, απαιτείται χαμηλή ενέργεια για να πραγματοποιηθεί υδρόλυση με λιγότερη παραγωγή τοξικών ενώσεων στο υδρόλυμα.

Ωστόσο, η ενζυμική υδρόλυση αντιμετωπίζει τις τεchnοοικονομικές προκλήσεις και είναι λιγότερο ελκυστική σε εμπορική κλίμακα λόγω των αργών ρυθμών αντίδρασης και της απαίτησης για προσεκτικό έλεγχο των συνθηκών αντίδρασης [92], [96]. Επιπλέον, το υπερβολικό κόστος των ενζύμων που ενδέχεται να επηρεάσουν τη συνολική διαδικασία περιορίζει την εφαρμογή της ενζυμικής υδρόλυσης ως μοναδική μέθοδο προεπεξεργασίας καθώς δεν είναι οικονομικά βιώσιμη σε μεγάλη κλίμακα [96].

4.6.2 Υδρόλυση Πολυσακχαριτών

Αν και η προεπεξεργασία απαιτείται για να γίνει η βιομάζα προσβάσιμη στη δράση των ενζύμων, είναι επιθυμητό να χρησιμοποιηθούν ήπιες συνθήκες που ελαχιστοποιούν την αποδόμηση των σακχάρων και της λιγνίνης σε ανασταλτικά παραπροϊόντα [97]. Επομένως, για τη βελτίωση της διαδικασίας ενζυμικής υδρόλυσης, η τάση είναι η χρήση ενζυμικών μιγμάτων που περιέχουν ξυλανάση και άλλα βοηθητικά ένζυμα όπως η φερουλουλεστεράση [98]. Η χρήση αυτών των ενζύμων, που εκκρίνονται φυσικά από κυτταρολυτικούς μύκητες, στην αποδόμηση της βιομάζας έχει θεωρηθεί μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση.

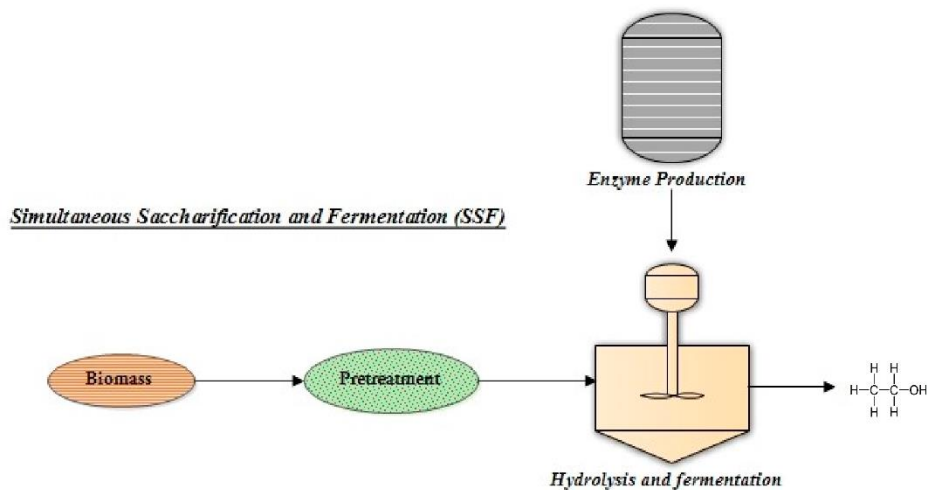
Η υδρόλυση περιλαμβάνει τη διάσπαση των πολυσακχαριτών στο απλό σάκχαρό τους. Τρεις μέθοδοι χρησιμοποιούνται συνήθως για την υδρόλυση της κυτταρίνης σε γλυκόζη (σάκχαρο C6 για ζύμωση):

1. υδρόλυση με αραιό οξύ ($H_2SO_4 < 1\%$, $215\text{ }^\circ C$ και 3 λεπτά για να επιτευχθούν ικανοποιητικές αποδόσεις γλυκόζης) που δεν είναι πλέον βιώσιμη επιλογή,
2. υδρόλυση με πυκνό οξύ (H_2SO_4 30–70%, $40\text{ }^\circ C$, λίγες ώρες για να επιτευχθούν αποδόσεις γλυκόζης $> 90\%$) που έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως στην Ιαπωνία και
3. ενζυμική υδρόλυση (μίγμα κυτταρινάσης/αμυλάσης, $\sim 50\text{ }^\circ C$ αρκετές ημέρες για να φτάσουν τις αποδόσεις γλυκόζης 75–95%) [99].

Η τρέχουσα τάση είναι η ενζυμική υδρόλυση για την αποφυγή δαπανηρών απαιτήσεων ανάκτησης και επεξεργασίας λυμάτων που προκύπτουν από τη χρήση οξέος. Η ενζυμική υδρόλυση είναι ελκυστική επειδή παράγει καλύτερες αποδόσεις από την υδρόλυση που καταλύεται με οξύ, ενώ οι κατασκευαστές ενζύμων έχουν πρόσφατα μειώσει σημαντικά το κόστος χρησιμοποιώντας τη βιοτεχνολογία [100], ενώ η όξινη υδρόλυση έχει θεωρηθεί ως πιο ακριβή επιλογή [101].

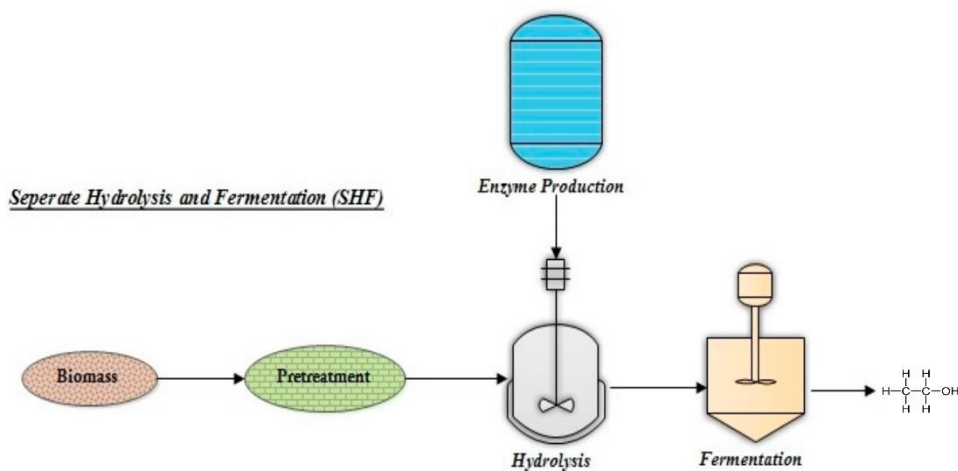
Η ενζυμική υδρόλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί χωριστά από την αλκοολική ζύμωση, μια διαδικασία γνωστή ως **Διακριτή Υδρόλυση και Ζύμωση (SHF)**, ενώ οι δύο διεργασίες μπορούν να εκτελεστούν μαζί ως **Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση (SSF)**.

Στη διαδικασία **SHF**, η υδρόλυση μπορεί να γίνει σε θερμοκρασίες έως και $50\text{ }^\circ C$, εκμεταλλευόμενη τη σταθερότητα των ενζύμων σε αυτή τη θερμοκρασία για την αύξηση των ρυθμών και την ελαχιστοποίηση της βακτηριακής μόλυνσης. Επιτρέπει επίσης τον εύκολο διαχωρισμό των σιροπιών ζάχαρης από την υδρόφοβη λιγνίνη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στερεό καύσιμο. Ωστόσο, το SHF οδηγεί στη συσσώρευση της γλυκόζης που προέρχεται από την υδρόλυση της κυτταρίνης που μπορεί να αναστείλει τις ενδο- και εξω-γλυκανάσες και τη β-γλυκοσιδάση, επηρεάζοντας τους ρυθμούς αντίδρασης και τις αποδόσεις. Καθώς το επόμενο στάδιο ζύμωσης εκτελείται χωριστά από το στάδιο υδρόλυσης, τα κύτταρα ζυμομύκητα μπορούν να ανακυκλωθούν ή να χρησιμοποιηθούν ως ζωοτροφή, μια συνήθης και καλά αναγνωρισμένη πρακτική στη βιομηχανία αιθανόλης της Βραζιλίας [74].



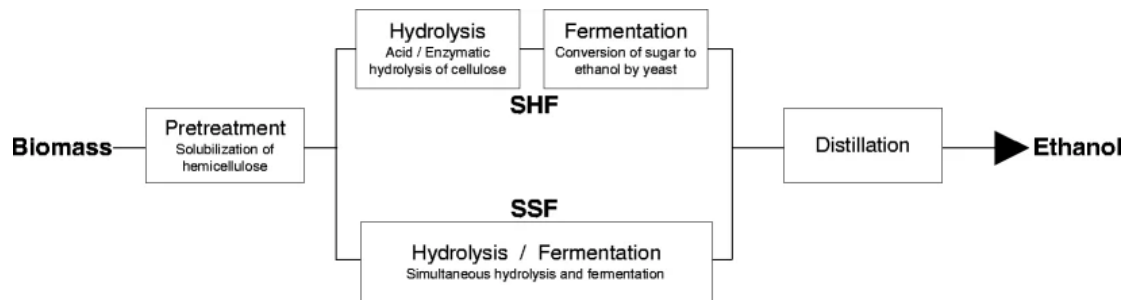
Σχήμα 4.9: Διακριτή Υδρόλυση και Ζύμωση (SSF) προς παραγωγή βιοαιθανόλης [102].

Στη διαδικασία *SSF* η παραγωγή αιθανόλης είναι ταχύτερη, καθώς η γλυκόζη που σχηματίζεται ζυμώνεται ταυτόχρονα σε αιθανόλη. Εξάλλου, ο κίνδυνος μόλυνσης είναι μικρότερος λόγω της παρουσίας αιθανόλης, των αναερόβιων συνθηκών και της συνεχούς απόσυρσης της γλυκόζης [103]. Η διαδικασία παρουσιάζει επίσης χαμηλότερο κόστος καθώς απαιτείται μόνο ένας αντιδραστήρας. Σε αυτό το πλαίσιο, είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι η αιθανόλη που συσσωρεύεται στο μέσο δεν επηρεάζει σημαντικά τη δραστηριότητα των ενζύμων. Η δυσκολία αυτής της διαδικασίας σχετίζεται με τη διαφορετική βέλτιστη θερμοκρασία για ενζυμική υδρόλυση (45–50 °C) και αλκοολική ζύμωση (28–35 °C).



Σχήμα 4.10: Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση (SSF) προς παραγωγή βιοαιθανόλης [102].

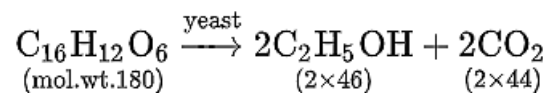
Η συγκέντρωση αιθανόλης είναι μια σημαντική παράμετρος για την αξιολόγηση της σκοπιμότητας της αιθανόλης βιομάζας. Οι ζυμώσεις σιροπιών βιομάζας με 70 g/L γλυκόζης θα έφταναν το μέγιστο 35 g/L αιθανόλης, πολύ κάτω από την επιθυμητή ελάχιστη συγκέντρωση. Συγκριτικά, ο χυμός ζαχαροκάλαμου παρουσιάζει 120-160 g/L σακχαρόζης που κατά τις ζυμώσεις του *Saccharomyces cerevisiae* έχει ως αποτέλεσμα συγκεντρώσεις αιθανόλης στην περιοχή 60-80 g/L.



Σχήμα 4.11: SHF και SSF λιγνοκυτταρινικής βιομάζας προς παραγωγή βιοαιθανόλης [104].

4.6.3 Ζύμωση σακχάρων

Ο όρος ζύμωση μπορεί γενικά να οριστεί ως η μεταβολική διαδικασία κατά την οποία ένα οργανικό υπόστρωμα υφίσταται χημικές αλλαγές λόγω των δραστηριοτήτων των ενζύμων που εκκρίνονται από μικροοργανισμούς. Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι ζύμωσης: (α) η αερόβια και (β) η αναερόβια ανάλογα με το οξυγόνο που απαιτείται ή όχι στη διαδικασία. Υπάρχουν χιλιάδες μικροοργανισμοί στη φύση ικανοί να παρέχουν ζυμωτικές αλλαγές. Μερικοί από αυτούς είναι ικανοί να παράγουν αιθανόλη από ζάχαρη και άμυλο. Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αιθανόλης ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες, μαγιά (*saccharomyces*), βακτήρια (*zymomonas*) και μούχλα (*mycelium*). Αυτοί οι μικροοργανισμοί βρίσκονται στη φύση και είναι πολύ επιλεκτικοί ως προς τα χαρακτηριστικά ζύμωσής τους, για παράδειγμα μερικά από αυτά τα ζυμώματα είναι ειδικά για εξόζη ή πεντόζη, ή μείγματα και των δύο. Γίνονται προσπάθειες από διάφορους ερευνητές για την παραγωγή ιδανικού μικροοργανισμού, ο οποίος θα μπορεί να παράγει αιθανόλη από οποιονδήποτε υδατάνθρακα [105].



Το άμυλο είναι πολυμερές γλυκόζης. Το άμυλο δεν μπορεί να ζυμωθεί απευθείας σε αιθανόλη με τη συμβατική τεχνολογία ζύμωσης. Στη διαδικασία της ζύμωσης, το άμυλο διασπύσει τα μόρια γλυκόζης που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με μαγιά. Υπό αναερόβιες συνθήκες οι ζυμομύκητες μεταβολίζουν τη γλυκόζη σε αιθανόλη. Θεωρητικά, η μέγιστη απόδοση μετατροπής της γλυκόζης σε αιθανόλη είναι 51% με βάση το βάρος, η οποία προέρχεται από στοιχειομετρικό υπολογισμό [106]:

$$2 \times \left(\frac{\text{Μοριακό Βάρος Αιθανόλης}}{\text{Μοριακό Βάρος Γλυκόζης}} \right) \times 100 \% = 2 \times \left(\frac{46}{180} \right) \times 100 \% = 51\%$$

Ωστόσο, μέρος της γλυκόζης χρησιμοποιείται από τη ζύμη για παραγωγή κυτταρικής μάζας και για μεταβολικά προϊόντα εκτός της αιθανόλης, μειώνοντας έτσι την απόδοση

μετατροπής από το θεωρητικό μέγιστο. Στην πράξη, μεταξύ 40 και 48% της γλυκόζης μετατρέπεται στην πραγματικότητα σε αιθανόλη με απόδοση ζύμωσης 46%, δηλαδή 1000 kg ζυμώσιμης ζάχαρης θα παρήγαγαν περίπου 583L καθαρής αιθανόλης[92].

Μικροοργανισμοί κατάλληλοι για παραγωγή βιοαιθανόλης σε βιομηχανική κλίμακα είναι τα στελέχη που μπορούν να παράγουν θεωρητική απόδοση βιοαιθανόλης μεγαλύτερη από 90% και συγκέντρωση μεγαλύτερη από 40 g/L. Ένας ιδανικός μικροοργανισμός για παραγωγή βιοαιθανόλης μπορεί να περιγραφεί καλύτερα ως προς την ικανότητά του να παράγει αιθανόλη με υψηλή απόδοση, την ευρεία χρήση υποστρώματος, την ανθεκτικότητα σε ανασταλτικές ενώσεις που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια των σταδίων υδρόλυσης, την ανοχή υψηλών συγκεντρώσεων σακχάρου και αιθανόλης, την αντοχή στους αναστολείς, την αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, την ικανότητα ανάπτυξης σε χαμηλό pH και τους ελάχιστους σχηματισμούς παραπροϊόντων [107].

Παράγοντες που επηρεάζουν τη ζύμωση

Τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των οργανικών συστατικών, καθώς και το περιβάλλον ζύμωσης, συμπεριλαμβανομένου του pH, της θερμοκρασίας και του χρόνου ανάπτυξης των ενζύμων, επηρεάζουν τη ζύμωση της αιθανόλης από αμυλούχα και λιγνοκυτταρινούχα υποστρώματα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, το pH και η θερμοκρασία είναι οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή αιθανόλης.

Το pH είναι σημαντικός παράγοντας καθότι φαίνεται να επιδρά στις πρωτεΐνες και να προκαλεί αλλαγή στο σχήμα τους. Στην περίπτωση της ζύμωσης, οι μεταβολικές διεργασίες που συμβαίνουν ελέγχονται από μια συλλογή ενζύμων. Όταν αυξάνεται το pH, το σχήμα των πρωτεϊνών αλλάζει διαταράσσοντας τους δεσμούς τους. Όσον αφορά την επίδραση του pH στη ζύμωση αιθανόλης, η αρχική τιμή pH των απορριμμάτων πρέπει να κυμαίνεται από 4 έως 6.

Όσον αφορά τη θερμοκρασία, έχει σημαντικό αντίκτυπο στις δραστηριότητες των μικροοργανισμών επηρεάζοντας την αντίδραση που καταλύεται από ένζυμα. Συνήθως, μια θερμοφιλή αμυλάση είναι η πρώτη επιλογή στη διεργασία της σακχαροποίησης για τη μετατροπή υδατανθράκων σε 33 ολιγοσακχαρίτες και γλυκόζη σε υψηλές θερμοκρασίες (95-105 °C) και pH 6 – 6.5. Ενώ για την μετατροπή των ολιγοσακχαριτών σε γλυκόζη για περαιτέρω υδρόλυση επιλέγονται χαμηλές θερμοκρασίες (60-65 °C) και pH 4 – 4.5. Ενώ η διαδικασία ζύμωσης λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 25 έως 30°C ανάλογα με τα χαρακτηριστικά και τη σύνθεση της πρώτης ύλης [58], η θερμοκρασία ζύμωσης για τα απόβλητα τροφίμων προς παραγωγή αιθανόλης κυμαίνεται από 30 - 37°C επειδή ο μικροοργανισμός γίνεται πιο ενεργός όταν ζεσταθεί και πεθάνει σε υψηλή θερμοκρασία.

Η περιεκτικότητα σε υγρασία έχει σημαντικό αντίκτυπο στην ανάπτυξη και τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Η ανώτερη αναλογία στερεού υγρού θα οδηγούσε σε υψηλή συγκέντρωση αιθανόλης, η οποία θα είχε αντίκτυπο στη δραστηριότητα μικροοργανισμών [108]. Όταν η αναλογία είναι χαμηλή, δεν επηρεάζει

αρνητικά τους μικροοργανισμούς, αλλά απαιτεί πολλή ενέργεια για τη διαδικασία απόσταξης, γεγονός που αυξάνει το κόστος παραγωγής αιθανόλης. Η υψηλή αναλογία συνεπαγόταν υψηλή συγκέντρωση του υποστρώματος, η οποία θα μπορούσε να οδηγήσει σε υψηλή ωσμωτική πίεση, η οποία με τη σειρά της ευνοεί τη σύνθεση παραπροϊόντων, όπως η σακχαροσιμπτόλη [109].

Ο χρόνος επώασης στη ζύμωση αιθανόλης επηρεάζει την αποτελεσματικότητα λόγω αθροιστικών άλλων παραγόντων. Η παράταση του χρόνου ζύμωσης μπορεί να αυξήσει το κόστος παραγωγής αιθανόλης αυξάνοντας την κατανάλωση ενέργειας. Ο βέλτιστος χρόνος μπορεί να ενισχύσει την παραγωγικότητα της αιθανόλης με μετριασμό της συσσώρευσης παραπροϊόντων, όπως οργανικά οξέα και γλυκερόλη, τα οποία μπορεί να αναστείλουν τη δραστηριότητα ζύμης [110].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5 Σκοπός

Τα απόβλητα βιομηχανιών τροφίμων είναι χαμηλού κόστους, εύκολα στη συλλογή, ανανεώσιμα και παραγόμενα σε μεγάλες ποσότητες, ενώ περιέχουν σημαντική ποσότητα οργανικού φορτίου. Συγκεκριμένα στις βιομηχανίες επεξεργασίας πατάτας, τα παραγόμενα απόβλητα, είναι υψηλής περιεκτικότητας σε άμυλο και ως εκ τούτου στην παρούσα εργασία διερευνάται η δυνατότητα και η βέλτιστη πρακτική για παραγωγή βιοαιθανόλης, από τα απόβλητα αυτά, σε εργαστηριακή κλίμακα με πρώτες ύλες:

- a. Πατάτες και Κομμάτια Πατάτας
- b. Άμυλο
- c. Πατατάκια
- d. Φλούδα πατάτας.

Εξαιτίας της παραπάνω στόχευσης, ακολουθήθηκε η πειραματική πορεία της ταυτόχρονης σακχαροποίησης των πολυσακχαριτών και ζύμωση της αιθανόλης (Simultaneous Saccharification and Fermentation – SSF). Με τον τρόπο αυτό διερευνάται εάν επιτυγχάνεται η αξιοποίηση της υψηλής περιεκτικότητας σε άμυλο, των τεσσάρων αυτών πρώτων υλών, προς την παραγωγή βιοαιθανόλης.

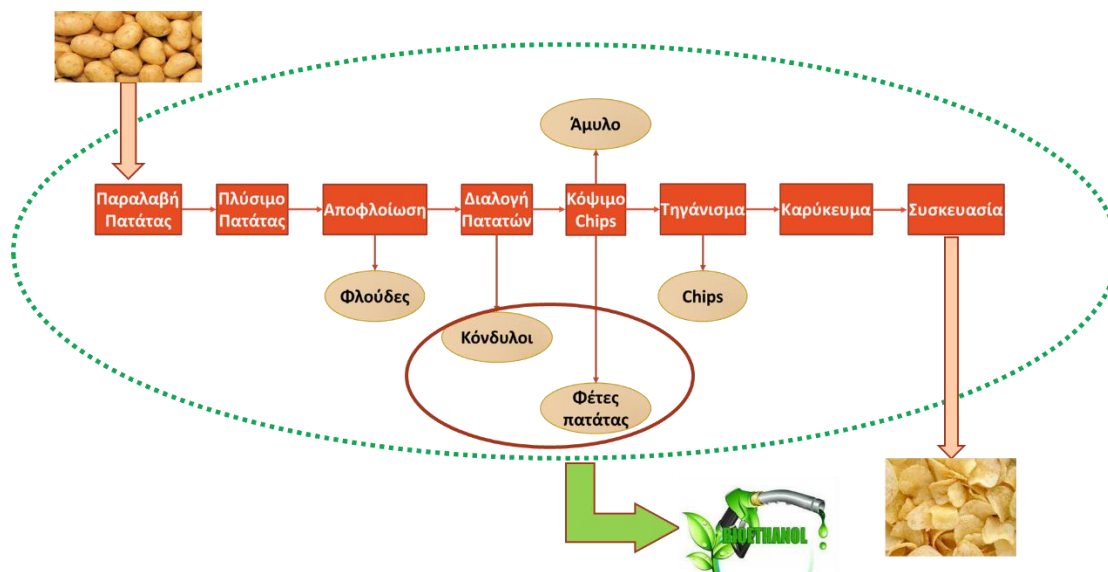
6 Πειραματική Μεθοδολογία

6.1 Πρώτες ύλες

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ως πρώτες ύλες χρησιμοποιούνται απόβλητα από τη βιομηχανία τροφίμων ΤΣΑΚΙΡΗΣ Α.Β.Ε.Ε. και συγκεκριμένα από τη γραμμή παραγωγής που έχει ως τελικό προϊόν πατατάκια. Η παραγωγή του προϊόντος χωρίζεται σε διάφορα στάδια από τα οποία και προκύπτει το εκάστοτε «παραπροϊόν» ή απόβλητο. Πιο συγκεκριμένα, τα βήματα είναι προσεγγιστικά τα εξής:

1. Συγκομιδή πατατών και αγορά άλλων πρώτων υλών
2. Αποθήκευση σε χώρους με τις κατάλληλες συνθήκες (θερμοκρασία, υγρασία)
3. Ποιοτικός έλεγχος
4. Πλύσιμο πατατών
5. Αποφλοιώση
6. Κόψιμο
7. Τηγάνισμα
8. Αλάτισμα και καρύκευση (όπου χρειάζεται)
9. Ποιοτικός έλεγχος γεύσης
10. Προσθήκη βοηθητικών υλών
11. Ποιοτικός έλεγχος
12. Συσκευασία
13. Αποθήκευση

Από το 3^ο στάδιο, λοιπόν, εξάγεται το πρώτο απόβλητο που διερευνήθηκε, οι χαλασμένες πατάτες ή πατάτες που δεν τηρούν τις προδιαγραφές που έχει η εταιρία. Από το 5^ο στάδιο, εκείνο της αποφλοιώσης, παραλαμβάνεται το άμυλο, το οποίο απομονώνεται με ειδικές τεχνικές, ενώ από το ίδιο στάδιο επεξεργασίας (5^ο) παραλαμβάνεται η φλούδα από τις πατάτες, ενώ από τα στάδια του ποιοτικού ελέγχου (9^ο και 11^ο) παραλαμβάνονται τα πατατάκια στα οποία έχει παρατηρηθεί κάποια αστοχία και δεν πληρούν τις προδιαγραφές της εταιρίας ή κρατικούς και Ευρωπαϊκούς κανονισμούς.



Σχήμα 6.1: Σχηματική αναπαράσταση γραμμής παραγωγής βιομηχανίας πατάτας και τα παραγόμενα απόβλητα από κάθε στάδιο.

Όλα τα παραπάνω, παρελήφθησαν στις εγκαταστάσεις της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. σε μαύρες σακούλες τον Σεπτέμβριο του 2021 και μέρος τους αποθηκεύτηκε νωπό -όπως παραλήφθηκε- σε κατάψυξη στη μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής, ενώ στην υπόλοιπη ποσότητα ακολούθηθηκε διαδικασία ξήρανσης σε ένα εμπορικό σύστημα ξήρανσης Gaia GC-100 και αποθηκεύτηκε στους ειδικά διαμορφωμένους χώρους του εργαστηρίου για πρώτες ύλες με χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται σύντομος πίνακας με τα στοιχεία που αφορούν την υγρασία κατά την παραλαβή και αποθήκευση των πρώτων υλών.

Πίνακας 1: Αρχικές τιμές υγρασίας κατά την παραλαβή και αρχική αποθήκευση των πρώτων υλών.

A/A	Κατάσταση	ΥΓΡΑΣΙΑ (%m)
Άμυλο	Χωρίς ξήρανση	1,24
Φλούδα	Χωρίς ξήρανση	87,50
Φλούδα	Με ξήρανση	4,79
Πατάτες	Χωρίς ξήρανση	75,95
Πατάτες	Με ξήρανση	3,69
Πατατάκια	Χωρίς ξήρανση	2,82

Σε όλες τις πρώτες ύλες η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παραγωγή βιοαιθανόλης έγινε σε νωπό δείγμα, δηλαδή στην πρώτη ύλη με τα χαρακτηριστικά υγρασίας -και όχι μόνο- που είχε όταν παραλήφθηκε από την βιομηχανία, ενώ, τα ξηρά αποθηκεύτηκαν για μελλοντική χρήση.

Στη συνέχεια, οι πρώτες ύλες, αφού ομογενοποιήθηκαν και αποθηκεύτηκαν, χαρακτηρίστηκαν ως προς την αρχική σύσταση τους με βάση τις ακόλουθες παραμέτρους, σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους ανάλυσης που περιγράφονται σε παρακάτω ενότητα:

- Υγρασία
- Συνολικά στερεά
- Τέφρα
- Συνολικά πτητικά στερεά
- Άμυλο
- Κυτταρίνη
- Ημικυτταρίνη
- Διαλυτή σε οξύ λιγνίνη
- Μη διαλυτό σε οξύ υπόλειμμα

Σημειώνεται, ότι τα πατατάκια χαρακτηρίστηκαν, επιπλέον, και ως προς τα λίπη και ελαία και τον συνολικό οργανικό άνθρακα (TOC).

6.2 Μέθοδοι ανάλυσης και υπολογισμών

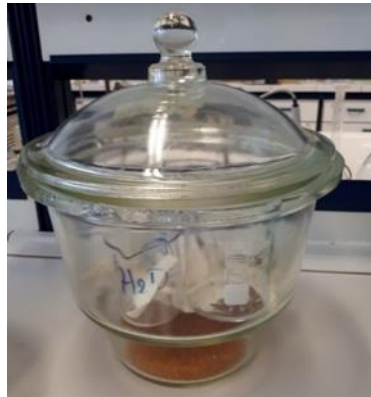
6.2.1 Προσδιορισμός ολικών στερεών (TS)

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



Σχήμα 6.2: Φούρνος Ξήρανσης Carbolite.

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



Σχήμα 6.3: Αφυγραντήρας.

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

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

6.2.2 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 μήκαν στο φούρνο Barnstead Thermolyne στους 550 °C για 4 ώρες. Ο φούρνος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των πτητικών στερεών απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 6.4: Φούρνος Barnstead Thermolyne που χρησιμοποιείται για την μέτρηση των 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.

Αυτό εξηγείται διότι, 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:

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

όπου m_i = αρχική μάζα δείγματος

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

6.2.3 Προσδιορισμός υδατοδιαλυτών στερεών (WS)

Για τον προσδιορισμό των ολικών υδατοδιαλυτών στερεών αρχικά λαμβάνονται 1,25 g από κάθε δείγμα TS. Αυτά τοποθετούνται μαζί με 50 mL απιονισμένου νερού σε γυάλινα μπουκαλάκια τα οποία σφραγίζονται. Στη συνέχεια, τα γυάλινα μπουκαλάκια

τοποθετούνται σε ανακινούμενο SHAKER (KS 3000 i control, IKA, Staufen, Germany) σε θερμοκρασία 50 °C και ταχύτητα ανάδευσης 130 rpm για 1 ώρα.

Μετά το πέρας της 1 ώρας, τα δείγματα διηθούνται για να συλλεχθεί η στερεή φάση. Η στερεή φάση των δειγμάτων τοποθετείται σε προζυγισμένα ποτήρια ζέσεως, ενώ προζυγισμένα είναι και τα διηθητικά χαρτιά που χρησιμοποιούνται κατά τη διήθηση υπό κενό, τα οποία μπαίνουν στον φούρνο ξήρανσης στους 105°C για 24 ώρες.

Μετά το πέρας των 24 ωρών, τα δείγματα τοποθετούνται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά και ακολούθως ζυγίζονται. Τα ολικά υδατοδιαλυτά στερεά υπολογίζονται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\%WS = \left(\frac{mi - mf}{mi} \right) \cdot 100$$

όπου mi = αρχική μάζα στερεού και

mf = τελική μάζα στερεού.

6.2.4 Προσδιορισμός κυτταρίνης

Η διαδικασία προσδιορισμού κυτταρίνης πραγματοποιείται στην όξινη υδρόλυση του στερεού υπολείμματος που προέκυψε από τον προσδιορισμό των ολικών υδατοδιαλυτών στερεών (WS).

6.2.4.1 Όξινη υδρόλυση

1. 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.
2. Τα γυάλινα μπουκαλάκια σφραγίζονται και τοποθετούνται σε ανακινούμενο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 30°C και ταχύτητα ανάδευσης 150 rpm για 1 ώρα.
3. 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. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ο αποστειρωτής.



Σχήμα 6.5: : Κλίβανος αποστείρωσης ISOLAB Laborgerate GmbH Autoclave.

4. Μετά την αποστείρωση, τα δείγματα αφήνονται να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια διηθούνται. Τα διηθήματα αποθηκεύονται σε falcon tubes των 50 mL, ενώ τα στερεά υπολείμματα σε πορσελάνινες προζυγισμένες κάψες. Από το υπερκείμενο υγρό προσδιορίζεται η διαλυτή λιγνίνη με φωτομέτρηση στα 320 nm, ενώ από το στερεό που συλλέγεται στις κάψες προσδιορίζονται τα μη διαλυτά σε οξύ υπολείμματα.

6.2.4.2 Εξουδετέρωση

1. Από τα διηθήματα που προκύπτουν από την όξινη υδρόλυση λαμβάνονται 20 mL από το καθένα και εξουδετερώνονται, υπό ανάδευση, με χρήση CaCO_3 (περίπου 0.81 g) έως ότου το pH να κυμαίνεται μεταξύ 5 και 6.
2. Μετά την εξουδετέρωση τα δείγματα αφήνονται να ηρεμήσουν και συλλέγεται το υπερκείμενο υγρό μέσω φυγοκέντρησης.

Το υπερκείμενο υγρό κάθε δείγματος αραιώνεται κατάλληλα και ακολουθεί η μέθοδος προσδιορισμού της ελεύθερης γλυκόζης GOD/PAP (βλέπε 6.4.7). Από το υπερκείμενο υγρό λαμβάνονται 0.1 mL τα οποία τοποθετούνται σε γυάλινα φιαλίδια, στα οποία προστίθενται και 2 mL αντιδραστηρίου σακχάρου. Ακολούθως, τα φιαλίδια τοποθετούνται στο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 37 °C για 10 λεπτά. Τέλος, λαμβάνει χώρα φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 510 nm.

Οι μετρούμενες απορροφήσεις εισάγονται στη κατασκευασμένη καμπύλη αναφοράς της γλυκόζης με τη μέθοδο GOD/PAP και υπολογίζεται το ποσοστό γλυκόζης με την παρακάτω σχέση:

$$\text{Total gluc (\% w/w)} = \frac{0.6254 \cdot \text{ABS}_{\text{mean}} \cdot D \cdot 86.73 \cdot 10^{-3}}{\text{Initial Solid}} \cdot \frac{100}{0.897}$$

όπου:

ABS_{mean} : ο μέσος όρος απορρόφησης

D: αραίωση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα

86.73 (mL): προκαθορισμένη τιμή συνολικού όγκου

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, το ποσοστό της κυτταρίνης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Κυτταρίνη(\% w/w)} = \text{Total gluc(\% w/w)} \cdot \frac{M_{R,cellulose}}{M_{R,glucose}}$$

όπου:

$$\frac{M_{R,cellulose}}{M_{R,glucose}} = \frac{162}{180} = 0.9$$

6.2.5 Προσδιορισμός ημικυτταρίνης

Για τον προσδιορισμό της ημικυτταρίνης ακολουθείται η διαδικασία προσδιορισμού αναγωγικών σακχάρων. 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:

$$ABS_{xyl} = ABS_{hcell} - ABS_{glu}$$

$$ABS_{glu} = 0.6591 \cdot C_{glu}$$

ABS_{xyl} : η απορρόφηση της ξυλόζης σε μήκος κύματος 540 nm

ABS_{hcell} : η απορρόφηση σε μήκος κύματος 540 nm, η οποία μετρήθηκε στο συγκεκριμένο στάδιο

C_{glu} : συγκέντρωση γλυκόζης που μετρήθηκε στον προσδιορισμό της κυτταρίνης

ABS_{glu} : η απορρόφηση στα 540 nm που προκύπτει εισάγοντας την C_{glu} , στην καμπύλη αναφοράς γλυκόζης με τη μέθοδο DNS (βλ. Κεφάλαιο Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.)

Κατόπιν, υπολογίζεται η συγκέντρωση ξυλόζης:

$$\text{Total xylose (mg/mL)} = \frac{1.4268 \cdot \text{ABS}_{\text{xy1}}}{0.86}$$

όπου:

0.86: συντελεστής διόρθωσης της συγκέντρωσης της ξυλόζης

Τέλος, η ποσότητα της ημικυτταρίνης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Ημικυτταρίνη (\% w/w)} = \frac{(\text{Total xylose}) \cdot \left(\frac{M_{R,hcell}}{M_{R,xylose}}\right) \cdot 86.73}{\text{Initial Solid}} \cdot 100$$

όπου:

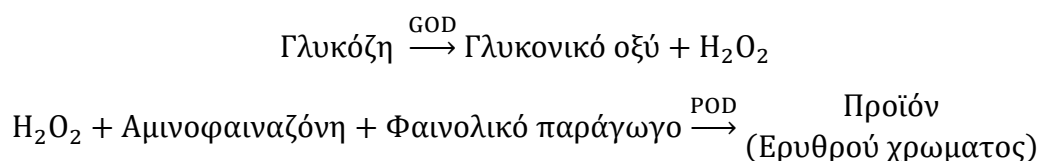
$$\frac{M_{R,hcell}}{M_{R,xylose}} = \frac{132}{150}$$

86.73 (mL): προκαθορισμένη τιμή του συνολικού όγκου

Initial Solid (mg): η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης.

6.2.6 Προσδιορισμός ελεύθερης γλυκόζης

Η μέθοδος προσδιορισμού της γλυκόζης βασίζεται στη μετατροπή της γλυκόζης σε ένα προϊόν ερυθρού χρώματος, που είναι αποτέλεσμα της διαδοχικής δράσης των ενζύμων οξειδάση και υπεροξειδάση της γλυκόζης. Αρχικά, η γλυκόζη με τη δράση της οξειδάσης μετατρέπεται σε γλυκονικό οξύ με ταυτόχρονη παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου. Στη συνέχεια, το υπεροξείδιο του υδρογόνου παρουσία αμινοφαιναζόνης και κάποιου φαινολικού παραγώγου με τη δράση της υπεροξειδάσης μετατρέπεται σε κάποιο προϊόν ερυθρού χρώματος, το οποίο παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση στα 510 nm. Οι 2 αντιδράσεις που αναφέρθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω (GOD = οξειδάση, POD = υπεροξειδάση):



Για τον προσδιορισμό της ελεύθερης γλυκόζης στα προς μελέτη υλικά άγνωστης συγκέντρωσης, χρησιμοποιούνται τα διηθήματα που προέκυψαν μετά από την όξινη υδρόλυση των δειγμάτων (6.2.4.1). Στα διηθήματα αυτά, αρχικά πραγματοποιείται η κατάλληλη αραιώση. Στη συνέχεια, προστίθενται σε γυάλινα φιαλίδια 2 mL διαλύματος εργασίας και 0.1 mL αραιωμένου δείγματος. Για την παρασκευή του τυφλού, προστίθενται σε γυάλινο φιαλίδιο 2 mL διαλύματος εργασίας και 0.1 mL απιονισμένου νερού. Ακολούθως, τα γυάλινα φιαλίδια τοποθετούνται για επώαση στο υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 37 °C για 10 λεπτά.

Μετά το πέρας της επώασης κάθε ένα γυάλινο φιαλίδιο 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 μηδενίζεται με απιονισμένο νερό.

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

$$\text{Ελεύθερη γλυκόζη (\% w/w)} = \frac{0.6254 \cdot ABS_{mean} \cdot D \cdot V \cdot 10^{-3}}{\text{Initial Solid}} \cdot 100$$

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 : ο συνολικός όγκος του διηθήματος.

6.2.7 Προσδιορισμός λιγνίνης

6.2.7.1 Διαλυτή λιγνίνη

Από το υπερκείμενο υγρό που προέκυψε μετά την όξινη υδρόλυση κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης (6.4.5) λαμβάνονται 5 ml από κάθε δείγμα και στη συνέχεια τα δείγματα υφίστανται φωτομέτρηση σε μήκος κύματος 320 nm

Στη συνέχεια με βάση τις σχέσεις που ακολουθούν προσδιορίζεται η συγκέντρωση λιγνίνης:

$$\text{Λιγνίνη (\% w/w)} = \left(\frac{ABS_{mean} \cdot D \cdot 0.08673}{\epsilon \cdot \text{Initial Solid} \cdot \text{Pathlength}} \right) \cdot 100$$

ABS_{mean} : ο μέσος όρος απορρόφησης

D : η αραίωση που έχει πραγματοποιηθεί στο διάλυμα

86.73 (mL): προκαθορισμένη τιμή συνολικού όγκου

Initial Solid (g): η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης

Pathlength (cm): το μήκος διαδρομής της ακτινοβολίας – μήκος κυψελίδας (1 cm)

ϵ : σταθερά που εξαρτάται από το είδος της πρώτης ύλης και το μήκος κύματος της φωτομέτρησης ($\epsilon = 30 \text{ L}/(\text{g} \cdot \text{cm})$ για οργανική ύλη στα 320 nm)

6.2.7.2 Μη διαλυτή λιγνίνη

Οι πορσελάνινες κάψες με τα στερεά υπολείμματα που έχουν προκύψει κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης τοποθετούνται στο φούρνο ξήρανσης στους 105 °C για 24 ώρες.

Μετά το πέρας των 24 ωρών αφήνονται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά και κατόπιν ζυγίζονται. Στη συνέχεια, τοποθετούνται στο φούρνο στους 575 °C για 24 ώρες.

Μετά το πέρας των 24 ωρών αφήνονται στον αφυγραντήρα για περίπου 15 λεπτά και ξαναζυγίζονται. Από τη διαφορά των δυο μαζών που μετρήθηκαν προκύπτει το ποσοστό της μη διαλυτής λιγνίνης, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εξίσωση:

$$\% \text{ Μη διαλυτή λιγνίνη} = \left(\frac{m_{105} - m_{575}}{\text{Initial Solid}} \right) \cdot 100$$

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

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

Initial Solid: η μάζα του δείγματος που λήφθηκε από τα στερεά υπολείμματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της κυτταρίνης ($\approx 300\text{mg}$).

6.2.8 Προσδιορισμός ολικού αμύλου

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

Τα βήματα της διαδικασίας που ακολουθούνται είναι τα εξής:

1. Από τα στερεά υπολείμματα, τα οποία προέκυψαν από τη διαδικασία προσδιορισμού των ολικών υδατοδιαλυτών σακχάρων λαμβάνεται μάζα ίση με 100 mg και τοποθετείται σε γυάλινα φιαλίδια. Το στερεό πρέπει να βρίσκεται στον πάτο των φιαλιδίων και όχι στα τοιχώματα.
2. Εκτός από τα ανωτέρω γυάλινα φιαλίδια ετοιμάζεται ένα ακόμα με την προσθήκη 0.1 mL Sodium acetate buffer με pH = 5 ή απιονισμένου νερού (τυφλό).
3. Στα γυάλινα φιαλίδια προστίθενται 0.2 mL αιθανόλης (80% v/v) και τα φιαλίδια αναδεύονται στη συσκευή ανάδευσης Vortex Genie 2. Η ανάδευση είναι πολύ σημαντική, για να βοηθήσει την πλήρη διάλυση του σε δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε άμυλο.
4. Στα γυάλινα φιαλίδια προστίθενται 2 mL NaOH 1.7M και αναδεύονται για 15 sec στη συσκευή ανάδευσης Vortex Genie 2. Τα φιαλίδια τοποθετούνται σε παγόλουτρο για 15 min, με παράλληλη ανάδευση κάθε 5 min. Είναι σημαντικό να μην υπάρχουν σβώλοι στο δείγμα.
5. Μετά την αφαίρεση τους από το παγόλουτρο ακολουθεί η προσθήκη 8 mL ρυθμιστικού διαλύματος οξικού νατρίου (CH_3COONa , sodium acetate buffer, pH = 3.8), 0.1 ml α -αμυλάσης (α -amylase) και 0.1

mL αμυλογλυκοσιδάσης (AMG: amyloglucosidase). Στο τυφλό δείγμα, αντί για την προσθήκη ενζύμων, γίνεται προσθήκη 0.2 mL από το Sodium acetate buffer με pH = 5.

6. Τα δείγματα αναδεύονται και τοποθετούνται σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 50 °C για 30 min με παράλληλη έντονη ανάδευση τους κάθε 5 min (ανακινώ τα φυαλίδια ώστε να βοηθήσει την διάλυση). Μετά το πέρας των 30min τα δείγματα τοποθετούνται για φυγοκέντρωση για 10 min, με ταχύτητα φυγοκέντρωσης 3000 rpm, στη συσκευή φυγοκέντρωσης IEC/CENTRA CL2.
7. Μετά τη φυγοκέντρωση ακολουθείται η μέθοδος προσδιορισμού της ελεύθερης γλυκόζης GOPOD, στο υπερκείμενο υγρό: Το υπερκείμενο υγρό αραιώνεται με $D = 5$ ($D = 10$ στην περίπτωση υψηλού αμύλου) και στη συνέχεια για κάθε δείγμα συμπεριλαμβανομένων και των τυφλών, ετοιμάζονται δοκιμαστικοί σωλήνες, στους οποίους προστίθενται 0.1 ml αραιωμένου διαλύματος και 3 mL διαλύματος εργασίας (GOPOD). Οι δοκιμαστικοί σωλήνες επωάζονται στους 50 °C για 20 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 καμπύλη αναφοράς της γλυκόζης, με τη μέθοδο GOPOD, και στη συνέχεια υπολογίζεται η συγκέντρωση του αμύλου, με βάση τις σχέσεις που ακολουθούν. Η καμπύλη αναφοράς έγινε με το πρότυπο διάλυμα γλυκόζης που παρέχει η Megazymes.

$$C_{\text{γλυκόζης}} (\% \text{ w/w}) = \left(\frac{0.9053 \cdot ABS_{\text{mean}} \cdot D \cdot 10.4 \cdot 10^{-3}}{\text{Initial Solid}} \right) \cdot 100$$

$$\text{Ολικό άμυλο (\% w/w)} = C_{\text{γλυκόζης}} \cdot \left(\frac{M_{r,\text{starch}}}{M_{r,\text{glucose}}} \right)$$

όπου:

ABS_{mean} : ο μέσος όρος απορρόφησης.

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

10.4 (mL): προκαθορισμένη τιμή συνολικού όγκου

Initial Solid: η μάζα του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε

$$\frac{M_{r,\text{starch}}}{M_{r,\text{glucose}}} = 0.9$$

Οι παραπάνω μέθοδοι ακολουθήθηκαν για όλες τις πρώτες ύλες, ενώ για τα πατατάκια έγιναν οι παρακάτω περαιτέρω αναλύσεις:

6.2.9 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Για τον προσδιορισμό της επί της εκατό κατά όγκο περιεκτικότητας ολικού οργανικού άνθρακα TOC χρησιμοποιήθηκε η συσκευή TOC της εταιρείας Shimadzu η οποία απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα:



Σχήμα 6.6: Συσκευή μέτρησης TOC.

Μετά τα διαλύματα μετρούνται στη συσκευή μέτρησης TOC από την οποία υπολογίστηκε η περιεκτικότητα κατά όγκο ολικού οργανικού άνθρακα σε mg/L.

6.2.10 Προσδιορισμός ελαίων σε στερεά δείγματα

6.2.10.1 Soxhlet

Ο προσδιορισμός των ελαίων σε στερεό πραγματοποιείται με εκχύλιση των ελαίων σε διάταξη Soxhlet, με χρήση εξάνιου. Το εξάνιο είναι ένας χημικά αδρανής και πτητικός μη πολικός διαλύτης. Για τον προσδιορισμό των ελαίων χρησιμοποιείται το αποξηραμένο δείγμα από το ποτήρι ζέσεως που αναφέρθηκε στη διαδικασία προσδιορισμού των TS. Δηλαδή, ζυγίζονται περίπου 10 g ξηρού δείγματος και τοποθετούνται σε προζυγισμένη χαρτούσα. Ζυγίζεται μία κυκλική φιάλη 24/29, με 6 – 7 Glass Beads. Σε αυτή εισάγεται εξάνιο, έως ότου η φιάλη να γεμίσει λίγο πιο πάνω από τη μέση. Στη συνέχεια, η χαρτούσα με το δείγμα βρέχεται ελάχιστα με εξάνιο, και τοποθετείται μαζί με την κυκλική φιάλη στην Soxhlet. Ακολουθεί το άνοιγμα της βρύσης και της διάταξης, ώστε να αρχίσει η θέρμανση. Η εκχύλιση διαρκεί 4 – 6 ώρες. Στο τέλος, η χαρτούσα τοποθετείται σε φούρνο στους 105 °C, ώστε να εξατμιστεί το εξάνιο και ζυγίζεται μετά από 2 – 24 ώρες.

Ο προσδιορισμός των ελαίων με βάση το στερεό προκύπτει με βάση την αρχική και τελική μάζα του στερεού στη χαρτούσα:

$$\% \text{ Oils} = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100$$

$$m_i = m_2 - m_1$$

$$m_f = m_3 - m_2$$



Σχήμα 6.7: Διάταξη εκχύλισης ελαίων Soxhlet.

6.2.10.2 Περιστροφικός εξατμιστήρας (Rotary Evaporator)

Για την αποτελεσματική απομάκρυνση του εξάνιου από τα έλαια χρησιμοποιείται ο περιστροφικός εξατμιστήρας. Η φιάλη με το εξάνιο και τα εκχυλισμένα έλαια από την Soxhlet τοποθετείται στη διάταξη. Ακολουθούν τα εξής βήματα:

1. Άνοιγμα βρύσης
2. Άνοιγμα διακόπτη της διάταξης
3. Ρύθμιση θερμοκρασίας στους 60 °C
4. Άνοιγμα αντλίας
5. Ρύθμιση κενού (μέχρι 400 mbar)
6. Ρύθμιση στροφών

Στο τέλος, αφού πρώτα αδειάσει η φιάλη με το ανακτημένο εξάνιο, εφαρμόζεται πλήρες κενό, ώστε να γίνει πλήρης εκχύλιση των ελαίων. Η φιάλη μπαίνει σε φούρνο στους 105 °C για μισή ώρα και αφού έρθει σε θερμοκρασία δωματίου, ζυγίζεται.

Ο προσδιορισμός γίνεται με βάση την αρχική και την τελική μάζα:

$$\% \text{ Oils} = \frac{m_5 - m_4}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

6.3 Αποδόσεις

Προκειμένου να υπολογιστούν οι αποδόσεις και να γίνουν κατανοητοί οι υπολογισμοί που ακολουθούν, παρατίθενται κάποιοι χρήσιμοι ορισμοί και σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Ως *θεωρητικό άμυλο* ορίζεται:

$$\text{Θεωρητικό άμυλο (g)} = \text{Άμυλο\%} \cdot \text{αρχικό στερεό κλάσμα (g)}$$

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

$$\text{Θεωρητική γλυκόζη από αμύλο (g)} = \frac{\text{θεωρητικό άμυλο (g)}}{0.9}$$

Όπου ο συντελεστής 0.9 προκύπτει με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (1:1), καθώς και από τον λόγο των μοριακών βαρών της γλυκόζης και του αμύλου

$$Mw_{\text{starch}}/Mw_{\text{glucose}} = 162/180 = \mathbf{0.9}$$

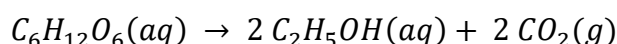
Η *θεωρητική ελεύθερη* γλυκόζη υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Θεωρητική ελεύθερη γλυκόζη (g)} = \text{Ελεύθερη Γλυκόζη\%} \cdot \text{Αρχικό στερεό κλάσμα (g)}$$

Ενώ, ως *θεωρητική αιθανόλη* ορίζεται η αιθανόλη που θα παραγόταν εάν γινόταν πλήρης διάσπαση της λακτόζης 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:

$$\text{Θεωρητική αιθανόλη} = (\text{Θεωρητική γλυκόζη}) \cdot 0.511$$

Ο συντελεστής 0.511 προκύπτει με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (1:2),



αφού όπως φαίνεται 1 μόριο γλυκόζης δίνει 2 μόρια αιθανόλης και από τον λόγο των μοριακών βαρών της αιθανόλης και της γλυκόζης:

$$Mw_{\text{αιθανόλης}}/Mw_{\text{γλυκόζης}} = 46/180 = 0,2555$$

$$\text{Άρα, } m_{\text{αιθανόλης}}/m_{\text{γλυκόζης}} = 2 \times 0,2555 = \mathbf{0.511}$$

7 Πειραματικό Πρωτόκολλο

7.1 Προεπεξεργασία

Πριν από την σακχαροποίηση και τη ζύμωση στα δείγματα αποβλήτων πατάτας, εξετάστηκε η επίδραση ή και η ανάγκη διαφορετικών τεχνικών προεπεξεργασίας των πρώτων υλών. Κάθε πρώτη ύλη, αν και όλες προέρχονται από πατάτες, έχει διαφορετική χημική σύσταση και δομικά χαρακτηριστικά. Έτσι, η ανάγκη και το είδος της τεχνικής προεπεξεργασίας εξαρτάται από την πρώτη ύλη.

Με αυτόν τον τρόπο εξετάστηκαν διάφορες μέθοδοι προεπεξεργασίας. Στην αρχή, δεν δοκιμάστηκε καμία προεπεξεργασία. Αντίθετα, εφαρμόστηκε ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (SSF) απευθείας σε κάθε υπόστρωμα, ενώ αποφασίστηκε εκ των προτέρων ότι για τα υποστρώματα που θα έφταναν σε απόδοση αιθανόλης πάνω από 60% χωρίς προεπεξεργασία, δεν θα εφαρμοστεί προεπεξεργασία, ώστε το κόστος να παραμείνει όσο το δυνατόν χαμηλότερο.

Εξετάστηκε η επίδραση της όξινης, της αλκαλικής και της υδροθερμικής προεπεξεργασίας σε κάθε ένα από τα απόβλητα. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με όξινα ή αλκαλικά μέσα, με αποστείρωση ή και χωρίς καθόλου προεπεξεργασία, ώστε να καθοριστεί η χημική προεπεξεργασία που ταιριάζει καλύτερα στην πρώτη ύλη που μελετάται.

Τα υποστρώματα παρασκευάστηκαν στο επιθυμητό στερεό φορτίο, 5% w/w για φλούδες πατάτας και 15% w/w για τα υπόλοιπα υποστρώματα, ενώ στη συνέχεια, τα μείγματα υποβλήθηκαν σε προεπεξεργασία με 1% w/w NaOH στους 50°C για 6 ώρες, ή 1% v/v H₂SO₄ στους 60°C για 1 ώρα ή αποστειρώθηκαν σε αυτόκλειστο στους 121°C για 15 λεπτά.

Οι συνθήκες προεπεξεργασίας επιλέχθηκαν με βάση τη βιβλιογραφία και προκαταρκτικά πειράματα τα οποία είχαν διενεργηθεί [29], [111], [112]. Η χημική προεπεξεργασία που οδήγησε στα βέλτιστα αποτελέσματα όσον αφορά τη συγκέντρωση αιθανόλης ή/και την απόδοση αιθανόλης στις προκαταρκτικές πειραματικές δοκιμές επιλέχθηκε για περαιτέρω διερεύνηση.

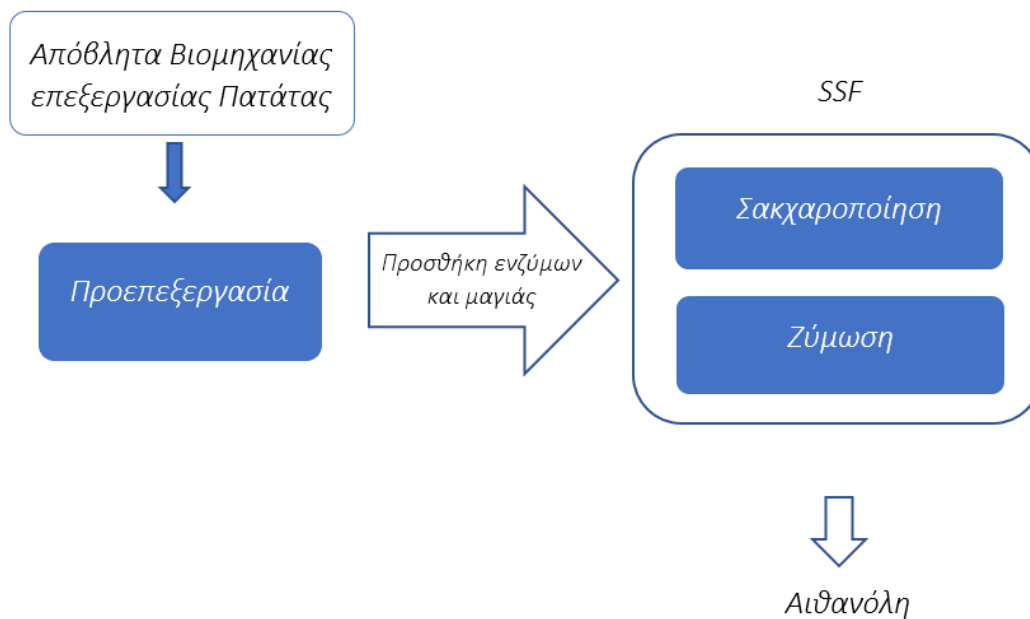
Μετά το στάδιο της προεπεξεργασίας, τα δείγματα αφέθηκαν να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, και στη συνέχεια ρυθμίστηκε το pH των πολτών, πριν χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για την ενζυμική υδρόλυση, προκειμένου να εξασφαλιστεί η ομαλή δράση των μικροοργανισμών και των ενζύμων.

7.2 Ταυτόχρονη Σακχαροποίηση και Ζύμωση (SSF)

Η ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (SSF) εφαρμόστηκε σε όλες τις ροές απορριμμάτων πατάτας για παραγωγή βιοαιθανόλης. Αρχικά, όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε εργαστηριακή κλίμακα και ακολουθήθηκαν τα κάτωθι βήματα:

1. Αρχικά, ζυγίζεται το εκάστοτε απόβλητο πατάτας ανάλογα με το φορτίο που ορίστηκε (5% ή 15%, w/w) και τοποθετείται σε γυάλινα μπουκάλια των 250 mL με την κατάλληλη (ανάλογα με το φορτίο) ποσότητα απιονισμένου νερού.
2. Στην συνέχεια, γίνεται προσθήκη του αμυλολυτικού ενζύμου Spiritzyme EXCEL, καθώς και της μαγιάς *Saccharomyces cerevisiae* (2% του στερεού) ενώ στα πειράματα που αφορούν τη φλούδα πατάτας προστίθεται και το κυτταρινολυτικό ένζυμο NS87014.
3. Το πείραμα τοποθετείται στο ανακινούμενο αερόλουτρο IKA KS 3000 i control σε **θερμοκρασία 35°C** και ταχύτητα **ανάδευσης 150 rpm** για **24 και 48 ώρες**.
4. Έπειτα λαμβάνεται δείγμα και ακολουθεί η διαδικασία φυγοκέντρησης και διήθησης.

Μετά τη διήθηση παραλαμβάνεται η υγρή φάση και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της γλυκόζης και της αιθανόλης, ενώ το στερεό συλλέγεται και μεταφέρεται σε προζυγισμένο ποτήρι ζέσεως σε φούρνο στους 105°C για 1 μέρα, προκειμένου να αφαιρεθεί η υγρασία, για τον υπολογισμό της αποδόμησης του στερεού και του αμύλου (degradation). Μετά το πέρας των 24h, λαμβάνεται ποσότητα από το στερεό, η οποία αφού έχει προηγουμένως ομογενοποιηθεί και αλεστεί με τη βοήθεια του γουδιού, χαρακτηρίζεται εκ νέου ως προς την περιεκτικότητα σε άμυλο, και στην περίπτωση της φλούδας πατάτας και ως προς την κυτταρίνη.



Σχήμα 7.1: Πειραματική πορεία παραγωγής βιοαιθανόλης από τα απόβλητα πατάτας μέσω SSF.

7.3 Παραγοντικός Σχεδιασμός

Με βάση τη βέλτιστη προεπεξεργασία, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις παραγοντικοί σχεδιασμοί, ένας για κάθε πρώτη ύλη. Οι πειραματικοί σχεδιασμοί για την εκάστοτε πρώτη ύλη παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΠΑΤΑΤΑΣ

Πίνακας 7.1: Παράγοντες παραγοντικού σχεδιασμού για τα κομμάτια πατάτας.

Παράμετρος	Χαμηλό Επίπεδο (-)	Υψηλό Επίπεδο (+)	Κέντρο (0)
Spirizyme Excel XHS ($\mu\text{L}/\text{g}_{\text{Αμύλου}}$)	20	60	40
Φορτίο στερεού (% w/w)	10	20	15

Πίνακας 7.2: Πειράματα παραγοντικού σχεδιασμού για τα κομμάτια πατάτας.

A/A	Spirizyme Excel XHS ($\mu\text{L}/\text{g}_{\text{Αμύλου}}$)	Φορτίο στερεού (% w/w)
1	20	10
2	60	20
3	20	20
4	60	10
5	40	15

Όπως φαίνεται στους παραπάνω Πίνακες, διενεργήθηκαν συνολικά 5 πειράματα για αυτήν την πρώτη ύλη, για τα 4 πρώτα εκ των οποίων έγιναν 2 επαναλήψεις, ενώ το 5^ο (Πείραμα Κέντρου) επαναλήφθηκε 4 φορές, και οι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν η ποσότητα του αμυλολυτικού ενζύμου και το αρχικό φορτίο στερεού. Το κέντρο, όπου και αναμένονται τα βέλτιστα αποτελέσματα προέκυψε από βιβλιογραφικές πηγές και τα προκαταρκτικά πειράματα, τόσο για την ποσότητα του ενζύμου όσο και για την ποσότητα στερεού.

ΑΜΥΛΟ

Πίνακας 7.3: Παράγοντες παραγοντικού σχεδιασμού για το άμυλο.

Παράμετρος	Χαμηλό Επίπεδο (-)	Υψηλό Επίπεδο (+)	Κέντρο (0)
Spirizyme Excel XHS ($\mu\text{L}/\text{g}_{\text{Αμύλου}}$)	20	60	40
Φορτίο στερεού % w/w	10	20	15

Πίνακας 7.4: Πειράματα παραγοντικού σχεδιασμού για το άμυλο.

A/A	Spirizyme Excel XHS ($\mu\text{L}/\text{g}_{\text{Αμύλου}}$)	Φορτίο στερεού % w/w
1	20	10
2	60	20
3	20	20
4	60	10
5	40	15

Στη συνέχεια, στο δεύτερο απόβλητο, το άμυλο, διενεργήθηκαν επίσης συνολικά 5 πειράματα, για τα 4 πρώτα εκ των οποίων έγιναν 2 επαναλήψεις, ενώ το 5^ο (Πείραμα Κέντρου) επαναλήφθηκε 4 φορές, με τους παράγοντες που εξετάστηκαν να είναι πάλι το φορτίο του στερεού και η ποσότητα του αμυλολυτικού ενζύμου. Κατ' αναλογία με τα κομμάτια πατάτας, και στο άμυλο, το κέντρο, όπου και αναμένονται τα βέλτιστα αποτελέσματα προέκυψε από βιβλιογραφικές πηγές και τα προκαταρκτικά πειράματα, τόσο για την ποσότητα του ενζύμου όσο και για την ποσότητα στερεού.

ΠΑΤΑΤΑΚΙΑ

Πίνακας 7.5: Παράγοντες παραγοντικού πειράματος για τα πατατάκια.

Παράμετρος	Χαμηλό Επίπεδο (-)	Υψηλό Επίπεδο (+)	Κέντρο (0)
Spirizyme Excel XHS (μL/g _{Αμύλου})	20	60	40
Φορτίο στερεού (% w/w)	10	20	15

Πίνακας 7.6: Πειράματα παραγοντικού σχεδιασμού για τα πατατάκια.

A/A	Spirizyme Excel XHS (μL/g _{Αμύλου})	Φορτίο στερεού (% w/w)
1	20	10
2	60	20
3	20	20
4	60	10
5	40	15

Όσον αφορά τα πατατάκια, πάλι, διενεργήθηκαν συνολικά 5 πειράματα, για τα 4 πρώτα εκ των οποίων έγιναν 2 επαναλήψεις, ενώ το 5^ο (Πείραμα Κέντρου) επαναλήφθηκε 4 φορές, με διερευνώμενους παράγοντες για ακόμη μια φορά το φορτίο του στερεού και την ποσότητα του αμυλολυτικού ενζύμου, ενώ το κέντρο επιλέχθηκε με τα ίδια κριτήρια με τα παραπάνω απόβλητα.

ΦΛΟΥΔΑ ΠΑΤΑΤΑΣ

Πίνακας 7.7: Παράγοντες παραγοντικού πειράματος για τη φλούδα πατάτας.

Παράμετρος	Χαμηλό Επίπεδο (-)	Υψηλό Επίπεδο (+)	Κέντρο (0)
NaOH (%)	0	2	1
Spirizyme Excel XHS (μL/g _{Αμύλου})	20	60	40
NS87014 (μL/g _{κυτταρίνης})	100	250	175

Πίνακας 7.8: Πειράματα παραγοντικού σχεδιασμού για τη φλούδα πατάτας.

A/A	NaOH (%)	Spirizyme Excel XHS (μL/g _{Αμύλου})	NS87014 (μL/g _{κυτταρίνης})
1	0	20	100
2	0	20	250
3	0	60	100
4	0	60	250
5	2	20	100
6	2	20	250
7	2	60	100
8	2	60	250
9	1	40	175

Τέλος, στην φλούδα οι παράγοντες που επιλέχθηκαν προς εξέταση είναι τρεις, και συγκεκριμένα η ποσότητα του αμυλολυτικού και του κυτταρινολυτικού ενζύμου κατά την SSF αλλά και η ποσότητα του NaOH κατά την προεπεξεργασία. Συνολικά, έγιναν συνολικά 9 πειράματα στην παρούσα πρώτη ύλη, για τα 8 πρώτα εκ των οποίων έγιναν 2 επαναλήψεις, ενώ το 9^ο (Πείραμα Κέντρου) επαναλήφθηκε 4 φορές, και το κέντρο, όπου και αναμένεται η μέγιστη παραγωγή βιοαιθανόλης, επιλέχθηκε, έπειτα από βιβλιογραφική έρευνα και διενέργεια προκαταρκτικών πειραμάτων.

7.4 Ανακλιμάκωση

Αφού ολοκληρώθηκαν τα πειράματα και συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα της SSF ως προς την παραγωγή αιθανόλης, αποφασίστηκε να γίνει ανακλιμάκωση και να διενεργηθούν πειράματα σε όγκο υγρού περίπου 30 φορές μεγαλύτερο από αυτόν των αρχικών πειραμάτων και για τις τέσσερις πρώτες ύλες. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας χωρητικότητας 4 λίτρων με θερμαινόμενο διπλό τοίχωμα και αξονική ανάδευση, με ενεργό όγκο περίπου το 75-80% του όγκου του.

Οι συνθήκες στις οποίες έγιναν τα πειράματα ανακλιμάκωσης είναι οι συνθήκες που διαπιστώθηκαν ως βέλτιστες -ως προς την απόδοση βιοαιθανόλης- από τα αρχικά πειράματα.

8 Πειραματικά Αποτελέσματα

8.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

Οι πρώτες ύλες, πριν αξιοποιηθούν πειραματικά, χαρακτηρίστηκαν ως προς τις ιδιότητες της κάθε μίας ξεχωριστά, διαδικασία απαραίτητη για τη διεξαγωγή των πειραμάτων σε πρώτο χρόνο αλλά και για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων σε δεύτερο χρόνο. Οι αναλύσεις έγιναν για τα χαρακτηριστικά που φαίνονται στο Υπόμνημα (Πίνακας 8.2) και παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.1.

Πίνακας 8.1: Φυσικά Χαρακτηριστικά πρώτων υλών.

A/A	Φλούδα Πατάτας (PP)	Κομμάτια Πατάτας (PT&S)	Άμυλο (ST)	Πατατάκια (CH)
TS(%)	15,00	25,00	98,80	97,10
Moisture (%)	85,00	75,00	1,20	2,90
WS (%)	24,60	15,60	7,60	12,70
VS (%)	93,50	95,80	99,60	96,30
OILS (%)	-	-	-	36,60
Cellulose (%)	18,90	18,30	-	7,40
TRS(Hcell) (%)	13,10	11,70	-	2,40
Starch (%)	17,30	62,50	83,40	51,00
IAR (%)	20,40	1,20	8,60	0,80

Πίνακας 8.2: Υπόμνημα φυσικών χαρακτηριστικών πρώτων υλών.

Ονομασία	Ετικέτα
Ολικά Στερεά	TS
Υγρασία	Moisture
Έλαια	Oils
Υδατοδιαλυτά Στερεά	WS
Πτητικά Στερεά	VS
Μη διαλυτό Υπόλειμμα	IAR
Κυτταρίνη	Cellulose
Ημικυτταρίνη	TRS (Hcell)
Άμυλο	STARCH

Όπως φάνηκε και από τον φυσικό χαρακτηρισμό των πρώτων υλών, όλες έχουν υψηλή ή σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε άμυλο, ενώ η φλούδα φαίνεται πως έχει και σχετικά μεγάλο ποσοστό κυτταρίνης και ημικυτταρίνης συνδυαστικά.

Τα παραπάνω, αν και αναμενόμενα από την βιβλιογραφία, καταδεικνύουν ότι υπάρχει ένα πλούσιο υπόστρωμα για σακχαροποίηση και τελικά ζύμωση προς παραγωγή αιθανόλης και των τεσσάρων πρώτων υλών.

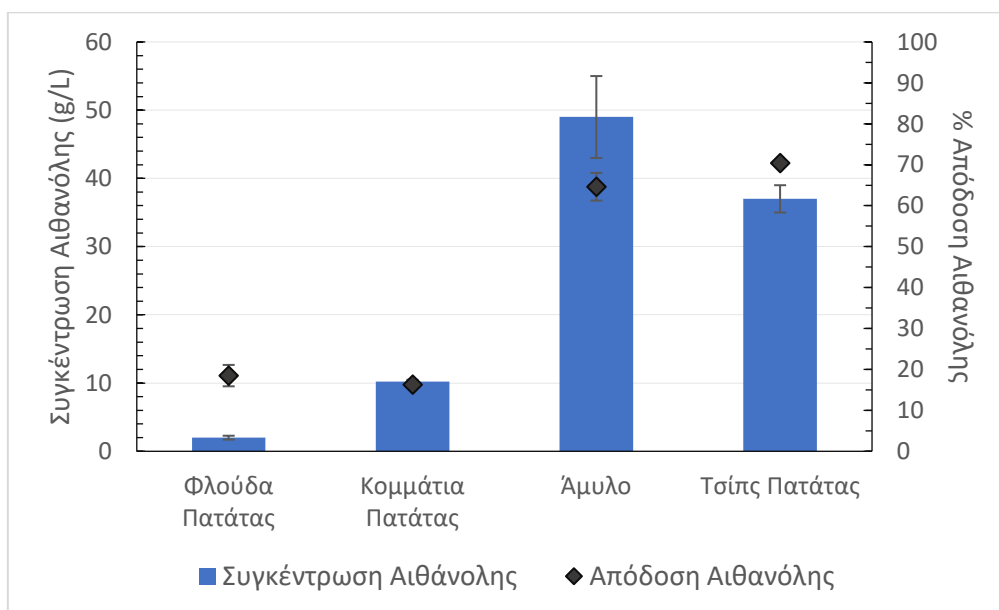
8.2 Αποτελέσματα μεθόδων προεπεξεργασίας

Αφού ολοκληρώθηκε ο χαρακτηρισμός των πρώτων υλών, και με βάση τα αποτελέσματά του, ξεκίνησαν πειραματικές δοκιμές για τη διερεύνηση της ανάγκης ή μη για προεπεξεργασία, αλλά και του είδους αυτής εφόσον είναι απαραίτητη, πριν την ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση (SSF).

Για το λόγο αυτό έγιναν πειραματικές δοκιμές με τρία διαφορετικά είδη προεπεξεργασίας αλλά και χωρίς καθόλου προεπεξεργασία. Συνοπτικά, δοκιμάστηκαν οι εξής τεχνικές:

- Πείραμα χωρίς προεπεξεργασία
- Ώξινη Υδρόλυση
- Αλκαλική προεπεξεργασία
- Υδροθερμική κατεργασία

Οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν τρεις φορές και όπως είναι λογικό προηγήθηκαν τα πειράματα **χωρίς προεπεξεργασία**. Τα αποτελέσματά τους παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα, όπου φαίνονται -ανά υπόστρωμα- οι αποδόσεις των πειραμάτων σε αιθανόλη, αλλά και η συγκέντρωση αιθανόλης σε g/L στην υγρή φάση στο τέλος του πειράματος, καθώς επίσης και οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις.



Σχήμα 8.1: Συγκέντρωση αιθανόλης και απόδοση των ροών αποβλήτων της βιομηχανίας πατάτας μετά από SSF χωρίς προεπεξεργασία.

Σύμφωνα με το **Σχήμα 8.1** το πιο αποτελεσματικό υπόστρωμα για την παραγωγή βιοαιθανόλης, χωρίς την απαίτηση για προεπεξεργασία, βρέθηκε ότι ήταν τα πατατάκια, αφού $37,0 \pm 2,0$ g/L βιοαιθανόλης παρήχθησαν με χρήση $40 \mu\text{L Spirizyme_Excel_XHS/g}$ άμυλο και 2% w/w *S. cerevisiae* στους 35°C , για 24 ώρες με αρχικό φορτίο στερεού 15%. Η αντίστοιχη απόδοση αιθανόλης που ελήφθη ήταν $72,4 \pm 3,9\%$.

Η θερμική επεξεργασία - προεπεξεργασία στη γραμμή παραγωγής των τσιπς πατάτας κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος μπορεί να έχει επηρεάσει θετικά την απόδοση αιθανόλης. Επιπλέον, τα απόβλητα αμύλου πέτυχαν επίσης υψηλή συγκέντρωση βιοαιθανόλης ($49,0 \pm 6,0$ g/L) και αντίστοιχα υψηλή απόδοση αιθανόλης $64,6 \pm 3,4\%$.

Με τα παραπάνω ως δεδομένα, και αφού είχε θεωρηθεί ωφέλιμο για την συνολική αποδοτικότητα της έρευνας τα πειράματα που ξεπερνούν το 60% σε απόδοση αιθανόλης να μην υποστούν περαιτέρω προεπεξεργασία, εφαρμόστηκαν οι τρεις μέθοδοι προεπεξεργασίας μόνο στις φλούδες πατάτας και στα κομμάτια αποβλήτου πατάτας, προκειμένου να επιλεγεί η κατάλληλη για περαιτέρω μελέτη. Πρώτα, δοκιμάστηκε η όξινη υδρόλυση, η οποία μπορεί να θεωρηθεί τόσο ως μέθοδος προεπεξεργασίας όσο και ως μέθοδος υδρόλυσης για την πρώτη ύλη [113].

Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε αλκαλική προεπεξεργασία, η οποία μπορεί να διασπάσει τη λιγνίνη παρέχοντας καλύτερη πρόσβαση στα ένζυμα για την υδρόλυση της κυτταρίνης [114]. Ενώ, τέλος, πραγματοποιήθηκε υδροθερμική προεπεξεργασία, η οποία τροποποιεί την εσωτερική δομή του στερεού ενισχύοντας την ενζυμική αποικοδόμηση [115].

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα δεδομένα που αφορούν την διερεύνηση της κατάλληλης προεπεξεργασίας με βάση τις δοκιμές που έγιναν για κάθε πρώτη ύλη.

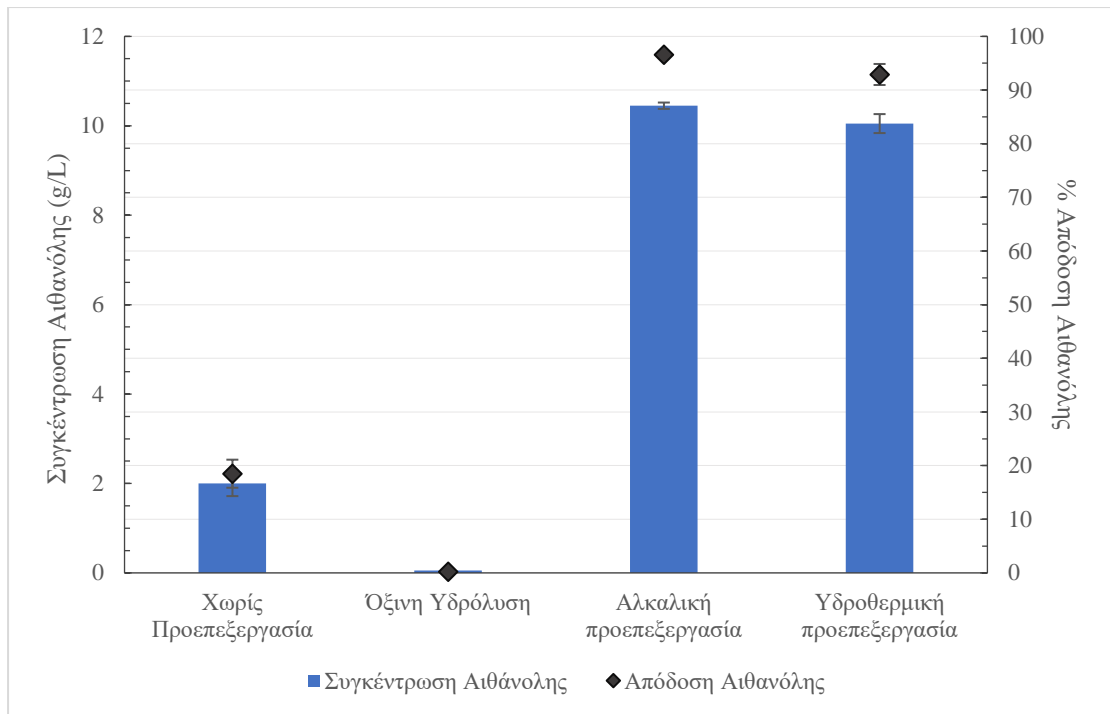
Πίνακας 8.3: % Απόδοση αιθανόλης ανά πρώτη ύλη ανά είδος προεπεξεργασίας.

Είδος Προεπεξεργασίας	% Απόδοση Αιθανόλης			
	Κομμάτια Πατάτας	Άμυλο	Πατατάκια	Φλούδα
Χωρίς προεπεξεργασία	16,3	64,6	70,5	18,5
Όξινη	27,9	-	-	0,2
Αλκαλική	62,2	-	-	96,6
Υδροθερμική	75,9	-	-	92,9

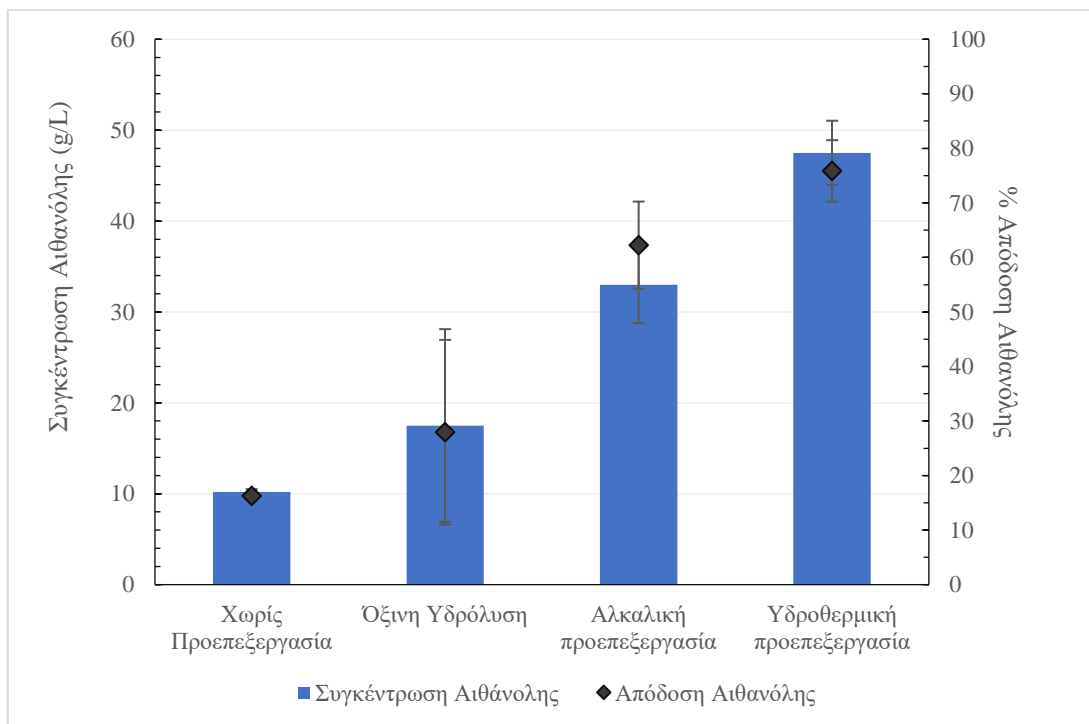
Πίνακας 8.4: Συγκέντρωση αιθανόλης (g/L) ανά πρώτη ύλη ανά είδος προεπεξεργασίας.

Είδος Προεπεξεργασίας	Συγκέντρωση Αιθανόλης (g/L)			
	Κομμάτια Πατάτας	Άμυλο	Πατατάκια	Φλούδα
Χωρίς προεπεξεργασία	10,2	49,0	37,0	2,0
Όξινη	17,5	-	-	0,1
Αλκαλική	33,0	-	-	10,5
Υδροθερμική	47,5	-	-	10,1

Το **Σχήμα 8.2** και το **Σχήμα 8.3** απεικονίζουν τη συγκέντρωση αιθανόλης και την απόδοση που ελήφθη για κάθε μέθοδο προεπεξεργασίας και για κάθε ρεύμα αποβλήτων.



Σχήμα 8.2: Συγκέντρωση αιθανόλης και απόδοση φλούδας πατάτας (PP) μετά τα στάδια προεπεξεργασίας και SSF.



Σχήμα 8.3: Συγκέντρωση αιθανόλης και απόδοση κομματιών πατάτας (PT&S) μετά τα στάδια προεπεξεργασίας και SSF.

Για τις φλούδες πατάτας, η αλκαλική προεπεξεργασία έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα, καθώς η απόδοση αιθανόλης έφτασε το $96,6 \pm 0,7\%$. Παρόμοια απόδοση αιθανόλης παρατηρήθηκε με υδροθερμική και αλκαλική προεπεξεργασία φλοιών πατάτας σύμφωνα με τους Taher et al [116]. Από την άλλη πλευρά, από τους Taher et al. παρατηρήθηκε απόδοση σακχαροποίησης 58% όταν οι φλούδες πατάτας

υποβλήθηκαν σε προεπεξεργασία και με 1% w/v NaOH και από επώαση στους 121°C για 30 λεπτά.

Για τα κομμάτια πατάτας, η υδροθερμική προεπεξεργασία φάνηκε ευνοϊκή καθώς η απόδοση αιθανόλης έφτασε το $75,9 \pm 0,7\%$. και εξετάστηκε βαθύτερα, καθώς οι άλλες τεχνικές προεπεξεργασίας που εξετάστηκαν δεν αποσυνθέτουν επαρκώς τους υδατάνθρακες. Οι Atitallah et al. [115] δήλωσαν ότι 96% απόδοση σακχαροποίησης ελήφθη μέσω της άμεσης υδροθερμικής προεπεξεργασίας, αποδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα της τεχνικής [117].

Ωστόσο, η άμεση σύγκριση με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί αφού εφαρμόστηκε άλλος τρόπος ζύμωσης. Παρόλο που η υδροθερμική προεπεξεργασία φαίνεται ευεργετική για όλα τα υποστρώματα, δεν είναι πάντα ευνοϊκή, λόγω της σημαντικής κατανάλωσης ενέργειας.

Φαίνεται ότι η όξινη υδρόλυση δεν ωφέλησε κανένα υπόστρωμα, σε αντίθεση με τη βιβλιογραφία, στην οποία επιτεύχθηκε ολική υδρόλυση αμύλου και περίπου 65 – 67% απόδοση αιθανόλης σε ορισμένες αναφορές [29], [117], [118].

Επομένως, τα πειράματα θα γίνουν ανάλογα με την πρώτη ύλη

- χωρίς πρότερη επεξεργασία, στην περίπτωση του αμύλου και των τσιπς πατάτας,
- με αλκαλική προεπεξεργασία για τη φλούδα πατάτας και
- με υδροθερμική προεπεξεργασία για τα κομμάτια πατάτας,

προκειμένου να επιτευχθεί η μέγιστη συγκέντρωση βιοαιθανόλης βέλτιστη απόδοση βιοαιθανόλης σε κάθε μία από αυτές.

8.3 Αποτελέσματα παραγοντικών πειραμάτων

Με βάση τη βέλτιστη προεπεξεργασία, πραγματοποιήθηκαν τέσσερις παραγοντικοί σχεδιασμοί, ένας για κάθε πρώτη ύλη, για την αξιολόγηση της παραγωγής βιοαιθανόλης ως προς τη συγκέντρωση βιοαιθανόλης.

Έτσι, αφού έγινε η κατάλληλη προεπεξεργασία για κάθε ένα από τα απόβλητα ελέγχθηκε και όπου χρειαζόταν διορθώθηκε το pH των δειγμάτων ώστε να βρίσκεται στην περιοχή pH 5-6. Στη συνέχεια, τα δείγματα αφέθηκαν να έρθουν σε θερμοκρασία μικρότερη ή ίση των 35°C, η οποία είναι και η βέλτιστη για τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Τέλος, προστέθηκαν, με βάση τους πειραματικούς σχεδιασμούς που καταστρώθηκαν, τα απαραίτητα ένζυμα (Spirizyme Excel XHS και NS87014 όπου χρειάζεται) και η μαγιά και τοποθετήθηκαν στο ανακινούμενο αερόλουτρο.

Μετά το πέρας των 48 ωρών, κατά τις οποίες τα δείγματα υφίστανται ταυτόχρονη σακχαροποίηση και ζύμωση, ακολουθεί η διαδικασία διαχωρισμού της στερεής από την υγρή φάση μέσω φυγοκέντρωσης και στη συνέχεια διήθησης υπό κενό.

Τα στερεά υπολείμματα από κάθε δείγμα τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως και ζυγίστηκαν μετά από 24 ώρες, προκειμένου να διερευνηθεί η αποικοδόμηση του αμύλου, ενώ η υγρή φάση κάθε δείγματος αραιώθηκε κατάλληλα και αξιοποιήθηκε για την μέτρηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης και της αιθανόλης μετά τη πειραματική διαδικασία.

8.3.1.1 Υγρή Φάση

Για την μέτρηση της γλυκόζης ακολουθήθηκε η μέθοδος προσδιορισμού που αναφέρθηκε στην ενότητα 6.2.6, με ένα εμπορικό κιτ (Biosis S.A., Ελλάδα), χρησιμοποιώντας τη μέθοδο οξειδάσης γλυκόζης-υπεροξειδάσης (GOD/PAP), ενώ για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της αιθανόλης στην υγρή φάση χρησιμοποιήθηκε το εμπορικό κιτ αιθανόλης της εταιρίας Megazymes, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο AOAC 2019.08 (K-ΕΤΟΗ 05/21).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις παραπάνω αναλύσεις παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες (**Πίνακας 8.5**, **Πίνακας 8.6**, **Πίνακας 8.7**, **Πίνακας 8.8**).

Πίνακας 8.5: Συγκέντρωση αιθανόλης και απόδοση αιθανόλης μετά από υδροθερμική προπεξεργασία και 48 ώρες SSF για κομμάτια πατάτας (PT&S).

A/A	Συνθήκες		Υγρή φάση μετά τη ζύμωση		Απόδοση
	Spirizyme Excel XHS (μL/g _{Αμύλου})	Φορτίο στερεού (% w/w)	Συγκέντρωση Αιθανόλης (g/L)	Συγκέντρωση Γλυκόζης (g/L)	Απόδοση αιθανόλης (%)
1	20	10	23,9 ± 1,0	0,0 ± 0,0	60,5 ± 2,5
2	60	20	66,3 ± 1,8	0,4 ± 0,3	74,7 ± 2,0
3	20	20	43,8 ± 1,8	0,3 ± 0,1	49,3 ± 2,0
4	60	10	31,3 ± 1,8	0,3 ± 0,1	79,3 ± 4,5
Κέντρο	40	15	51,9 ± 3,1	0,3 ± 0,0	82,8 ± 5,0

Πίνακας 8.6: Συγκέντρωση αιθανόλης και απόδοση αιθανόλης μετά από 48 ώρες SSF για το Αμυλο (ST).

A/A	Συνθήκες		Υγρή φάση μετά τη ζύμωση		Απόδοση
	Spirizyme Excel XHS (μL/g _{Αμύλου})	Φορτίο στερεού (% w/w)	Συγκέντρωση Αιθανόλης (g/L)	Συγκέντρωση Γλυκόζης (g/L)	Απόδοση αιθανόλης (%)
1	20	10	24,0 ± 0,0	0,2 ± 0,1	45,6 ± 0,0
2	60	20	58,0 ± 2,8	0,2 ± 0,0	49,0 ± 2,4
3	20	20	44,0 ± 11,3	0,1 ± 0,0	37,2 ± 9,6
4	60	10	22,0 ± 2,8	0,4 ± 0,3	41,8 ± 5,4
Κέντρο	40	15	29,0 ± 6,0	0,1 ± 0,1	64,5 ± 7,2

Πίνακας 8.7: Συγκέντρωση αιθανόλης και απόδοση αιθανόλης μετά από 48 ώρες SSF για τα πατατάκια (CH).

A/A	Συνθήκες		Υγρή φάση μετά τη ζύμωση		Απόδοση
	Spirizyme Excel XHS (μL/g _{Αμύλου})	Φορτίο στερεού (% w/w)	Συγκέντρωση Αιθανόλης (g/L)	Συγκέντρωση Γλυκόζης (g/L)	Απόδοση αιθανόλης (%)
1	20	10	28,0 ± 0,0	0,1 ± 0,0	87,0 ± 0,0
2	60	20	43,0 ± 1,4	0,0 ± 0,0	59,4 ± 2,0
3	20	20	50,0 ± 0,0	0,1 ± 0,0	69,1 ± 0,0
4	60	10	28,0 ± 0,0	0,1 ± 0,1	87,0 ± 0,0
Κέντρο	40	15	37,0 ± 2,0	0,2 ± 0,1	72,4 ± 3,9

Πίνακας 8.8: Συγκέντρωση αιθανόλης και απόδοση αιθανόλης μετά από αλκαλική προεπεξεργασία και 48 ώρες SSF για φλούδες πατάτας (PP).

A/A	Συνθήκες			Υγρή φάση μετά την ζύμωση		Απόδοση
	NaOH (% w/v)	Spirizyme Excel XHS (μL/g _{Αμύλου})	NS87014 (μL/g _{Κυτταρίνη})	Συγκέντρωση Αιθανόλης (g/L)	Συγκέντρωση Γλυκόζης (g/L)	Απόδοση αιθανόλης (%)
1	0	20	100	1,3 ± 0,4	0,1 ± 0,0	11,6 ± 3,3
2	0	20	250	2,3 ± 0,4	0,1 ± 0,0	20,8 ± 3,3
3	0	60	100	1,8 ± 0,4	0,1 ± 0,0	16,2 ± 3,3
4	0	60	250	1,3 ± 0,4	0,1 ± 0,0	11,6 ± 3,3
5	2	20	100	5,8 ± 0,4	0,1 ± 0,0	53,2 ± 3,3
6	2	20	250	6,3 ± 0,4	0,1 ± 0,0	57,8 ± 3,3
7	2	60	100	5,8 ± 0,4	0,1 ± 0,0	53,2 ± 3,3
8	2	60	250	6,8 ± 0,4	0,1 ± 0,0	62,4 ± 3,3
Κέντρο	1	40	175	9,5 ± 0,4	0,1 ± 0,0	87,8 ± 3,8

Όπως φαίνεται στους ανωτέρω πίνακες, οι συγκεντρώσεις αιθανόλης σε g/L που μετρήθηκαν, αλλά και οι αντίστοιχες αποδόσεις τους με βάση τη θεωρητικά αναμενόμενη παραγωγή αιθανόλης, είναι αρκετά ικανοποιητικές ώστε να θεωρηθεί η διεργασία αποδοτική, με εξαίρεση τα πειράματα που αφορούσαν τη φλούδα, στα οποία δεν έγινε καμία προεπεξεργασία και τα αποτελέσματα αποτυπώνουν την αδυναμία ικανοποιητικής ζύμωσης του υποστρώματος χωρίς κάποια προεπεξεργασία.

Κάθε μία από τις πρώτες ύλες παρουσιάζει μέγιστη απόδοση παραγωγής βιοαιθανόλης σε κάποιο πείραμα. Συγκεκριμένα, τόσο για τα κομμάτια πατάτας όσο και για το άμυλο, η μέγιστη απόδοση παρατηρείται στα πειράματα του «κέντρου», δηλαδή σε αυτά με φορτίο στερεού 15% και ποσότητα ενζύμου Spirizyme Excel XHS 40 μL/g_{Αμύλου}.

Όσον αφορά τα πατατάκια, η μέγιστη απόδοση σε αιθανόλη εντοπίζεται με φορτίο στερεού 10% και ποσότητα ενζύμου Spirizyme Excel XHS 20 μL/g_{Αμύλου}, ενώ για τη φλούδα πατάτας οι βέλτιστες συνθήκες είναι εκείνες στις οποίες γίνεται προεπεξεργασία με 1%w/w NaOH για 6 ώρες, ποσότητα αμυλολυτικού ενζύμου 40 μL/g_{Αμύλου} Spirizyme Excel XHS και κυτταρινολυτικού ενζύμου 175 μL/g_{Κυτταρίνης} NS87014.

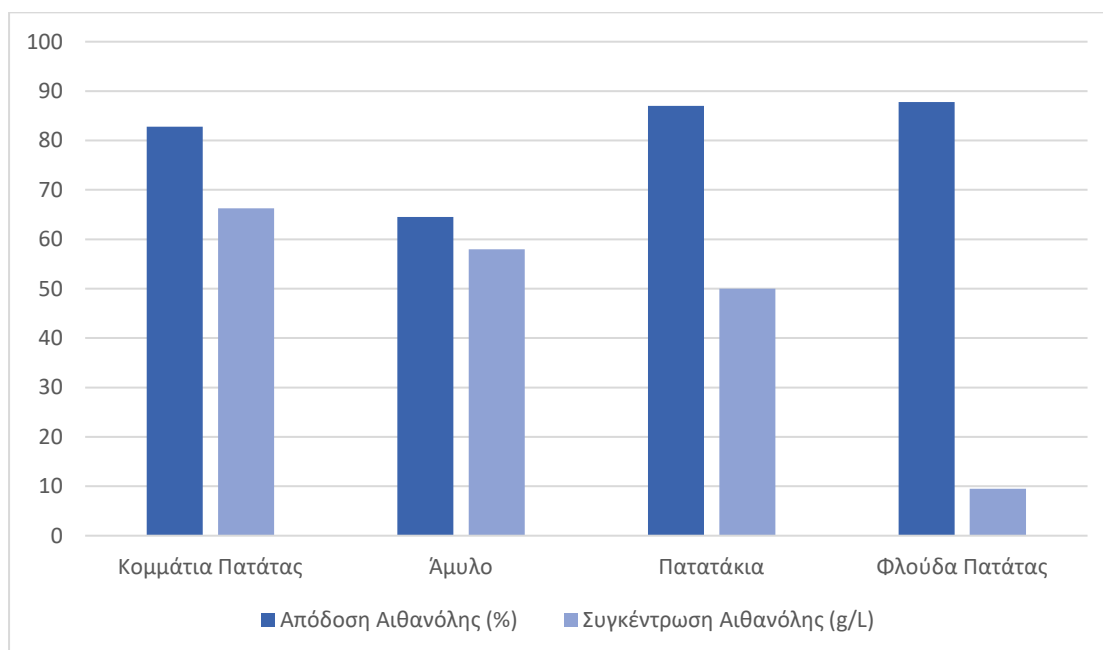
Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται συμπυκνωμένα οι βέλτιστες αποδόσεις (%) και συγκεντρώσεις (g/L) που επιτεύχθηκαν για κάθε μία από τις τέσσερις πρώτες ύλες και ακολουθεί διάγραμμα που οπτικοποιεί τα αποτελέσματα αυτά.

Πίνακας 8.9: Βέλτιστη απόδοση αιθανόλης ανά πρώτη ύλη.

Πρώτη Ύλη	Βέλτιστη Απόδοση Αιθανόλης (%)
Κομμάτια Πατάτας	82,8 ± 5,0
Άμυλο	64,5 ± 7,2
Πατατάκια	87,0 ± 0,0
Φλούδα Πατάτας	87,8 ± 3,8

Πίνακας 8.10: Μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης ανά πρώτη ύλη

Πρώτη Ύλη	Μέγιστη Συγκέντρωση Αιθανόλης (g/L)
Κομμάτια Πατάτας	66,3 ± 1,8
Άμυλο	58,0 ± 2,8
Πατατάκια	50,0 ± 0,0
Φλούδα Πατάτας	9,5 ± 0,4



Σχήμα 8.4: Βέλτιστες Αποδόσεις και μέγιστες συγκεντρώσεις αιθανόλης.

Πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις και τα ρεύματα αποβλήτων υπολογίστηκε αρκετά υψηλή απόδοση αιθανόλης. Επιπλέον, το γεγονός ότι η συγκέντρωση της γλυκόζης είναι ουσιαστικά μηδενική στο τέλος της ζύμωσης υποδηλώνει ότι η μαγιά (*S. Cerevisiae*) την έχει μεταβολίσει πλήρως.

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα των παραγοντικών πειραμάτων που παρουσιάζονται στους **Πίνακας 8.5**, **Πίνακας 8.6**, **Πίνακας 8.7** και **Πίνακας 8.8**, κατασκευάστηκαν οι ακόλουθες εξισώσεις, σε κωδικοποιημένες και φυσικές τιμές, προκειμένου να υποδειχθεί η επίδραση των επιλεγμένων συνθηκών λειτουργίας (*παραγόντων*) στη μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης.

Κωδικοποιημένες τιμές:

$$C_{EtOH,PP} = 3.9 + 2.3 X1 \quad (1)$$

$$C_{EtOH,PT\&S} = 41.3 + 7.5 X1 + 13.7 X2 + 3.8 X1 X2 \quad (2)$$

$$C_{EtOH,ST} = 37 + 14 X1 X2 \quad (3)$$

$$C_{EtOH,CH} = 37.3 - 1.8 X1 + 9.3 X2 - 1.8 X1 X2 \quad (4)$$

Φυσικές τιμές

$$C_{EtOH,PP} = 2.8 + 112.5 \text{ NaOH} \quad (5)$$

$$C_{EtOH,PT\&S} = 18.9 + 0.2 \cdot \text{Spirizyme Excel XHS} + 137.2$$

· Φορτίο Στερεού + 0.9 · Spirizyme Excel XHS (6)
· Φορτίο Στερεού

$$C_{EtOH,ST} = 16 + 140 \cdot \text{Φορτίο Στερεού} \quad (7)$$

$$C_{EtOH,CH} = 22.5 - 0.04 \cdot \text{Spirizyme Excel XHS} + 92.5$$

· Φορτίο Στερεού - 0.4 · Spirizyme Excel XHS (8)
· Φορτίο Στερεού

Όπου C , η συγκέντρωση της αιθανόλης.

Οι εξισώσεις 1-4 αναφέρονται σε κωδικοποιημένες τιμές, ενώ η εξισώσεις 5-8 αναφέρονται στις αντίστοιχες φυσικές τιμές.

Η παραγωγή αιθανόλης από τη φλούδα της πατάτας φαίνεται να επηρεάζεται κυρίως από την ποσότητα του NaOH.

Για την παραγωγή αιθανόλης από κομμάτια πατάτας, όλες οι παράμετροι είναι στατιστικά σημαντικές, μαζί με την αλληλεπίδρασή τους. Ωστόσο, η στατιστικά πιο σημαντική παράμετρος είναι το στερεό φορτίο.

Αντίθετα, η παραγωγή αιθανόλης από τα απόβλητα αμύλου φαίνεται να επηρεάζεται θετικά από το φορτίο στερεού, πράγμα που σημαίνει ότι καθώς αυξάνεται το φορτίο του στερεού, τα επίπεδα συγκέντρωσης αιθανόλης αυξάνονται, κάτι που είναι ευεργετικό. Φυσικά, αυτό ήταν αναμενόμενο, αλλά υπάρχουν περιορισμοί σχετικά με το πόσο υψηλό μπορεί να είναι το στερεό φορτίο.

Τέλος, φαίνεται ότι στην περίπτωση των τσιπς πατάτας, η ποσότητα του ενζύμου επηρεάζει αρνητικά τη συγκέντρωση της αιθανόλης, ενώ η συγκέντρωση της αιθανόλης και πάλι επηρεάζεται κυρίως από το φορτίο στερεού. Δεδομένης της ήπιας προεπεξεργασίας που έχουν υποστεί τα πατατάκια στη γραμμή παραγωγής, η συγκέντρωση της γλυκόζης μπορεί να αυξηθεί εξαιρετικά γρήγορα, αναστέλλοντας τη λειτουργία της μαγιάς.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν -περισσότερο- την τελική συγκέντρωση της αιθανόλης για κάθε πρώτη ύλη.

Πίνακας 8.11: Σημαντικοί παράγοντες παραγοντικών πειραμάτων, ανά πρώτη ύλη.

Πρώτη Ύλη	Επηρεάζει Θετικά	Επηρεάζει Αρνητικά
Φλούδα Πατάτας	Ποσότητα NaOH	-
Άμυλο	Φορτίο στερεού	-
Πατατάκια	Φορτίο στερεού	Ποσότητα Ενζύμου
Κομμάτια Πατάτας	Φορτίο στερεού	-

8.3.1.2 Στερεή Φάση

Αφού αναλύθηκε η υγρή φάση στο τέλος των πειραμάτων και εξήχθησαν τα αποτελέσματα που αφορούν τη συγκέντρωση της γλυκόζης και της αιθανόλης στα δείγματα, αναλύθηκαν και τα στερεά τα οποία παραλήφθηκαν μετά τη φυγοκέντρωση και τη διήθηση και έπειτα ξηράθηκαν για 24 ώρες στους 105 °C.

Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιώντας έναν νέο χαρακτηρισμό των στερεών αυτών εξάγονται τα συμπεράσματα που αφορούν την αποδόμηση της στερεής φάσης των δειγμάτων αλλά και την αποδόμηση του αμύλου και, στην περίπτωση της φλούδας, της κυτταρίνης. Για τον λόγο αυτό, τα στερεά, αφού ξηράθηκαν, αναλύθηκαν ως προς τα υδατοδιαλυτά στερεά (WS) και από τη στερεή φάση που συλλέχθηκε μετά την διαδικασία που περιγράφεται στην ενότητα 6.2.3 έγινε ο υπολογισμός της κυτταρίνης σύμφωνα με την μεθοδολογία της ενότητας 6.2.4 και του ολικού αμύλου σύμφωνα με την μεθοδολογία 6.2.8.

Έτσι, τα συμπεράσματα για την αποδόμηση των στερεών, που εξάγονται μετά την ξήρανση στους 105°C των στερεών υπολειμμάτων της πειραματικής διαδικασίας (μέθοδος υπολογισμού TS, ενότητα 6.2.1), παρουσιάζονται ανά πρώτη ύλη στους παρακάτω πίνακες.

ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΠΑΤΑΤΑΣ

Πίνακας 8.12: Αποδόμηση Στερεού μετά την SSF για τα κομμάτια πατάτας.

A/A	Αποδόμηση Στερεού (%)
1	86,3 ± 1,0
2	85,1 ± 0,4
3	87,5 ± 0,3
4	87,0 ± 0,1
5	85,5 ± 0,3

Όπως φαίνεται και από τον παραπάνω Πίνακα η αποδόμηση του στερεού είναι αρκετά υψηλή, γεγονός που επιβεβαιώνει τα ικανοποιητικά αποτελέσματα της μετρούμενης αιθανόλης στην υγρή φάση αλλά και την αποτελεσματικότητα της διεργασίας.

ΑΜΥΛΟ

Πίνακας 8.13: Αποδόμηση Στερεού μετά την SSF για το Άμυλο.

A/A	Αποδόμηση Στερεού (%)
1	44,5 ± 0,1
2	47,2 ± 0,3
3	41,3 ± 1,5
4	46,4 ± 0,7
5	47,8 ± 0,6

Στην περίπτωση του Αμύλου, η μετρούμενη αποδόμηση του στερεού είναι χαμηλή, το οποίο ήταν αναμενόμενο παρατηρώντας τις τιμές των αποδόσεων παραγωγής αιθανόλης, άρα επιβεβαιώνει με αυτόν τον τρόπο την ορθότητα των μετρήσεων.

ΠΑΤΑΤΑΚΙΑ

Πίνακας 8.14: Αποδόμηση Στερεού μετά την SSF για τα πατατάκια.

A/A	Αποδόμηση Στερεού (%)
1	80,7 ± 0,1
2	67,8 ± 0,1
3	77,4 ± 1,4
4	80,9 ± 1,0
5	66,1 ± 0,8

Όπως φαίνεται και στην περίπτωση των τσιπς πατάτας, τα ποσοστά αποδόμησης του στερεού είναι αντίστοιχα υψηλά με τις αποδόσεις αιθανόλης, οπότε και επιβεβαιώνουν τις μετρήσεις στην υγρή φάση.

ΦΛΟΥΔΑ ΠΑΤΑΤΑΣ

Πίνακας 8.15: Αποδόμηση Στερεού μετά την SSF για τη φλούδα.

A/A	Αποδόμηση Στερεού %
1	16,2 ± 0,8
2	14,7 ± 0,4
3	12,8 ± 1,3
4	20,6 ± 2,2
5	38,7 ± 3,1
6	36,9 ± 1,4
7	30,3 ± 3,8
8	35,0 ± 1,0
9	34,7 ± 4,7

Τέλος, στην περίπτωση της φλούδας φαίνεται πως η αποδόμηση του στερεού κινείται σε χαμηλά επίπεδα, ειδικά στα πειράματα στα οποία δεν έχει προηγηθεί προεπεξεργασία (Πειράματα 1-4) κάτι το οποίο δεν ανταποκρίνεται πλήρως στις σχετικά υψηλές αποδόσεις αιθανόλης που μετρήθηκαν. Ωστόσο, αν και μπορούν να βγουν ορισμένα συμπεράσματα από την αποδόμηση του στερεού, καλύτερα συμπεράσματα εξάγονται από την διερεύνηση της αποδόμησης του αμύλου και της κυτταρίνης.

Στη συνέχεια, και προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η συσχέτιση μεταξύ της απόδοσης σε αιθανόλη και της αποδόμησης, υπολογίστηκε η αποδόμηση του αμύλου

με τη μέθοδο που περιεγράφηκε πιο πάνω και με αναγωγή στην τελική ποσότητα του στερεού. Η αποδόμηση του αμύλου ανά πρώτη ύλη παρουσιάζεται στους παρακάτω πίνακες.

ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΠΑΤΑΤΑΣ

Πίνακας 8.16: Αποδόμηση Αμύλου μετά την SSF για τα κομμάτια πατάτας.

A/A	Αποδόμηση Αμύλου %
1	86,4 ± 0,6
2	96,0 ± 1,2
3	81,2 ± 1,0
4	98,1 ± 0,2
5	99,3 ± 0,1

ΑΜΥΛΟ

Πίνακας 8.17: Αποδόμηση Αμύλου μετά την SSF για το Αμυλο.

A/A	Αποδόμηση Αμύλου %
1	51,0 ± 1,1
2	55,1 ± 0,4
3	50,0 ± 0,9
4	56,8 ± 2,3
5	52,2 ± 0,8

ΠΑΤΑΤΑΚΙΑ

Πίνακας 8.18: Αποδόμηση Αμύλου μετά την SSF για τα πατατάκια.

A/A	Αποδόμηση Αμύλου %
1	97,6 ± 0,2
2	96,9 ± 0,0
3	97,6 ± 0,2
4	98,3 ± 0,1
5	97,0 ± 0,3

ΦΛΟΥΔΑ ΠΑΤΑΤΑΣ

Πίνακας 8.19: Αποδόμηση Αμύλου μετά την SSF για τη φλούδα πατάτας.

A/A	Αποδόμηση Αμύλου %
1	52,4 ± 0,9
2	37,2 ± 3,2
3	50,5 ± 1,8
4	70,9 ± 0,5
5	99,3 ± 0,1
6	99,1 ± 0,1
7	99,0 ± 0,2
8	98,7 ± 0,1
9	99,7 ± 0,4

Για το υπόστρωμα της φλούδας πατάτας μετρήθηκε, επιπλέον και η αποδόμηση της κυτταρίνης, καθώς η αποδόμηση της συνεισφέρει καταλυτικά στην τελική παραγωγή αιθανόλης. Οι τιμές της αποδόμησης ανά πείραμα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 8.20: Αποδόμηση Κυτταρίνης μετά την SSF για τη φλούδα πατάτας.

A/A	Αποδόμηση Κυτταρίνης (%)
1	55,0 ± 1,0
2	61,3 ± 1,5
3	61,4 ± 1,3
4	52,6 ± 5,7
5	88,1 ± 0,3
6	83,3 ± 0,5
7	77,4 ± 0,3
8	84,8 ± 0,6
9	87,6 ± 3,1

8.3.2 Αποτελέσματα Ανακλιμάκωσης

Οι συνολικές αποδόσεις μετατροπής υποδεικνύουν τη δυνατότητα χρήσης των απορριμμάτων της βιομηχανίας επεξεργασίας πατάτας ως βιομάζας για μεγάλης κλίμακας παραγωγή βιοαιθανόλης. Έτσι, διεξήχθησαν πειράματα για κάθε υπόστρωμα

σε μεγαλύτερη κλίμακα, εφαρμόζοντας τις συνθήκες που έφτασαν τη μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης και παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΠΑΤΑΤΑΣ

Πίνακας 8.21: Συνθήκες υδροθερμικής προεπεξεργασίας της πατάτας πριν τη διενέργεια του πειράματος Ανακλιμάκωσης σε αντιδραστήρα 4L για τα κομμάτια πατάτας.

Χρόνος Προεπεξεργασίας (h)	Θερμοκρασία Προεπεξεργασίας (°C)
6	50

Πίνακας 8.22: Συνθήκες πειράματος Ανακλιμάκωσης σε αντιδραστήρα 4L για τα κομμάτια πατάτας.

Θερμοκρασία SSF (°C)	Χρόνος SSF (h)	Μαγιά (% w/w στερεού)	Φορτίο στερεού (% w/w)	Spirizyme Excel XHS (μL/ g αμύλου)
35	48	2	20%	60

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα, οι συνθήκες που επιλέχθηκαν για την ανακλιμάκωση του πειράματος, είναι αυτές του υψηλού φορτίου στερεού και της μεγάλης ποσότητας αμυλολυτικού ενζύμου, καθώς κατά τη διενέργεια των πειραμάτων μικρής κλίμακας διαπιστώθηκε ότι σε αυτές τις συνθήκες επιτυγχάνεται η μέγιστη παραγωγή αιθανόλης.

ΑΜΥΛΟ

Πίνακας 8.23: Συνθήκες πειράματος Ανακλιμάκωσης σε αντιδραστήρα 4L για το άμυλο.

Χρόνος SSF (h)	Θερμοκρασία SSF (°C)	Μαγιά (% w/w στερεού)	Φορτίο στερεού (% w/w)	Spirizyme Excel XHS (μL/ g αμύλου)
48	35	2	20%	60

Όπως για τα κομμάτια πατάτας, έτσι και για το άμυλο, οι βέλτιστες συνθήκες, ως προς την συγκέντρωση της αιθανόλης, στα πειράματα που διενεργήθηκαν ήταν εκείνες με υψηλό φορτίο στερεού και μεγάλη ποσότητα αμυλολυτικού ενζύμου. Έτσι, οι ίδιες συνθήκες επιλέχθηκαν και για την ανακλιμάκωση του πειράματος.

ΠΑΤΑΤΑΚΙΑ

Πίνακας 8.24: Συνθήκες πειράματος Ανακλιμάκωσης σε αντιδραστήρα 4L για τα πατατάκια.

Χρόνος SSF (h)	Θερμοκρασία SSF (°C)	Μαγιά (% w/w στερεού)	Φορτίο στερεού (% w/w)	Spirizyme Excel XHS (μL/ g αμύλου)
48	35	2	20	20

Στα πειράματα που έγιναν στα πατατάκια διαπιστώθηκε ότι οι βέλτιστες συνθήκες ως προς την συγκέντρωση σε αιθανόλη είναι εκείνες, όπου τα πειράματα διεξήχθησαν με υψηλή ποσότητα στερεού αλλά μικρή ποσότητα ενζύμου. Αυτές οι συνθήκες είναι οι ιδανικές για ανακλιμάκωση όσον αφορά το κόστος, καθώς αξιοποιείται μεγάλη ποσότητα αποβλήτου με ταυτόχρονη μικρή δαπάνη σε ένζυμο.

ΦΛΟΥΔΑ ΠΑΤΑΤΑΣ

Πίνακας 8.25: Συνθήκες αλκαλικής προεπεξεργασίας της φλούδας πριν τη διενέργεια του πειράματος Ανακλιμάκωσης σε αντιδραστήρα 4L για τη φλούδα πατάτας.

NaOH (%)	Χρόνος Προεπεξεργασίας (h)	Θερμοκρασία Προεπεξεργασίας (°C)
1%	6	50

Πίνακας 8.26: Συνθήκες πειράματος Ανακλιμάκωσης σε αντιδραστήρα 4L για τη φλούδα πατάτας.

Θερμοκρασία SSF (°C)	Χρόνος SSF (h)	Μαγιά (% w/w)	Φορτίο στερεού (% w/w)	Spirizyme Excel XHS (μL/ g αμύλου)	NS87014 (μL/ gκυτταρίνης)
35	48	2	5%	40	175

Όπως φαίνεται και από τον παραπάνω Πίνακα οι συνθήκες που επιλέχθηκαν για τη διενέργεια του πειράματος ανακλιμάκωσης στη φλούδα πατάτας συμπίπτουν με τις συνθήκες του «κέντρου», τόσο όσον αφορά την προεπεξεργασία όσο στην SSF, που αναμενόταν εξ' αρχής η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης αλλά και που αποδείχθηκε πειραματικά τόσο στα προκαταρκτικά όσο και στα πειράματα που έγιναν ως μέρος αυτής της έρευνας.

Σε αυτό το σημείο, αξίζει να σημειωθεί ότι η παράμετρος βελτιστοποίησης που επιλέχθηκε για την ανακλιμάκωση δεν είναι η επί τις εκατό απόδοση αιθανόλης αλλά

η συγκέντρωση αιθανόλης σε g/L που μετρήθηκε στην υγρή φάση μετά την SSF. Οι βέλτιστες τιμές για την παράμετρο αυτή παρουσιάζονται στον **Πίνακα 8.4**.

Έτσι, για τα κομμάτια πατάτας και το Άμυλο, αντίστοιχα, η μεγαλύτερη συγκέντρωση επιτεύχθηκε στα πειράματα με φορτίο στερεού 20% και ποσότητα ενζύμου Spirizyme Excel XHS 60 $\mu\text{L}/\text{g}_{\text{Άμυλου}}$, όπως είναι και αναμενόμενο, λόγω της μεγαλύτερης αρχικής ποσότητας στερεού -άρα και μεγαλύτερη ποσότητα αμύλου προς αποικοδόμηση- και της υψηλής ποσότητας ενζύμου. Στην περίπτωση των τσιπς πατάτας, η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης σε g/L μετρήθηκε για υψηλό φορτίο στερεού (20%) αλλά μικρή ποσότητα ενζύμου (20 $\mu\text{L}/\text{g}_{\text{Άμυλου}}$ Spirizyme Excel XHS), ενώ για τη φλούδα οι βέλτιστες συνθήκες τόσο ως προς την απόδοση όσο και ως προς την συγκέντρωση είναι εκείνες στις οποίες γίνεται προεπεξεργασία με 1%w/v NaOH για 6 ώρες, ποσότητα αμυλολυτικού ενζύμου 40 $\mu\text{L}/\text{g}_{\text{Άμυλου}}$ Spirizyme Excel XHS και κυτταρινολυτικού ενζύμου 175 $\mu\text{L}/\text{g}_{\text{κυτταρίνης}}$ NS87014.

Αφού βρέθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για την παραγωγή βιοαιθανόλης για κάθε μια από τις τέσσερις πρώτες ύλες, οι ίδιες αυτές συνθήκες επιλέχθηκαν για την ανακλιμάκωση της διεργασίας. Η ανακλιμάκωση, όπως έχει αναφερθεί, έγινε σε αντιδραστήρα χωρητικότητας 4 λίτρων με θερμαινόμενο διπλό τοίχωμα και αξονική ανάδευση, με ενεργό όγκο περίπου στο 75-80% του όγκου του. Το ποσοστό μαγιάς που προστέθηκε είναι 2% w/w *S. Cerevisiae*, η θερμοκρασία 35°C, ενώ έγινε δειγματοληψία ανά χρονικά διαστήματα για να διαπιστωθεί η πορεία της διεργασίας.

8.3.2.1 Υγρή Φάση

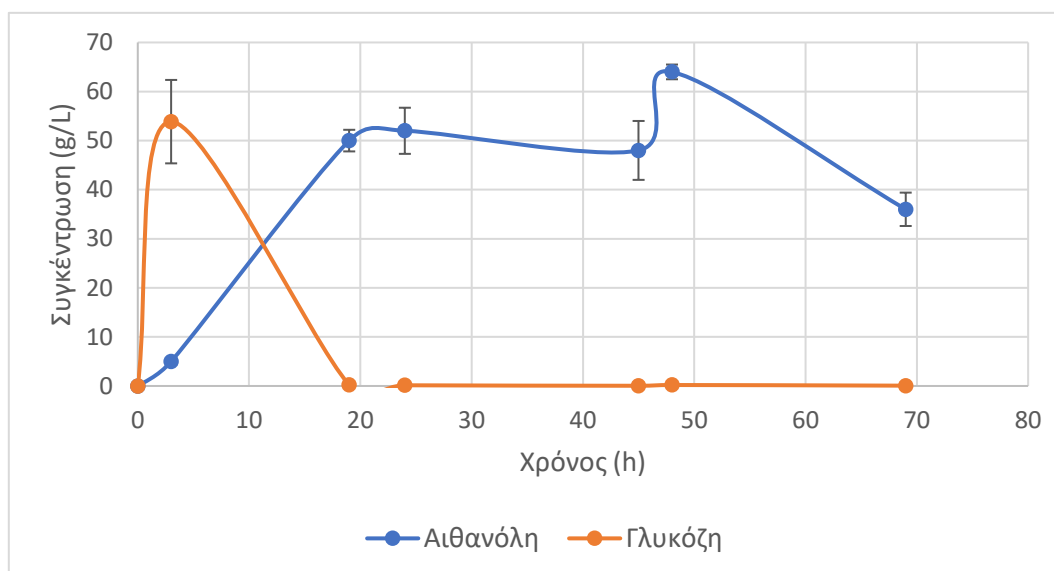
Σε τακτά χρονικά διαστήματα συλλέχθηκε δείγμα για τη μέτρηση της γλυκόζης και της αιθανόλης προκειμένου να μελετηθεί η κινητική της αντίδρασης και να προσδιοριστεί η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης. Είναι σαφές από τα παρακάτω διαγράμματα ότι κατά τις πρώτες ώρες, η γλυκόζη έφτασε στο μέγιστο πριν αφομοιωθεί πλήρως από τη μαγιά. Θα πρέπει να σημειωθεί ωστόσο ότι για τα απόβλητα αμύλου (Διάγραμμα X) η συγκέντρωση της γλυκόζης δεν αυξήθηκε τόσο απότομα, καθώς πιθανώς η υψηλή περιεκτικότητα σε άμυλο και η χαμηλή θερμοκρασία αποθαρρύνουν την ικανότητα των ενζύμων να διασπών γρήγορα το άμυλο. Έτσι, οι μικροοργανισμοί μεταβολίζουν άμεσα την παραγόμενη γλυκόζη, όπως φαίνεται από τη σταδιακή παραγωγή αιθανόλης και δεν είναι εμφανείς αιχμηρές κορυφές για τη γλυκόζη.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι πίνακες με τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανακλιμάκωσης για κάθε μια από τις πρώτες ύλες αλλά και τα διαγράμματα που αφορούν τη συγκέντρωση γλυκόζης και αιθανόλης με την πάροδο τη χρόνου.

ΚΟΜΜΑΤΙΑ ΠΑΤΑΤΑΣ

Πίνακας 8.27: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για τα κομμάτια πατάτας.

Χρόνος (h)	Αιθανόλη (g/L)	Γλυκόζη (g/L)
0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
3	5,0 ± 0,7	53,9 ± 8,5
19	50,0 ± 2,2	0,2 ± 0,0
24	52,0 ± 4,7	0,1 ± 0,0
45	48,0 ± 6,0	0,0 ± 0,0
48	64,0 ± 1,5	0,2 ± 0,1
69	36,0 ± 3,4	0,1 ± 0,0



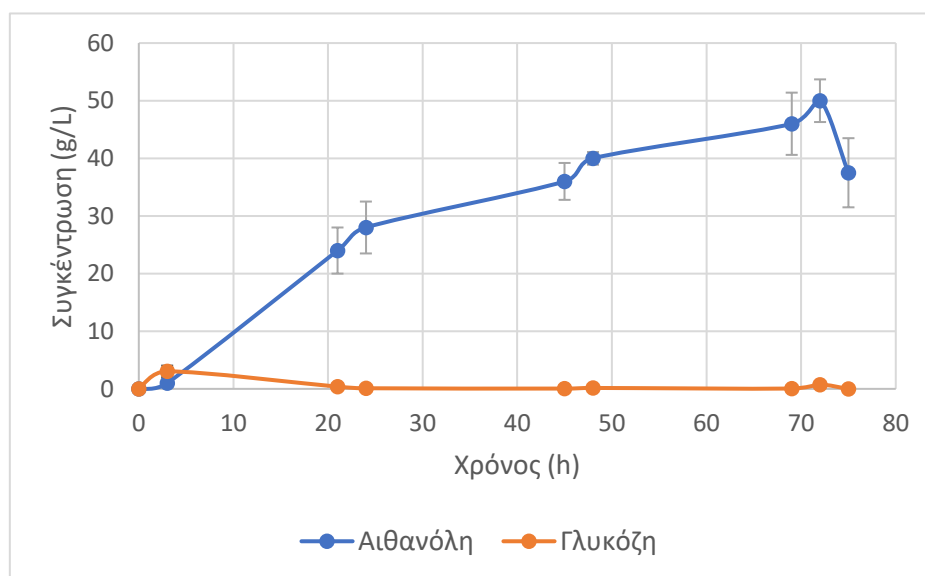
Σχήμα 8.5: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για τα κομμάτια πατάτας.

Όπως είναι φανερό κι από τα παραπάνω, η μέγιστη συγκέντρωση γλυκόζης εμφανίζεται στις 5 ώρες, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης μετράται στις 48 ώρες. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς στην αρχή -και μέσω της δράσης των ενζύμων- γίνεται η σακχαροποίηση και στη συνέχεια πραγματοποιείται σταδιακά η ζύμωση μέχρι το σημείο όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης.

ΑΜΥΛΟ

Πίνακας 8.28: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για το Άμυλο.

Χρόνος (h)	Αιθανόλη (g/L)	Γλυκόζη (g/L)
0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
3	1,0 ± 0,8	3,0 ± 1,0
21	24,0 ± 4,0	0,4 ± 0,1
24	28,0 ± 4,5	0,1 ± 0,0
45	36,0 ± 3,2	0,1 ± 0,0
48	40,0 ± 1,1	0,2 ± 0,1
69	46,0 ± 5,4	0,1 ± 0,0
72	50,0 ± 3,7	0,7 ± 0,5
75	37,5 ± 6,0	0,0 ± 0,0



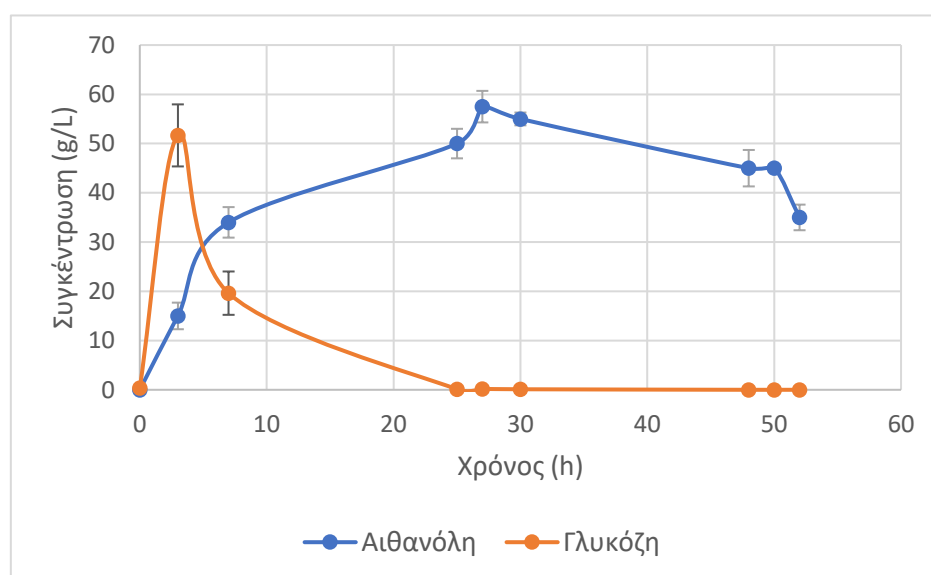
Σχήμα 8.6: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για το Άμυλο.

Όπως φαίνεται από τον **Πίνακας 8.28** και το **Σχήμα 8.6**, η μέγιστη συγκέντρωση γλυκόζης εμφανίζεται στις 3 ώρες, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης μετράται στις 72 ώρες, κάτι το οποίο πιθανώς οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε άμυλο και στη χαμηλή θερμοκρασία που μειώνουν την ικανότητα των ενζύμων να διασπούν γρήγορα το άμυλο, όπως εξηγήθηκε και πιο πάνω.

ΠΑΤΑΤΑΚΙΑ

Πίνακας 8.29: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για τα Πατατάκια.

Χρόνος (h)	Αιθανόλη (g/L)	Γλυκόζη (g/L)
0	0,0 ± 0,0	0,4 ± 0,0
3	15,0 ± 2,7	51,7 ± 6,3
7	34,0 ± 3,1	19,6 ± 4,4
25	50,1 ± 3,0	0,1 ± 0,0
27	57,5 ± 3,2	0,2 ± 0,1
30	55,0 ± 1,3	0,1 ± 0,1
48	45,1 ± 3,7	0,0 ± 0,0
50	45,2 ± 0,8	0,0 ± 0,0
52	35,0 ± 2,6	0,0 ± 0,0



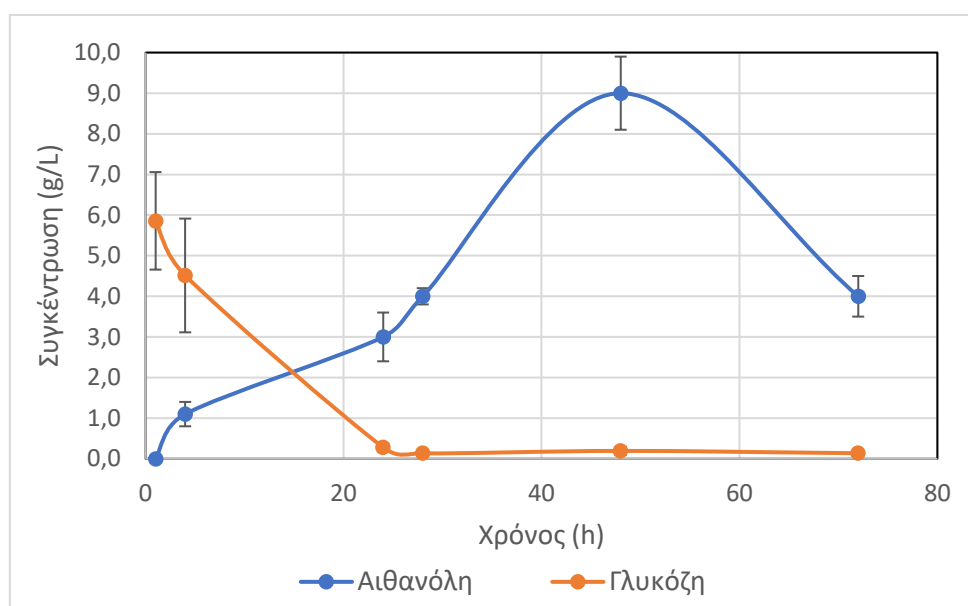
Σχήμα 8.7: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για τα Πατατάκια.

Όπως φαίνεται από τον **Πίνακα 8.29** και το **Σχήμα 8.7**, η μέγιστη συγκέντρωση γλυκόζης εμφανίζεται στις 3 ώρες, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης μετράται στις 27 ώρες, πορεία αναμενόμενη με βάση και τα παραπάνω.

ΦΛΟΥΔΑ ΠΑΤΑΤΑΣ

Πίνακας 8.30: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για τη φλούδα πατάτας.

Χρόνος (h)	Αιθανόλη (g/L)	Γλυκόζη (g/L)
1	0,0 ± 0,0	5,9 ± 1,2
4	1,1 ± 0,3	4,5 ± 1,4
24	3,0 ± 0,6	0,3 ± 0,1
28	4,0 ± 0,2	0,1 ± 0,0
48	9,0 ± 0,9	0,2 ± 0,1
72	4,0 ± 0,5	0,1 ± 0,0



Σχήμα 8.8: Συγκέντρωση Γλυκόζης και Αιθανόλης σε συνάρτηση με τον χρόνο για τη φλούδα πατάτας.

Τέλος, όπως είναι φανερό κι από τον παραπάνω πίνακα, η γλυκόζη παρουσιάζει μέγιστη συγκέντρωση στην αρχή του πειράματος, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο λόγω της προεπεξεργασίας, ενώ η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης μετράται στις 48 ώρες.

Συγκεντρωτικά, η μέγιστη συγκέντρωση αιθανόλης παρατηρήθηκε στις 48 ώρες για τις φλούδες πατάτας και τα κομμάτια πατάτας, των οποίων οι τιμές είναι $9 \pm 0,9$ g/L και $64 \pm 1,5$ g/L αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα είναι πανομοιότυπα με εκείνα των δοκιμών εργαστηριακής κλίμακας. Η υψηλότερη συγκέντρωση αιθανόλης για τα απόβλητα αμύλου καταγράφηκε στις 72 ώρες ($50 \pm 3,7$ g/L), που αντιστοιχεί σε απόδοση αιθανόλης $42,2 \pm 2,2\%$. Συγκρίνοντας αυτές τις τιμές με τις τιμές που είχαν προκύψει από τα πειράματα του παραγοντικού σχεδιασμού, επιτεύχθηκαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις αιθανόλης για μεγαλύτερη διάρκεια ζύμωσης. Αντίθετα, η ανακλιμάκωση για τα πατατάκια λειτούργησε αποτελεσματικά, καθώς η συγκέντρωση της αιθανόλης έφτασε τα $57,5 \pm 3,2$ g/L μετά από 27 ώρες.

8.3.2.2 Στερεή Φάση

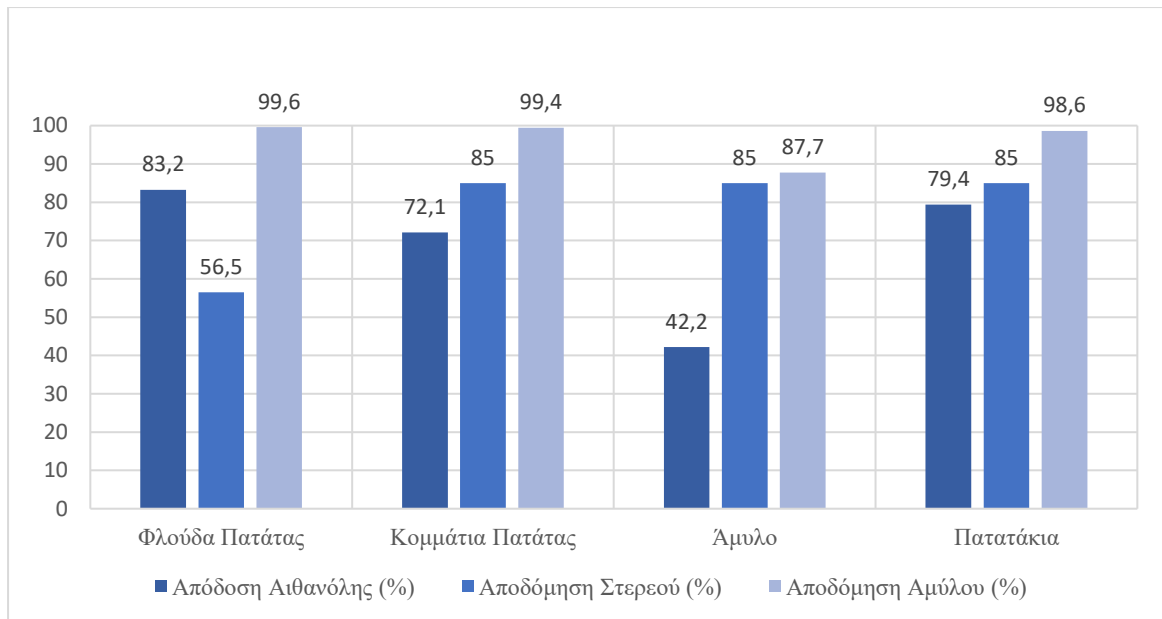
Πέραν της ανάλυσης της υγρής φάσης, ιδιαίτερη αξία για εξαγωγή συμπερασμάτων έχει και η ανάλυση της στερεής φάσης. Έτσι, κατ' αναλογία με τα πειράματα της μικρότερης κλίμακας, και στα πειράματα του αντιδραστήρα έγινε η αντίστοιχη ανάλυση των στερεών υπολειμμάτων της ζύμωσης.

Στον **Πίνακα 8.31** παρουσιάζεται η αποδόμηση των συνολικών στερεών και του αμύλου των τεσσάρων πρώτων υλών μετά από την ζύμωση (SSF). Όπως ήταν αναμενόμενο, το άμυλο μετατράπηκε σχεδόν πλήρως σε γλυκόζη, η οποία με τη σειρά της καταναλώθηκε πλήρως επιτυγχάνοντας υψηλό ποσοστό αποδόμησης αμύλου σε όλα τα υποστρώματα. Οι διασπάσεις των στερεών που επιτεύχθηκαν ήταν επίσης αρκετά υψηλές (εκτός από τις φλούδες πατάτας) κάτι που είναι πολύ σημαντικό δεδομένου ότι τα στερεά απόβλητα μετατρέπονται σε βιοπροϊόν και σε υγρό απόβλητο που διαχειρίζεται ευκολότερα. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι για τις φλούδες πατάτας η αποδόμηση της κυτταρίνης ήταν 69,1% του αρχικού στερεού, ένα αρκετά υψηλό ποσοστό για τις λιγνοκυτταρινικές πρώτες ύλες.

Πίνακας 8.31: Απόδοση Αιθανόλης - Αποδόμηση Στερεού - Αποδόμηση Αμύλου (%), ανά πρώτη ύλη για τα πειράματα ανακλιμάκωσης.

	Απόδοση	Αποδόμηση	
	Απόδοση αιθανόλης (%)	Αποδόμηση Στερεού (%)	Αποδόμηση Αμύλου (%)
Φλούδα Πατάτας	83,2 ± 2,8	56,5 ± 2,0	99,6 ± 0,4
Κομμάτια Πατάτας	72,1 ± 2,0	85,0 ± 5,0	99,4 ± 0,2
Άμυλο	42,2 ± 6,3	85,0 ± 4,2	87,7 ± 2,2
Πατατάκια	79,4 ± 5,9	85,0 ± 2,3	98,6 ± 0,1

Τα δεδομένα, του **Πίνακα 8.31** αναπαρίστανται γραφικά στο **Σχήμα 8.9**, το οποίο οπτικοποιεί την σχέση της απόδοσης της αιθανόλης στην υγρή φάση με την αποδόμηση του αμύλου και τελικά του στερεού.



Σχήμα 8.9: Απόδοση Αιθανόλης - Αποδόμηση Στερεού - Αποδόμηση Αμύλου (%), ανά πρώτη ύλη για τα πειράματα ανακλιμάκωσης.

Σε αυτό το σημείο, αξίζει να σημειωθεί, ότι οι εξισώσεις των μοντέλων που καταστρώθηκαν για τον υπολογισμό της αναμενόμενης συγκέντρωσης στα πειράματα της εργαστηριακής κλίμακας επιβεβαιώνονται και στα πειράματα ανακλιμάκωσης. Ουσιαστικά αυτό επιβεβαιώνει την πιστότητα της διεργασίας αλλά και την δυνατότητα ανακλιμάκωσης της και καταδεικνύει ότι οι σημαντικοί παράγοντες παραμένουν οι ίδιοι.

8.3.2.3 Διερεύνηση Αποτελεσμάτων Διεργασίας σε μεγάλη κλίμακα

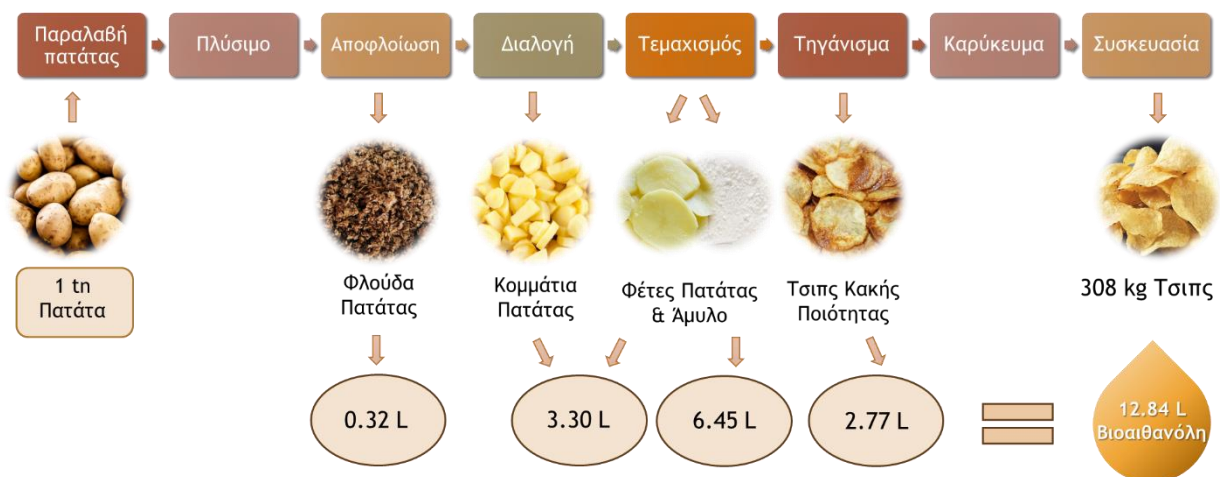
Μια τυπική βιομηχανία επεξεργασίας πατατών, το 2021, επεξεργάστηκε 7800 τόνους πατάτες, παράγοντας 2200 τόνους πατατάκια ως τελικό προϊόν. Τέσσερις διακριτές ροές αποβλήτων παράγονται από τη γραμμή παραγωγής τσιπς πατάτας: απόβλητα από το ξεφλούδισμα (φλούδες πατάτας), από τη διαλογή (κομμάτια πατάτας), από τον τεμαχισμό (φέτες πατάτας και άμυλο) και από το τηγάνισμα (τσιπς κακής ποιότητας). Σύμφωνα με τα στοιχεία μια τυπικής εταιρείας για το 2021, παράχθηκαν ως απόβλητα 330 τόνοι κομμάτια και φέτες πατάτας, 76 τόνοι φλούδες πατάτας, 201 τόνοι άμυλο και 76 τόνοι τσιπς που δεν πληρούσαν τις προδιαγραφές της εταιρίας.

Λαμβάνοντας υπόψη την ετήσια λειτουργία της βιομηχανίας, η οποία αντιστοιχεί σε 260 ημέρες, η εταιρεία επεξεργάζεται 30 τόνους πατάτας ανά ημέρα για την παραγωγή 8,5 τόνων ανά ημέρα τσιπς πατάτας και οι ημερήσιες μαζικές ροές αποβλήτων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 8.32**. Οι ποσότητες των απορριμμάτων εκφράζονται σε ξηρή βάση.

Πίνακας 8.32: Καθημερινές μαζικές ροές στερεών αποβλήτων της γραμμής παραγωγής τσιπς πατάτας σε ξηρή βάση.

Απόβλητο	Ροή Μάζας Αποβλήτου (kg/day, ξ.β.)
Φλούδα Πατάτας	44
Κομμάτια Πατάτας	317
Άμυλο	753
Πατατάκια	290

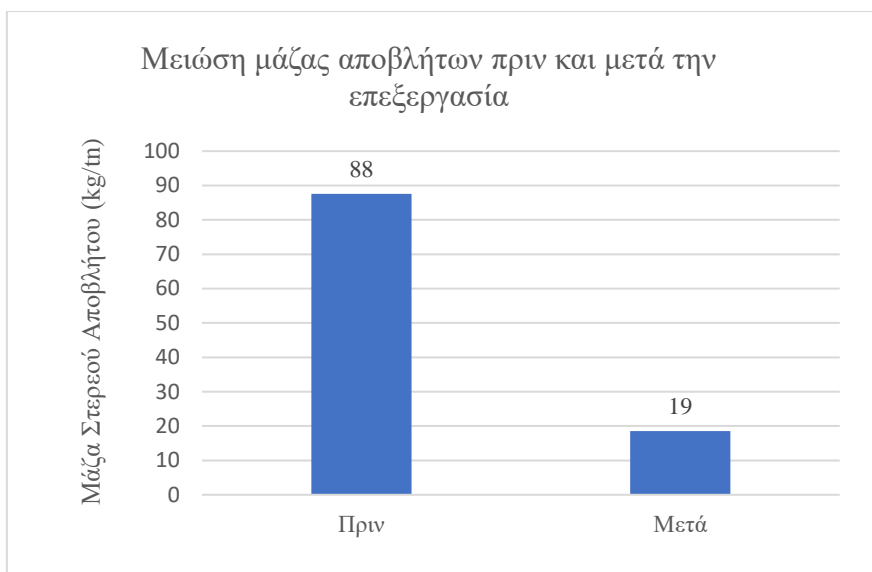
Με βάση τα ισοζύγια μάζας της γραμμής παραγωγής και τα δεδομένα για την ημερήσια παραγωγή αποβλήτων σε αυτή, σε συνδυασμό με τις μετρούμενες αποδόσεις αιθανόλης ανά απόβλητο στα πειράματα ανακλιμάκωσης που έγιναν, καταστρώνεται το διάγραμμα ροής των σταδίων της συνολικής διεργασίας με τα αντίστοιχα προκύπτοντα απόβλητα και την παραγόμενη αιθανόλη – ανά απόβλητο που επεξεργάζεται- σε λίτρα ανά τόνο νωπής τροφοδοσίας, καθώς και η συνολική παραγόμενη αιθανόλη ανά τόνο τροφοδοσίας.



Σχήμα 8.10: Παραγόμενη Βιοαιθανόλη ανά απόβλητο σε λίτρα ανά τόνο ξηρής τροφοδοσίας (L/tn d.b).

Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι από 1 τόνο πατάτας ως αρχική τροφοδοσία σε βιομηχανία, μπορούν να παραχθούν 12,84 L Βιοαιθανόλης.

Μια ακόμη παράμετρος προς εξέταση που έχει έντονο περιβαλλοντικό και οικονομικό ενδιαφέρον είναι η αποδόμηση του στερεού και η τελική μείωση της μάζας των αποβλήτων από τη συνολική γραμμή παραγωγής μιας τυπικής βιομηχανίας πατάτας. Στο παρακάτω διάγραμμα, αποτυπώνεται η μείωση της μάζας του τελικού στερεού αποβλήτου προς υγειονομική ταφή ή απόθεση, ανά τόνο αρχικής τροφοδοσίας.



Σχήμα 8.11: Μάζα στερεού αποβλήτου σε kg ανά tn αρχικής τροφοδοσίας βιομηχανίας πατάτας, πριν και μετά την επεξεργασία τους.

Εύκολα μπορεί να διαπιστωθεί η σημασία της επεξεργασίας των αποβλήτων που προκύπτουν από την γραμμή παραγωγής τσιπς πατάτας, καθώς και αξιοποιούνται για την παραγωγή σημαντικής ποσότητας βιοαιθανόλης, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιοκαύσιμο και όχι μόνο, αλλά και μειώνεται σημαντικά ο όγκος των αποβλήτων που θα απορριφθούν, τελικά, στο φυσικό περιβάλλον.

9 Συμπεράσματα

Η βιοαιθανόλη είναι ένα εναλλακτικό καύσιμο που λαμβάνεται από βιομάζα και χρησιμοποιείται σε πολλές χώρες εδώ και αρκετά χρόνια, καθώς θεωρείται πηγή ανανεώσιμης και «καθαρής» ενέργειας. Ωστόσο, δεν αποφέρουν όλα τα καύσιμα βιοαιθανόλης οφέλη στο περιβάλλον όσον αφορά την απόδοση και τις εκπομπές. Πρέπει να γίνει αξιολόγηση για κάθε είδος βιομάζας, τοποθεσίας και τεχνικής εξόρυξης.

Αρχικά, το υπόστρωμα που μελετήθηκε κρίνεται πολύ πρόσφορο για την παραγωγή βιοαιθανόλης, καθώς όλα τα είδη αποβλήτων (κομμάτια πατάτας, απόβλητο αμύλου, τσιπς πατάτας και φλούδα πατάτας) που δοκιμάστηκαν προς παραγωγή αιθανόλης, ήταν πλούσια σε άμυλο, το οποίο μέσω της κατάλληλης προεπεξεργασίας και της ενζυμικής υδρόλυσης, αποδίδει υψηλές συγκεντρώσεις γλυκόζης, που διατίθενται για ζύμωση προς βιοαιθανόλη. Στην περίπτωση της φλούδας πατάτας, το υψηλό λιγνοκυτταρινικό ποσοστό που χαρακτηρίζει το απόβλητο, ευνοεί την παραγωγή αιθανόλης, μέσω της υδρόλυσης της κυτταρίνης, η οποία, επίσης, αποδίδει γλυκόζη που ζυμώνεται προς αιθανόλη.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τόσο οι φυσικές όσο και οι βιολογικές διεργασίες δεν είναι ανταγωνιστικές ως προς το κόστος σε σύγκριση με τις άλλες προεπεξεργασίες, αλλά οι βιολογικές μέθοδοι προεπεξεργασίας είναι λιγότερο επιβλαβείς για το περιβάλλον και μπορούν να πραγματοποιηθούν σε πιο ήπιες συνθήκες και επομένως είναι ενεργειακά αποδοτικές σε σύγκριση με τις χημικές και φυσικοχημικές μεθόδους προεπεξεργασίας.

Έτσι, η υψηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες, στα απόβλητα που προέρχονται από τη βιομηχανία πατάτας, είναι εξ' αρχής μια πολλά υποσχόμενη εκκίνηση για διενέργεια πειραμάτων με τελικό στόχο την παραγωγή βιοαιθανόλης.

Η προεπεξεργασία σε αυτού του τύπου την βιομάζα, πολλές φορές κρίνεται απαραίτητη λόγω της ανάγκης να διασπαστούν τα μακρομόρια και οι σύνθετες αλυσίδες και να διευκολυνθεί το έργο των ενζύμων. Ωστόσο, δεν είναι δυνατόν να επιλεγεί μόνο μία μέθοδος προεπεξεργασίας ως η καλύτερη για όλα τα είδη αποβλήτων από βιομηχανία πατάτας, καθώς, όπως φάνηκε και από τα δοκιμαστικά πειράματα, η μέθοδος προεπεξεργασίας σχετίζεται με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εκάστοτε αποβλήτου. Επομένως, η επιλογή εξαρτάται από τη φύση ή την πηγή της πρώτης ύλης που πρέπει να υποβληθεί σε επεξεργασία.

Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν ανά πρώτη ύλη καταδεικνύουν την αναγκαιότητα προεπεξεργασίας της φλούδας πατάτας, είτε αλκαλικής όπως επιλέχθηκε στην παρούσα εργασία είτε άλλου τύπου, όπως η υδροθερμική που επιλέχθηκε για την προεπεξεργασία των κομματιών πατάτας στην παρούσα εργασία. Στον αντίποδα, για τα απόβλητα των τσιπς πατάτας και του αμύλου, οι μετρούμενες αποδόσεις αιθανόλης καταστούν αποδοτική τη διεργασία, χωρίς προεπεξεργασία της πρώτης ύλης.

Η επιλογή της μεθόδου ζύμωσης έχουν επιδείξει σημαντικές επιδράσεις στην παραγωγή βιοαιθανόλης. Η μέθοδος SSF έχει δείξει την ικανότητά της να παράγει υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης με υψηλή παραγωγικότητα. Η ταυτόχρονη

σακχαροποίηση και ζύμωση (SSF), που εφαρμόστηκε μετά την κατάλληλη προεπεξεργασία του κάθε υποστρώματος, κρίνεται ως πολύ αποδοτική, αφού έδειξε την ικανότητά της να παράγει ικανοποιητικές συγκεντρώσεις αιθανόλης με υψηλή παραγωγικότητα σε όλα τα υποστρώματα.

Η SSF κατέστησε τους υπό επεξεργασία υδατάνθρακες διαθέσιμους στα ένζυμα, μέσω της δράσης των οποίων παράγεται γλυκόζη, η οποία, με τη σειρά της, μετατρέπεται σε βιοαιθανόλη.

Με την συνέργεια όλων των παραπάνω, οι τελικές μετρούμενες βέλτιστες αποδόσεις βιοαιθανόλης ανά υπόστρωμα είναι: (α) για τα κομμάτια πατάτας $82,8 \pm 5,0 \%$, (β) για το άμυλο $64,5 \pm 7,2 \%$, (γ) για τα τσιπς πατάτας $87,0 \pm 0,0 \%$ και (δ) για τη φλούδα πατάτας $87,8 \pm 3,8 \%$.

Οι αντίστοιχες βέλτιστες συγκεντρώσεις βιοαιθανόλης που υπολογίζεται από την υγρή φάση που προκύπτει στο τέλος της διεργασίας είναι: (α) για τα κομμάτια πατάτας $66,3 \pm 1,8 \text{ g/L}$, (β) για το άμυλο $58,0 \pm 2,8 \text{ g/L}$, (γ) για τα τσιπς πατάτας $50,0 \pm 0,0 \text{ g/L}$ και (δ) για τη φλούδα πατάτας $9,5 \pm 0,4 \text{ g/L}$.

Συνεπώς, μπορούμε να πούμε με βεβαιότητα, ότι οι διεργασίες κρίνονται αποδοτικές καθώς η ποσότητα παραλαμβανόμενης βιοαιθανόλης είναι υψηλή συγκριτικά και με την ήδη υπάρχουσα βιβλιογραφία που αφορά αντίστοιχα υποστρώματα.

Από τα παραπάνω, μπορούμε να διαπιστώσουμε, επίσης, ότι τόσο η δράση του αμυλολυτικού ενζύμου *Spirizyme Excel XHS*, όσο και του κυτταρινολυτικού ενζύμου *NS87014*, είναι ικανοποιητική καθώς καθιστούν τις πρώτες ύλες ικανές για αποδοτική ζύμωση, όπως φαίνεται και από τις βέλτιστες αποδόσεις παραγωγής βιοαιθανόλης.

Επιπλέον, ο στόχος της μαγιάς *Saccharomyces cerevisiae*, δηλαδή η ζύμωση της γλυκόζης προς παραγωγή αιθανόλης, εκπληρώθηκε με εξαιρετικά αποτελέσματα, κάτι το οποίο διαπιστώνεται τόσο από της υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης, όσο και από τις χαμηλές τελικές συγκεντρώσεις γλυκόζης στην υγρή φάση.

Όσον αφορά το μοντέλο που καταστρώθηκε με βάση τον παραγοντικό σχεδιασμό, συνοπτικά, μπορούμε να ξεχωρίσουμε ότι, η παραγωγή αιθανόλης από τη φλούδα της πατάτας φαίνεται να επηρεάζεται κυρίως από την ποσότητα του NaOH, ενώ για την παραγωγή αιθανόλης από κομμάτια πατάτας, όλες οι παράμετροι είναι στατιστικά σημαντικές, μαζί με την αλληλεπίδρασή τους. Ωστόσο, η στατιστικά πιο σημαντική παράμετρος είναι το στερεό φορτίο.

Αντίθετα, η παραγωγή αιθανόλης από τα απόβλητα αμύλου φαίνεται να επηρεάζεται θετικά από το φορτίο στερεού, πράγμα που σημαίνει ότι καθώς αυξάνεται το φορτίο του στερεού, τα επίπεδα συγκέντρωσης αιθανόλης αυξάνονται, κάτι που είναι ευεργετικό για τη διεργασία. Φυσικά, αυτό ήταν αναμενόμενο, αλλά υπάρχουν περιορισμοί σχετικά με το πόσο υψηλό μπορεί να είναι το στερεό φορτίο. Στην περίπτωση των τσιπς πατάτας, η ποσότητα του ενζύμου επηρεάζει αρνητικά τη συγκέντρωση της αιθανόλης, ενώ η συγκέντρωση της αιθανόλης και πάλι επηρεάζεται κυρίως από τη φορτίο στερεού. Δεδομένης της ήπιας προεπεξεργασίας που έχουν υποστεί τα πατατάκια στη γραμμή παραγωγής, η συγκέντρωση της γλυκόζης μπορεί να αυξηθεί εξαιρετικά γρήγορα, αναστέλλοντας τη λειτουργία της μαγιάς.

Με βάση τα αποτελέσματα των παραγοντικών σχεδιασμών, καταστρώθηκαν εξισώσεις οι οποίες μαθηματικοποιούν τον βαθμό που επηρεάζει κάθε παράγοντας τη διεργασία και δύνανται να χρησιμοποιηθούν τόσο σε ανάλογα πειράματα στο μέλλον, όσο και σε πειράματα μεγαλύτερης κλίμακας, όπως και έγινε στην παρούσα εργασία.

Σε ότι αφορά τα Πειράματα Ανακλιμάκωσης, το σημαντικότερο συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι το μοντέλο που καταστρώθηκε από τα αποτελέσματα των πειραμάτων εργαστηριακής κλίμακας και τα συμπεράσματα που εξήχθησαν για τους σημαντικούς παράγοντες με βάση αυτό το μοντέλο, έχουν πολύ καλή προσαρμογή και σε πειράματα μεγαλύτερης κλίμακας, κάτι το οποίο είναι ελπιδοφόρο για την περαιτέρω ανάπτυξη των διεργασιών, σε πιλοτική και βιομηχανική κλίμακα.

Η επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων εργαστηριακής κλίμακας με τα πειράματα ανακλιμάκωσης που διαπιστώνεται και από την καλή προσαρμογή του μοντέλου, αναδεικνύεται και από τις βέλτιστες αποδόσεις βιοαιθανόλης ανά υπόστρωμα που προέκυψαν από τα πειράματα ανακλιμάκωσης και είναι: (α) για τα κομμάτια πατάτας $72,1 \pm 2,0\%$, (β) για το άμυλο $42,2 \pm 6,3 \%$, (γ) για τα τσιπς πατάτας $79,4 \pm 5,9 \%$ και (δ) για τη φλούδα πατάτας $83,2 \pm 2,8 \%$, ενώ οι αντίστοιχες βέλτιστες συγκεντρώσεις βιοαιθανόλης είναι: (α) για τα κομμάτια πατάτας $64,0 \pm 1,5 \text{ g/L}$ (48h), (β) για το άμυλο $50,0 \pm 3,7 \text{ g/L}$ (72h), (γ) για τα τσιπς πατάτας $57,5 \pm 3,2 \text{ g/L}$ (27h) και (δ) για τη φλούδα πατάτας $9,0 \pm 0,9 \text{ g/L}$ (48h).

Τέλος, η σημασία της επεξεργασίας των αποβλήτων που προκύπτουν από την γραμμική παραγωγής τσιπς πατάτας κρίνεται ως ιδιαίτερα σημαντική, τόσο λόγω της παραγωγής βιοαιθανόλης όσο και για την σημαντική μείωση του όγκου των αποβλήτων που αποτίθεται στο φυσικό περιβάλλον.

10 Προτάσεις για το μέλλον

Η παρούσα εργασία εστιάζει τόσο στην αποδοτικότητα όσο και στον «πράσινο χαρακτήρα» της διεργασίας. Σε αυτό το μήκος κύματος, θα μπορούσε να δοκιμαστεί η συνέργεια μεταξύ των υποστρωμάτων, μέσω της ανάμιξης τους, πριν την επεξεργασία, προκειμένου να μειωθεί το ενεργειακό αποτύπωμα της διεργασίας, το λειτουργικό κόστος, η ποσότητα των αντιδραστηρίων και να γίνει καλύτερη αποτίμηση του κύκλου ζωής.

Επιπρόσθετα, η δοκιμή διαφορετικών μεθόδων προεπεξεργασίας ανά πρώτη ύλη, και η προσπάθεια προεπεξεργασίας με πράσινους διαλύτες, είναι μια ερευνητική κατεύθυνση με πολύ πρόσφορο έδαφος. Διακρίνεται, δε, η δυνατότητα ακόμη μεγαλύτερης κλιμάκωσης της διεργασίας σε βιοδιυλιστήριο ή σε μονάδα επεξεργασίας αποβλήτων στον τόπο παραγωγής τους.

Συμπερασματικά, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε υδατάνθρακες στα απόβλητα που προέρχονται από τη βιομηχανία πατάτας, μπορεί να εφαρμοστεί ένα ευρύ φάσμα βιοδιεργασιών για τη δημιουργία βιοπροϊόντων προστιθέμενης αξίας. Μια επένδυση στην επεξεργασία αποβλήτων θα μπορούσε να είναι κερδοφόρα για μια εταιρεία από οικονομική και περιβαλλοντική άποψη. Η δε αστάθεια της αγοράς καυσίμων και βιοκαυσίμων κάνει το εγχείρημα πολύ πιο ενδιαφέρον.

Ως αποτέλεσμα, η αξιοποίηση των αποβλήτων αυτών μέσω ζύμωσης της αιθανόλης παρέχει μια καινοτόμο λύση για μια εταιρεία επεξεργασίας πατάτας, καθώς μπορεί να επιτευχθεί σημαντική μείωση των στερεών αποβλήτων που χρειάζονται επεξεργασία και, ταυτόχρονα, το μηνιαίο οικονομικό όφελος από την παραγόμενη βιοαιθανόλη.

Είναι αξιοσημείωτο ότι τα υπολείμματα από την απόσταξη της αιθανόλης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα για αναερόβια χώνευση, η οποία παράγει βιοαέριο και βιολίπασμα, και ότι η περιεκτικότητα σε λάδι των τσιπς πατάτας μπορεί να ανακτηθεί και να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βιοντίζελ. Αυτό αποτελεί μια προσέγγιση βιοδιυλιστηρίου, βασισμένη στην κυκλική οικονομία, με στόχο την ενίσχυση της βιωσιμότητας της βιομηχανίας πατάτας.

Συμπερασματικά, μια προσέγγιση βιοδιυλιστηρίου θα μπορούσε να βελτιώσει σημαντικά το αποτύπωμα άνθρακα μιας βιομηχανίας επεξεργασίας πατάτας, το οποίο μπορεί εύκολα να υπολογιστεί με την εφαρμογή του κύκλου ζωής ως τεχνική αξιολόγησης.

11 Βιβλιογραφία

- [1] N. Abas, A. Kalair, and N. Khan, “Review of fossil fuels and future energy technologies,” *Futures*, vol. 69, pp. 31–49, May 2015, doi: 10.1016/j.futures.2015.03.003.
- [2] M. Höök and X. Tang, “Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review,” *Energy Policy*, vol. 52, pp. 797–809, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.enpol.2012.10.046.
- [3] E. E. Khalil, “The role of solar and other renewable energy sources on the strategic energy planning: Africa’s status & views.,” *ASHRAE Trans*, vol. 118, no. 1, p. 64, Jan. 2012.
- [4] R. K. Srivastava, N. P. Shetti, K. R. Reddy, E. E. Kwon, M. N. Nadagouda, and T. M. Aminabhavi, “Biomass utilization and production of biofuels from carbon neutral materials,” *Environmental Pollution*, vol. 276, p. 116731, May 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116731.
- [5] “EUR-Lex - 32001L0077 - EN - EUR-Lex.” <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/ALL/?uri=CELEX%3A32001L0077> (accessed Feb. 05, 2023).
- [6] “Renewable Energy – Recast to 2030 (RED II).” https://joint-research-centre.ec.europa.eu/welcome-jec-website/reference-regulatory-framework/renewable-energy-recast-2030-red-ii_el (accessed Feb. 05, 2023).
- [7] “Statistics | Eurostat.” https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/nrg_ind_ren/default/map?lang=en (accessed Feb. 05, 2023).
- [8] “EUR-Lex - 32018L0851 - EN - EUR-Lex.” <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EL/TXT/?uri=CELEX%3A32018L0851> (accessed Feb. 05, 2023).
- [9] J. M. Gómez Palacios, A. Ruiz de Apodaca, C. Rebollo, and J. Azcárate, “European policy on biodegradable waste: a management perspective,” *Water Science and Technology*, vol. 46, no. 10, pp. 311–318, Nov. 2002, doi: 10.2166/wst.2002.0362.
- [10] “Biodegradable waste.” https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/biodegradable-waste_en (accessed Feb. 05, 2023).
- [11] “Waste Framework Directive.” https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/waste-framework-directive_en (accessed Feb. 05, 2023).
- [12] S. Hans and E. Peter, “End-of-waste criteria for biodegradable waste subjected to biological treatment (compost & digestate): Technical proposals,” 2013, doi: 10.2791/6295.
- [13] “Renewable energy directive.” https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/renewable-energy-directive-targets-and-rules/renewable-energy-directive_en#revision-of-the-directive (accessed Feb. 05, 2023).

- [14] “Environmental indicator report 2016 — In support to the monitoring of the 7th Environment Action Programme — European Environment Agency.” <https://www.eea.europa.eu/publications/environmental-indicator-report-2016> (accessed Feb. 05, 2023).
- [15] “Θεματολογικά δελτία για την Ευρωπαϊκή Ένωση-2023”, Accessed: Feb. 05, 2023. [Online]. Available: www.europarl.europa.eu/factsheets/el
- [16] FAOSTAT, “Food and agriculture data,” Available online: <https://www.fao.org/faostat/en/#data>, Nov. 04, 2022.
- [17] Q. Dongyu, “Role and Potential of Potato in Global Food Security,” *Food and Agriculture Organization of the United Nations*, Available online: <https://www.fao.org/3/cc0330en/cc0330en.pdf> . Oct. 25, 2022.
- [18] A. Nikolaou and Y. Kourkoutas, “Exploitation of olive oil mill wastewaters and molasses for ethanol production using immobilized cells of *Saccharomyces cerevisiae*,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 8, pp. 7401–7408, Mar. 2018, doi: 10.1007/s11356-017-1051-6.
- [19] European Commission, “Farm to Fork Strategy,” Available online: https://food.ec.europa.eu/horizontal-topics/farm-fork-strategy_en (accessed on 4 November 2022). Nov. 04, 2022.
- [20] EUPPA, “How the European Potato Processing Industry Is Driving Sustainability throughout the Sector EUPPA Sustainability Report 2021 from Growers to Consumers.,” Nov. 2022.
- [21] International Potato Center, *Case for investment: Climate change adaptation*. 2020.
- [22] P. D. Pathak, S. A. Mandavgane, N. M. Puranik, S. J. Jambhulkar, and B. D. Kulkarni, “Valorization of potato peel: a biorefinery approach,” *Crit Rev Biotechnol*, vol. 38, no. 2, pp. 218–230, Feb. 2018, doi: 10.1080/07388551.2017.1331337.
- [23] G. Izmirlioglu and A. Demirci, “Simultaneous saccharification and fermentation of ethanol from potato waste by co-cultures of *Aspergillus niger* and *Saccharomyces cerevisiae* in biofilm reactors,” *Fuel*, vol. 202, pp. 260–270, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.04.047.
- [24] D. Wu, “Recycle Technology for Potato Peel Waste Processing: A Review,” *Procedia Environ Sci*, vol. 31, pp. 103–107, 2016, doi: 10.1016/j.proenv.2016.02.014.
- [25] J. Li, R. Zhao, Y. Xu, X. Wu, S. R. Bean, and D. Wang, “Fuel ethanol production from starchy grain and other crops: An overview on feedstocks, affecting factors, and technical advances,” *Renew Energy*, vol. 188, pp. 223–239, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.renene.2022.02.038.
- [26] A. A. Arpia, W.-H. Chen, S. S. Lam, P. Rousset, and M. D. G. de Luna, “Sustainable biofuel and bioenergy production from biomass waste residues using microwave-assisted heating: A comprehensive review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 403, p. 126233, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126233.

- [27] Renewable Fuels Association, “Annual Ethanol Production,” *Available online: <https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production>*.
- [28] A. Friedl, “Bioethanol from Sugar and Starch,” in *Energy from Organic Materials (Biomass)*, New York, NY: Springer New York, 2019, pp. 905–924. doi: 10.1007/978-1-4939-7813-7_432.
- [29] B. J. Khawla *et al.*, “Potato peel as feedstock for bioethanol production: A comparison of acidic and enzymatic hydrolysis,” *Ind Crops Prod*, vol. 52, pp. 144–149, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2013.10.025.
- [30] A. Y. Chavez, R. Morales, C. Gonzalez, and F. V. Moya, “PRODUCTION OF ETHANOL FROM TWO VARIETIES OF POTATO PEEL WASTE THROUGH CELLULOLYTIC AND AMYLOLYTIC ENZYMES,” *International Journal of Energy for a Clean Environment*, vol. 21, no. 1, pp. 41–58, 2020, doi: 10.1615/InterJEnerCleanEnv.2020032719.
- [31] K. Sujeeta, S. Malik, and Mehta and Khushboo Sihag, “Optimization of conditions for bioethanol production from potato peel waste,” *Int J Chem Stud*, vol. 6, no. 1, pp. 2021–2024, 2018.
- [32] S. Manikandan *et al.*, “Critical review of biochemical pathways to transformation of waste and biomass into bioenergy,” *Bioresour Technol*, vol. 372, p. 128679, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.biortech.2023.128679.
- [33] L. Ke *et al.*, “Lignocellulosic biomass pyrolysis for aromatic hydrocarbons production: Pre and in-process enhancement methods,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 165, p. 112607, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112607.
- [34] A. Nikkhah, M. el Haj Assad, K. A. Rosentrater, S. Ghnimi, and S. van Haute, “Comparative review of three approaches to biofuel production from energy crops as feedstock in a developing country,” *Bioresour Technol Rep*, vol. 10, p. 100412, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.biteb.2020.100412.
- [35] Z. Zhou, D. Liu, and X. Zhao, “Conversion of lignocellulose to biofuels and chemicals via sugar platform: An updated review on chemistry and mechanisms of acid hydrolysis of lignocellulose,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 146, p. 111169, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111169.
- [36] K. Wang, S. Yun, T. Xing, B. Li, Y. Abbas, and X. Liu, “Binary and ternary trace elements to enhance anaerobic digestion of cattle manure: Focusing on kinetic models for biogas production and digestate utilization,” *Bioresour Technol*, vol. 323, p. 124571, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2020.124571.
- [37] N. Srivastava, B. Verma, and P. K. Mishra, Eds., *Agroindustrial Waste for Green Fuel Application*. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023. doi: 10.1007/978-981-19-6230-1.
- [38] S. J. M. Algayyim, A. P. Wandel, T. Yusaf, and I. Hamawand, “Production and application of ABE as a biofuel,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, pp. 1195–1214, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.082.
- [39] D. Tarasov, M. Leitch, and P. Fatehi, “Lignin–carbohydrate complexes: properties, applications, analyses, and methods of extraction: a review,”

Biotechnol Biofuels, vol. 11, no. 1, p. 269, Dec. 2018, doi: 10.1186/s13068-018-1262-1.

- [40] Z. Moravvej, M. A. Makarem, and M. R. Rahimpour, "The fourth generation of biofuel," in *Second and Third Generation of Feedstocks*, Elsevier, 2019, pp. 557–597. doi: 10.1016/B978-0-12-815162-4.00020-3.
- [41] A. Limayem and S. C. Ricke, "Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects," *Prog Energy Combust Sci*, vol. 38, no. 4, pp. 449–467, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.pecs.2012.03.002.
- [42] M. Battaglia *et al.*, "The broad impacts of corn stover and wheat straw removal for biofuel production on crop productivity, soil health and greenhouse gas emissions: A review," *GCB Bioenergy*, vol. 13, no. 1, pp. 45–57, Jan. 2021, doi: 10.1111/gcbb.12774.
- [43] D. J. Tenenbaum, "Food vs. Fuel: Diversion of Crops Could Cause More Hunger," *Environ Health Perspect*, vol. 116, no. 6, Jun. 2008, doi: 10.1289/ehp.116-a254.
- [44] A. Friedl, "Bioethanol from Sugar and Starch," *Energy from Organic Materials (Biomass)*, pp. 905–924, 2019, doi: 10.1007/978-1-4939-7813-7_432.
- [45] N. Nakicenovic, "World Energy Outlook 2007: China and India Insights," 2007, Accessed: Feb. 02, 2023. [Online]. Available: https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO_2007.pdf
- [46] "Transport biofuels – Renewables 2020 – Analysis - IEA." <https://www.iea.org/reports/renewables-2020/transport-biofuels> (accessed Feb. 02, 2023).
- [47] A. A. Arpia, W. H. Chen, S. S. Lam, P. Rousset, and M. D. G. de Luna, "Sustainable biofuel and bioenergy production from biomass waste residues using microwave-assisted heating: A comprehensive review," *Chemical Engineering Journal*, vol. 403, p. 126233, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.CEJ.2020.126233.
- [48] K. A. Gray, L. Zhao, and M. Emptage, "Bioethanol," *Curr Opin Chem Biol*, vol. 10, no. 2, pp. 141–146, Apr. 2006, doi: 10.1016/J.CBPA.2006.02.035.
- [49] S. Prasad, V. Venkatramanan, S. Kumar, and K. R. Sheetal, "Biofuels: A clean technology for environment management," *Sustainable Green Technologies for Environmental Management*, pp. 219–240, Feb. 2019, doi: 10.1007/978-981-13-2772-8_11.
- [50] M. Vohra, J. Manwar, R. Manmode, S. Padgilwar, and S. Patil, "Bioethanol production: Feedstock and current technologies," *J Environ Chem Eng*, vol. 2, no. 1, pp. 573–584, Mar. 2014, doi: 10.1016/J.JECE.2013.10.013.
- [51] M. Balat, H. Balat, and C. Öz, "Progress in bioethanol processing," *Prog Energy Combust Sci*, vol. 34, no. 5, pp. 551–573, Oct. 2008, doi: 10.1016/J.PECS.2007.11.001.

- [52] J. Gao, D. Jiang, and Z. Huang, "Spray properties of alternative fuels: A comparative analysis of ethanol–gasoline blends and gasoline," *Fuel*, vol. 86, no. 10–11, pp. 1645–1650, Jul. 2007, doi: 10.1016/J.FUEL.2006.11.013.
- [53] A. Abdu Yusuf and F. L. Inambao, "BIOETHANOL PRODUCTION TECHNIQUES FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS AS ALTERNATIVE FUEL: A REVIEW," *International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET)*, vol. 10, no. 6, pp. 34–71, Jun. 2019.
- [54] M. Hoogwijk, A. Faaij, R. van den Broek, G. Berndes, D. Gielen, and W. Turkenburg, "Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy," *Biomass Bioenergy*, vol. 25, no. 2, pp. 119–133, Aug. 2003, doi: 10.1016/S0961-9534(02)00191-5.
- [55] J. Baras, S. Gacesa, and D. Pejin, "Ethanol is a strategic raw material," *Hem Ind*, vol. 56, no. 3, pp. 89–104, 2002, doi: 10.2298/HEMIND0203089B.
- [56] C. C. Geddes, I. U. Nieves, and L. O. Ingram, "Advances in ethanol production," *Curr Opin Biotechnol*, vol. 22, no. 3, pp. 312–319, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.copbio.2011.04.012.
- [57] E. Torres-Jimenez, M. S. Jerman, A. Gregorc, I. Lisec, M. P. Dorado, and B. Kegl, "Physical and chemical properties of ethanol–diesel fuel blends," *Fuel*, vol. 90, no. 2, pp. 795–802, Feb. 2011, doi: 10.1016/J.FUEL.2010.09.045.
- [58] T. v. Terzis, "Επίδραση της προσθήκης βιο-αιθανόλης και ETBE στις ιδιότητες κλασμάτων βενζίνης," Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2014.
- [59] R. DASILVA, R. CATALUNA, E. MENEZES, D. SAMIOS, and C. PIATNICKI, "Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline," *Fuel*, vol. 84, no. 7–8, pp. 951–959, May 2005, doi: 10.1016/j.fuel.2005.01.008.
- [60] J. E. Anderson *et al.*, "High octane number ethanol–gasoline blends: Quantifying the potential benefits in the United States," *Fuel*, vol. 97, pp. 585–594, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2012.03.017.
- [61] E. DEMENEZES, R. CATALUNA, D. SAMIOS, and R. SILVA, "Addition of an azeotropic ETBE/ethanol mixture in eurosuper-type gasolines," *Fuel*, vol. 85, no. 17–18, pp. 2567–2577, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.fuel.2006.04.014.
- [62] B. V. Ayodele, M. A. Alsaffar, and S. I. Mustapa, "An overview of integration opportunities for sustainable bioethanol production from first- and second-generation sugar-based feedstocks," *J Clean Prod*, vol. 245, p. 118857, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2019.118857.
- [63] G. Di, E. Santecchia, G. Santori, and F. Polonar, "Advances in the Development of Bioethanol: A Review," in *Biofuel's Engineering Process Technology*, InTech, 2011. doi: 10.5772/22510.
- [64] C. Manochio, B. R. Andrade, R. P. Rodriguez, and B. S. Moraes, "Ethanol from biomass: A comparative overview," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 80, pp. 743–755, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.RSER.2017.05.063.

- [65] H. Kobayashi and A. Fukuoka, "Synthesis and utilisation of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass," *Green Chemistry*, vol. 15, no. 7, p. 1740, 2013, doi: 10.1039/c3gc00060e.
- [66] C. L. Crago, M. Khanna, J. Barton, E. Giuliani, and W. Amaral, "Competitiveness of Brazilian sugarcane ethanol compared to US corn ethanol," *Energy Policy*, vol. 38, no. 11, pp. 7404–7415, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.enpol.2010.08.016.
- [67] S. N. Naik, V. v. Goud, P. K. Rout, and A. K. Dalai, "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, no. 2, pp. 578–597, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.rser.2009.10.003.
- [68] J. Goldemberg, "Ethanol for a Sustainable Energy Future," *Science (1979)*, vol. 315, no. 5813, pp. 808–810, Feb. 2007, doi: 10.1126/science.1137013.
- [69] S. Marques, A. D. Moreno, M. Ballesteros, and F. Girio, "Starch biomass for biofuels, biomaterials, and chemicals," *Biomass and Green Chemistry: Building a Renewable Pathway*, pp. 69–94, Nov. 2017, doi: 10.1007/978-3-319-66736-2_4/FIGURES/3.
- [70] "Industrial Biorefineries and White Biotechnology - Βιβλία Google." [https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=dxKdBAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA157&dq=H%C3%B6fer+R+\(2015\)+Sugar+and+starch-based+biorefineries.+In:+Pandey+A,+H%C3%B6fer+R,+Taherzadeh+MJ,+Nampoothiri+KM,+Larroche+C+\(eds\)+Industrial+biorefineries+and+white+biotechnology.+Elsevier,+Amsterdam,+pp+157%E2%80%93235.+ISBN:+978-0-444-63453-5&ots=dZ7sJkGL4j&sig=AiQ3y3i01IZ8peqIARXA-QjPXSA&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=dxKdBAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA157&dq=H%C3%B6fer+R+(2015)+Sugar+and+starch-based+biorefineries.+In:+Pandey+A,+H%C3%B6fer+R,+Taherzadeh+MJ,+Nampoothiri+KM,+Larroche+C+(eds)+Industrial+biorefineries+and+white+biotechnology.+Elsevier,+Amsterdam,+pp+157%E2%80%93235.+ISBN:+978-0-444-63453-5&ots=dZ7sJkGL4j&sig=AiQ3y3i01IZ8peqIARXA-QjPXSA&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false) (accessed Feb. 03, 2023).
- [71] "Economic Effects of Biofuel Production - Βιβλία Google." [https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=IOaODwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA429&dq=Saunders+J,+Izydorczyk+M,+Levin+DB+\(2011\)+Limitations+and+challenges+for+wheat-based+bioethanol+production.+In:+dos+Santos+Bernardes+MA+\(ed\)+Economic+effects+of+biofuel+production.+InTech,+Rijeka,+pp+429%E2%80%93452.+ISBN:+978-953-307-178-7&ots=9I-9UJRDNS&sig=SJPV_8S63fFXvS4pvqUaQzMEJa0&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=IOaODwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA429&dq=Saunders+J,+Izydorczyk+M,+Levin+DB+(2011)+Limitations+and+challenges+for+wheat-based+bioethanol+production.+In:+dos+Santos+Bernardes+MA+(ed)+Economic+effects+of+biofuel+production.+InTech,+Rijeka,+pp+429%E2%80%93452.+ISBN:+978-953-307-178-7&ots=9I-9UJRDNS&sig=SJPV_8S63fFXvS4pvqUaQzMEJa0&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false) (accessed Feb. 03, 2023).
- [72] H. B. Aditiya, W. T. Chong, T. M. I. Mahlia, A. H. Sebayang, M. A. Berawi, and H. Nur, "Second generation bioethanol potential from selected Malaysia's biodiversity biomasses: A review," *Waste Management*, vol. 47, pp. 46–61, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2015.07.031.
- [73] A. R. Domínguez-Bocanegra, J. A. Torres-Muñoz, and R. A. López, "Production of Bioethanol from agro-industrial wastes," *Fuel*, vol. 149, pp. 85–89, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.09.062.
- [74] C. R. Soccol *et al.*, "Bioethanol from lignocelluloses: Status and perspectives in Brazil," *Bioresour Technol*, vol. 101, no. 13, pp. 4820–4825, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.11.067.

- [75] A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett, and T. Welton, “Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids,” *Green Chemistry*, vol. 15, no. 3, p. 550, 2013, doi: 10.1039/c2gc36364j.
- [76] H. Kobayashi and A. Fukuoka, “Synthesis and utilisation of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass,” *Green Chemistry*, vol. 15, no. 7, p. 1740, 2013, doi: 10.1039/c3gc00060e.
- [77] M. J. Taherzadeh and K. Karimi, “Bioethanol review,” *Bioresources*, vol. 2, no. 3, pp. 472–499, 2007.
- [78] P. Bguin and J.-P. Aubert, “The biological degradation of cellulose,” *FEMS Microbiol Rev*, vol. 13, no. 1, pp. 25–58, Jan. 1994, doi: 10.1111/j.1574-6976.1994.tb00033.x.
- [79] P. Mäki-Arvela, I. Anugwom, P. Virtanen, R. Sjöholm, and J. P. Mikkola, “Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids—A review,” *Ind Crops Prod*, vol. 32, no. 3, pp. 175–201, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.indcrop.2010.04.005.
- [80] P. Mäki-Arvela, T. Salmi, B. Holmbom, S. Willför, and D. Yu. Murzin, “Synthesis of Sugars by Hydrolysis of Hemicelluloses- A Review,” *Chem Rev*, vol. 111, no. 9, pp. 5638–5666, Sep. 2011, doi: 10.1021/cr2000042.
- [81] P. Sukwong, I. Y. Sunwoo, M. J. Lee, C. H. Ra, G.-T. Jeong, and S.-K. Kim, “Application of the Severity Factor and HMF Removal of Red Macroalgae *Gracilaria verrucosa* to Production of Bioethanol by *Pichia stipitis* and *Kluyveromyces marxianus* with Adaptive Evolution,” *Appl Biochem Biotechnol*, vol. 187, no. 4, pp. 1312–1327, Apr. 2019, doi: 10.1007/s12010-018-2888-y.
- [82] E. Palmqvist and B. Hahn-Hägerdal, “Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition,” *Bioresour Technol*, vol. 74, no. 1, pp. 25–33, Aug. 2000, doi: 10.1016/S0960-8524(99)00161-3.
- [83] J. M. Rosas, R. Berenguer, M. J. Valero-Romero, J. RodrĂguez-Mirasol, and T. Cordero, “Preparation of Different Carbon Materials by Thermochemical Conversion of Lignin,” *Front Mater*, vol. 1, Dec. 2014, doi: 10.3389/fmats.2014.00029.
- [84] Y. Lin and S. Tanaka, “Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects,” *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 69, no. 6, pp. 627–642, Feb. 2006, doi: 10.1007/s00253-005-0229-x.
- [85] N. Mosier *et al.*, “Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass,” *Bioresour Technol*, vol. 96, no. 6, pp. 673–686, Apr. 2005, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2004.06.025.
- [86] D. J. Hayes, “An examination of biorefining processes, catalysts and challenges,” *Catal Today*, vol. 145, no. 1–2, pp. 138–151, Jul. 2009, doi: 10.1016/J.CATTOD.2008.04.017.
- [87] P. Alvira, E. Tomás-Pejó, M. Ballesteros, and M. J. Negro, “Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review,” *Bioresour Technol*, vol. 101, no. 13, pp. 4851–4861, Jul. 2010, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2009.11.093.

- [88] M. Galbe and G. Zacchi, "Pretreatment of Lignocellulosic Materials for Efficient Bioethanol Production," in *Biofuels*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 41–65. doi: 10.1007/10_2007_070.
- [89] R. Eklund, M. Galbe, and G. Zacchi, "The influence of SO₂ and H₂SO₄ impregnation of willow prior to steam pretreatment," *Bioresour Technol*, vol. 52, no. 3, pp. 225–229, Jan. 1995, doi: 10.1016/0960-8524(95)00042-D.
- [90] "Virtual ChemBook." <http://chemistry.elmhurst.edu/vchembook/index.html> (accessed Feb. 05, 2023).
- [91] E. Uçkun Kiran, A. P. Trzcinski, W. J. Ng, and Y. Liu, "Bioconversion of food waste to energy: A review," *Fuel*, vol. 134, pp. 389–399, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.FUEL.2014.05.074.
- [92] M. Vohra, J. Manwar, R. Manmode, S. Padgilwar, and S. Patil, "Bioethanol production: Feedstock and current technologies," *J Environ Chem Eng*, vol. 2, no. 1, pp. 573–584, Mar. 2014, doi: 10.1016/J.JECE.2013.10.013.
- [93] S. Haghghi Mood *et al.*, "Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, pp. 77–93, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.RSER.2013.06.033.
- [94] N. Sarkar, S. K. Ghosh, S. Bannerjee, and K. Aikat, "Bioethanol production from agricultural wastes: An overview," *Renew Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 19–27, Jan. 2012, doi: 10.1016/J.RENENE.2011.06.045.
- [95] G. H. Robertson, D. W. S. Wong, C. C. Lee, K. Wagschal, M. R. Smith, and W. J. Orts, "Native or Raw Starch Digestion: A Key Step in Energy Efficient Biorefining of Grain," *J Agric Food Chem*, vol. 54, no. 2, pp. 353–365, Jan. 2006, doi: 10.1021/jf051883m.
- [96] A. I. Vavouraki, E. M. Angelis, and M. Kornaros, "Optimization of thermochemical hydrolysis of kitchen wastes," *Waste Management*, vol. 33, no. 3, pp. 740–745, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.WASMAN.2012.07.012.
- [97] J. R. Almeida, T. Modig, A. Petersson, B. Hähn-Hägerdal, G. Lidén, and M. F. Gorwa-Grauslund, "Increased tolerance and conversion of inhibitors in lignocellulosic hydrolysates by *Saccharomyces cerevisiae*," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 82, no. 4, pp. 340–349, Apr. 2007, doi: 10.1002/jctb.1676.
- [98] A. S. Meyer, L. Rosgaard, and H. R. Sørensen, "The minimal enzyme cocktail concept for biomass processing," *J Cereal Sci*, vol. 50, no. 3, pp. 337–344, Nov. 2009, doi: 10.1016/J.JCS.2009.01.010.
- [99] L. R. Lynd, P. J. Weimer, W. H. van Zyl, and I. S. Pretorius, "Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology," *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, vol. 66, no. 3, pp. 506–577, Sep. 2002, doi: 10.1128/MMBR.66.3.506-577.2002.
- [100] J. Ruane, A. Sonnino, and A. Agostini, "Bioenergy and the potential contribution of agricultural biotechnologies in developing countries," *Biomass Bioenergy*, vol. 34, no. 10, pp. 1427–1439, Oct. 2010, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2010.04.011.

- [101] R. Sims, M. Taylor, J. Saddler, and W. Mabee, "From 1st-to 2nd-Generation BioFuel technologies: An overview of current industry and RD&D activities", Accessed: Feb. 04, 2023. [Online]. Available: www.ieabioenergy.com
- [102] H. Singh, S. Tomar, K. A. Qureshi, M. Jaremko, and P. K. Rai, "Recent Advances in Biomass Pretreatment Technologies for Biohydrogen Production," *Energies (Basel)*, vol. 15, no. 3, p. 999, Jan. 2022, doi: 10.3390/en15030999.
- [103] M. P. Garver and S. Liu, "Development of Thermochemical and Biochemical Technologies for Biorefineries," *Bioenergy Research: Advances and Applications*, pp. 457–488, 2014, doi: 10.1016/B978-0-444-59561-4.00027-9.
- [104] B. Hahn-Hägerdal, K. Karhumaa, C. Fonseca, I. Spencer-Martins, and M. F. Gorwa-Grauslund, "Towards industrial pentose-fermenting yeast strains," *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 74, no. 5, pp. 937–953, Apr. 2007, doi: 10.1007/s00253-006-0827-2.
- [105] "Handbook of Alternative Fuel Technologies, Second Edition - Βιβλία Google." https://books.google.gr/books?hl=el&lr=&id=1dXhAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&ots=JypnH_32b_&sig=Uh13EVMhai0hHNVEqmOK7-iCbSw&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (accessed Feb. 04, 2023).
- [106] P. S. Nigam and A. Singh, "Production of liquid biofuels from renewable resources," *Prog Energy Combust Sci*, vol. 37, no. 1, pp. 52–68, Feb. 2011, doi: 10.1016/J.PECS.2010.01.003.
- [107] M. Balat and H. Balat, "Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel," *Appl Energy*, vol. 86, no. 11, pp. 2273–2282, Nov. 2009, doi: 10.1016/J.APENERGY.2009.03.015.
- [108] H. Ma, Q. Wang, W. Zhang, W. Xu, and D. Zou, "Optimization of the Medium and Process Parameters for Ethanol Production from Kitchen Garbage by *Zymomonas Mobilis*," *Int J Green Energy*, vol. 5, no. 6, pp. 480–490, Dec. 2008, doi: 10.1080/15435070802498176.
- [109] G. Ourisson and M. Rohmer, "Hopanoids. 2. Biohopanoids: A Novel Class of Bacterial Lipids," *Acc. Chem. Res*, vol. 25, pp. 403–408, 1992, Accessed: Feb. 04, 2023. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [110] H. Ma, J. Yang, Y. Jia, Q. Wang, Y. Tashiro, and K. Sonomoto, "Stillage reflux in food waste ethanol fermentation and its by-product accumulation," *Bioresour Technol*, vol. 209, pp. 254–258, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2016.02.127.
- [111] C. K. Nitsos, K. A. Matis, and K. S. Triantafyllidis, "Optimization of Hydrothermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass in the Bioethanol Production Process," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 1, pp. 110–122, Jan. 2013, doi: 10.1002/cssc.201200546.
- [112] J. S. Kim, Y. Y. Lee, and T. H. Kim, "A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass," *Bioresour Technol*, vol. 199, pp. 42–48, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2015.08.085.

- [113] D. Knappert, H. Grethlein, and A. Converse, "Partial acid hydrolysis of cellulosic materials as a pretreatment for enzymatic hydrolysis," *Biotechnol Bioeng*, vol. 22, no. 7, pp. 1449–1463, Jul. 1980, doi: 10.1002/bit.260220711.
- [114] Q. Sun *et al.*, "Ultrastructural change in lignocellulosic biomass during hydrothermal pretreatment," *Bioresour Technol*, vol. 341, p. 125807, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125807.
- [115] I. ben Atitallah *et al.*, "On the evaluation of different saccharification schemes for enhanced bioethanol production from potato peels waste via a newly isolated yeast strain of *Wickerhamomyces anomalus*," *Bioresour Technol*, vol. 289, p. 121614, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121614.
- [116] I. ben Taher, P. Fickers, S. Chniti, and M. Hassouna, "Optimization of enzymatic hydrolysis and fermentation conditions for improved bioethanol production from potato peel residues," *Biotechnol Prog*, vol. 33, no. 2, pp. 397–406, Mar. 2017, doi: 10.1002/btpr.2427.
- [117] G. Izmirliglu and A. Demirci, "Ethanol production in biofilm reactors from potato waste hydrolysate and optimization of growth parameters for *Saccharomyces cerevisiae*," *Fuel*, vol. 181, pp. 643–651, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.05.047.
- [118] M. Hashem and S. M. I. Darwish, "Production of bioethanol and associated by-products from potato starch residue stream by *Saccharomyces cerevisiae*," *Biomass Bioenergy*, vol. 34, no. 7, pp. 953–959, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.biombioe.2010.02.003.